

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

Zveřejněná podle §31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2013-858

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.:

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **07.11.2013**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **02.09.2015**
(Věstník č. 35/2015)

C06B 35/00 (2006.01)
C06B 41/00 (2006.01)
C06C 7/00 (2006.01)
C07C 243/00 (2006.01)
C07C 241/00 (2006.01)
C07C 205/00 (2006.01)

(71) Přihlašovatel:
Sellier & Bellot, Vlašim, CZ

(72) Původce:
Ing. Jiří Nesveda, Vlašim, CZ

(54) Název přihlášky vynálezu:
Energetické materiály na bázi bismutu

(57) Anotace:
Energetická sloučenina se sníženou toxicitou na bázi bismutité soli, která má vlastnosti iniciálních výbušnin, získaná reakcí rozpustných solí bismutu s rozpustnými solemi anorganických a organických energetických sloučenin, přičemž rozpustná sůl bismutu je na bázi chloristanu bismutu. Dále je popsán způsob její přípravy a použití.

-PV 2015-858-

- 1 -

Energetické materiály na bázi bismutu

Oblast techniky

Vynález se týká energetických sloučenin na bázi bismutu, způsobu jejich přípravy a použití.

Dosavadní stav techniky

V posledních letech stále sílí tlak na výrobce, zabývající se výrobou a zpracováním tzv. „energetických materiálů“, míněno výbušnin a pyrotechnických směsí, nevyjímaje výrobce munice na úplné odstranění veškerých toxických materiálů a to hlavně sloučenin na bázi toxických kovů - viz. dále. Právě kationty těchto, většinou ušlechtilých kovů, vázané v organických i anorganických molekulách jsou naprosto nenahraditelné, protože vytvářejí sloučeniny, které plní již přes 100 let funkci vynikajících primárních výbušnin - třaskavin, které jsou hlavní složkou zážehových systémů zápalek pro munici všech ráží, pilulí elektrických palníků i různých typů detonátorů.

Pozornost výrobců munice se soustřeďuje především na náhradu olovnatých solí polynitrofenolů, jako je trinitroresorcinát olovnatý, který je základní třaskavinou a případně dalších sloučenin, jako je dinitro o-kresolát olovnatý do elektrických palníků. V minulosti se používal, dnes již historický, pikrát a dinitroresorcinát olova jako pomocná třaskavina. Tyto sloučeniny zhruba od počátku minulého století postupně nahrazovaly dnes již legendární fulminát rtuťnatý, který je sice mimořádně toxickou, ale rovněž nenahraditelnou sloučeninou, vyznačující se extrémně vysokou T plamene a tím mimořádně vysokou zážehovou schopností.

Nezastupitelnost solí těžkých, ušlechtlejších kovů, jako je právě olovo, s aromatickými polynitrosloučeninami nebo i s dalšími energetickými sloučeninami, majícími vlastnosti kyselin, jako jsou např. dusíkaté heterocyklické sloučeniny - tetrazoly apod. spočívá v uvolnění obrovského tepla, vznikajícího při kondenzaci par těchto relativně nízkovroucích kovů. Toto teplo je následně skokově předáno například prachové náplni a tím je dosaženo maximální efektivity transferu tepla a dosažení potřebné zážehové ~~teploty~~ T. Tyto třaskaviny, smíšené s dalšími složkami, jako je vhodný pyrotechnický systém, zajišťující hlavně prodloužení zážehového impulzu a vytvoření dostatečného množství kondenzovaných produktů o co nejvyšší tepelné kapacitě, ještě přenos tepla zefektivní. Výše jmenované třaskaviny však nejsou schopny samostatné funkce v zápalce - nemají dostatečnou citlivost

07.11.11

k „nápichu“, což je kombinace tření a nárazu, přičemž tření zde výrazně převažuje a některé z nich vykazují příliš vysokou brizanci. Pak je nutno použít dalších tzv. pomocných složek - tzv. senzibilizátorů nebo frikcionátorů, což mohou být v zásadě 2 druhy materiálů: aktivní a inertní. Jako aktivních senzibilizátorů lze použít jiných třaskavin, majících podstatně nižší bod vzbuchu než má základní třaskavina. Třením krystalů základní třaskaviny během nápichu kovadlinkou nebo nápichovou jehlou se uvolní jisté množství tepla, které v závislosti na intenzitě odvodu tepla vyvolá lokální zvýšení T . Pokud je její hodnota nižší, než bod vzbuchu základní třaskaviny, k iniciaci nedojde. V přítomnosti několika procent aktivního senzibilizátoru o nižším bodu vzbuchu se tento iniciuje a uvolněné reakční teplo zažehne hlavní třaskavinu. Takto funguje již 100 let osvědčený systém TNRO - Tetrazen. Vzhledem k tomu, že tetrazen, podobně jako řada jiných třaskavin bez obsahu kovu, je měkký, nesmí jeho množství přesáhnout jistou limitní hodnotu - řádově několik procent, jinak se třením neuvolní dostatečné teplo. Pokud by jako hlavní třaskaviny bylo použito sloučeniny, podobné tetrazenu, přichází ke slovu druhý, výše jmenovaný princip - použití inertního materiálu, jehož zrna budou rovnoměrně rozptýlena v třaskavině a budou fungovat jako akumulátory tepelné energie, která se zkoncentruje na jejich povrchu a vyvolá opět lokální zvýšení T . Principiálně to tedy musí být vysokotavitelné sloučeniny s b.t. výrazně přesahujícím body vzbuchu známých třaskavin - tzn. min 550 °C a hlavně tepelně a teplotně nevodivé. Tyto vlastnosti jsou mimořádně důležité, protože zde probíhají teplotně nestacionární děje a je nutno kompenzovat odvod tepla okolím. Zde je ovšem důležité nejen množství, ale i velikost částic - na tom záleží, bude-li materiál fungovat jako skutečný senzibilizátor nebo bude-li pouze neúčinným balastem, který navíc nežádoucím způsobem ochlazuje směs. Dlouholetá praxe a výzkumy, prováděné za účelem nalezení optimálního frikcionátoru ukázaly, že optimálními materiály jsou mletá skla - obecně materiály ve „skelném“ stavu a některé vysokotavitelné sulfidy, jako např. sulfid antimonitý, používaný již téměř 200 let, jak ve směsích s fulminátem rtuti, tak ve směsích založených na TNRO, kde plní funkci jak paliva, tak frikcionátoru. Z hlediska ekologického je ovšem nevyhovující. Použití mletých skel je rovněž problematické - je rozdíl mezi materiálem, vzniklým tříštěním skelného odpadu ze sklářských podniků, který používá mnoho muničních podniků a mezi materiálem, mletým například kulovými mlýny, který se vyznačuje sice rovnoměrnější strukturou, ale také nižší senzibilizační schopností - vlivem zaoblení rohů a hran, na kterých se koncentruje energie. Při použití „tříštěného“ odpadu však vzniká technologický problém - získat dostatečné množství potřebné frakce z celkového množství odpadního materiálu. Tento druh skla však

může navíc vyvolávat nežádoucí ojedinělé aktivace např. při pádových zkouškách zápalek z dolních mezí.

Z výše uvedeného vyplývá, jaké by měly být optimální vlastnosti hlavní, nosné třaskaviny, použitelné do zápalek munice z hlediska optimální funkce: maximální citlivost k nápichu, nejlépe i bez použití frikcionátorů, minimální brizance, vysoký obsah kondenzovaných produktů ve zplodinách a vysoká účinnost mechanismu transferu tepla z produktů na hnací náplň. Dnes však existují ještě další hlediska: 1. stabilitní - požadující vysokou termickou stabilitu, která je dána teplotou termického rozkladu a chemickou stabilitu - materiál nesmí reagovat se vzdušnou vlhkostí, atmosférickými plyny a ostatními materiály, používanými v muniční výrobě a nesmí podléhat změnám působením denního světla - tzn. nesmí obsahovat sloučeniny Ag. 2. ekologické - materiál nesmí obsahovat toxické kovy jako - Pb, Hg, Sb, Ba , dále nesmí obsahovat chloristany, které byly shledány rovněž jako toxické.

Základem musí být organická nebo anorganická sloučenina, obsahující v molekule některé funkční skupiny, které jsou v souladu s dnešním moderním pojetím výbušnosti definovány jako tzv. explofory - „nositelé výbušnosti“. Je to většinou kombinace dvou nebo více elektronegativních prvků, jejichž vazby jsou méně pevné, tzn. mají nízkou vazebnou energii a tyto skupiny pak vnášejí do celé molekuly jistou míru nestability, kterou nazýváme výbušností. Takové sloučeniny pak mají schopnost exotermického rozkladu, při kterém se uvolňuje Gibbsova volná energie a vznikají produkty stabilnější, tzn. mající pevnější vazby. Tento základní princip, odvozený z principů termodynamiky a reakční kinetiky platí jak pro sloučeniny, tak pro výbušné směsi.

Výše zmíněné funkční skupiny, jako je např. nitroskupina - NO_2 , nitrososkupina - NO , hydrazinoskupina - NHNH_2 , hydroxylaminoskupina - NHOH , nitraminoskupina - NHNO_2 , hydrazoskupina - HN-NH- , azoskupina - N=N- , azidoskupina - N_3 , diazoskupina - N_2^+ , furoxanová skupina aj., jsou obecně známé a v kombinaci jak s alifatickými, tak s cyklickými - aromatickými i heterocyklickými sloučeninami; vytvářejí stovky výbušných sloučenin, dnes souhrnně nazývaných „energetické materiály“. Většina z těchto sloučenin byla objevena a popsána před zhruba 100 lety, ale největšího uplatnění se dočkaly ty, mající vlastnosti kyselin a tudíž schopnost tvorby solí, a to jak s anorganickými tak i organickými zásadami, tak především s některými ušlechtilými, ale většinou toxickými, kovy. Dnes již historický fulminát rtuti a pak hlavně olovnaté sole aromatických polynitrofenolů, který se objevily na počátku 20tých let a azidy, jsou nejúspěšnější třaskaviny, které kdy byly, a to hlavně do zápalek, použity.

Od počátku minulého století byly pochopitelně snahy, nahradit tyto toxické sloučeniny sloučeninami méně toxickými, tzn. bez obsahu toxických kovů - hlavně rtuti a olova, případně i barya. Např. tetrazen, objevený v r. 1910, je čistě organickou sloučeninou, jehož vlastnosti jej ale předurčují pouze do role aktivního senzibilizátoru jiných třaskavin - např. trinitroresorcinátu olova. Sám má příliš komplikovanou molekulu, takže výbušný rozklad je relativně složitý a dlouhý a tím i výbuchová T je velmi nízká, podobně jako u ostatních výbušin, obsahujících v molekule guanyl. Když připočteme termickou nestabilitu a extrémní náchylnost k přelísování, nemůže tato třaskavina nikdy plnohodnotně nahradit TNRO a nemůže ani splnit výše uvedené požadavky. Podobně dinitrodiazofenol - Dinol, DNDP, který byl objeven již 1858 a používán výhradně v barvářském průmyslu, než byly po dalších, zhruba 100 letech objeveny jeho výbušninářské vlastnosti a byl používán nejprve k plnění rozbušek v USA a poč. 80tých let se stal hlavní tzv. „ekologickou“ třaskavinou ve slavné německé zápalkové složi Sintox. Hlavním problémem z hlediska funkce je přílišná brizance a malý obsah kondenzovaných produktů ve zplodinách. Z hlediska ekologie pak nepříjemné fyziologické vlastnosti, projevující se při manipulaci - dráždí pokožku a sliznice. Vlivem silně záporné kyslíkové bilance nedochází v zápalkách k jeho dokonalému výbušnému rozkladu a uvolňují se toxické fragmenty aromatického polynitrosystému. Z hlediska stabilitního je v případě dinolu rovněž poukazováno na nestabilitu, která se projevuje intenzivními barevnými změnami působením denního světla, což je typické pro všechny diazosloučeniny. Další třaskavina, rovněž objevena počátkem minulého století - dinitrobenzofuroxan, sice nemá problémy s chemickou ani termickou nestabilitou, ale jeho velmi komplikovaná výroba, vycházející navíc z vysoce toxických sloučenin, jako trinitrochlorbenzen, silně zatěžuje životní prostředí, nemluvě o extrémní citlivosti na statickou elektřinu.

Koncem 19. století byly rovněž objeveny heterocyklické dusíkaté sloučeniny, z nichž nejznámější jsou pětičlenné heterocykly s jedním uhlíkem a dvěma substituovatelnými vodíky - tetrazoly. Jejich chemické, fyzikální a výbušninářské vlastnosti se mění v širokém rozsahu hlavně podle funkční skupiny (viz výše), která substituuje vodík, vázaný uhlíkem - tzn. v poloze 5. Vzniká tak nesmírně různorodá skupina sloučenin od nevýbušných, majících široké uplatnění v chemickém i farmaceutickém průmyslu (alkyl a aryl, thio a kyanoderiváty) přes energetické sloučeniny (amino, hydrazino deriváty nebo bistetrazol, který je spojením dvou tetrazolových cyklů), přes typické třaskaviny (halogen, nitroderiváty, nitraminoderiváty, diazoaminotetrazol a azotetrazol, který je spojením dvou tetrazolových cyklů azoskupinou) až po extrémně výbušný azidotetrazol a diazotetrazol, považovaný za jednu z nejnestabilnějších a nejnebezpečnějších známých sloučenin, protože má schopnost samovolně vybuchovat už

ve velmi zředěných, vodných roztocích! Právě kvůli těmto několika sloučeninám byla celá tato rozsáhlá skupina látek mylně označována za nebezpečné třaskaviny a přitom 90% z nich našlo použití v mnoha dalších oborech. Jelikož tetrazoly mají kyselou povahu a v závislosti na substituentu jsou tedy slabšími nebo silnějšími kyselinami, jsou schopny tvořit sole anorganických i organických zásad, i sole kovů. Právě tyto sole a to hlavně sole ušlechtilých a těžších kovů, vyvolávají zájem třaskavinářů již asi 100 let. Sole olova, barya, stříbra, rtuti a mědi jsou předmětem desítek patentů, hlavně v období od 20tých do 50tých let minulého století. Přes tento mimořádný zájem, bylo zaznamenáno jen málo případů praktického použití těchto solí. V minulém století v Německu byla zavedena do výroby zásaditá olovnatá sůl 5,5'-azotetrazolu a kolem 80tých let byla v USA zavedena rtuťná sůl 5-nitrotetrazolu, výhradně do rozbušek, jako mnohem chemicky stálejší, nikoliv však ekologická náhrada azidu olovnatého.

Použitelnost solí anorganických i organických zásad závisí na jejich stabilitě, která je přímo úměrná stabilitě zásady. Sole slabých zásad jako je amoniak, hydrazin nebo hydroxylamin jsou méně stabilní, zatím co sole s guanidinem a jeho deriváty (amino, diamino a triamino guanidiny) jsou vysoce stabilní a dnes prožívají své vrcholné období. Za posledních 20 let byly podány desítky patentů na použití těchto sloučenin do propulzních systémů - raket, plynových generátorů a moderních, neazidových náplní airbagů. Tyto sloučeniny nemají ale vlastnosti třaskavin.

Existují i kondenzační produkty některých tetrazolů s aromatickými polynitrosloučeninami, které byly poprvé patentovány v Německu v r. 1957. Připravují se reakcí alkalických solí tetrazolů s chlorderiváty organických polynitrosloučenin nebo s tetranitroanilinem. Například sodná sůl 5-nitrotetrazolu nebo disodná sůl 5,5'-bistetrazolu reaguje s pikrylchloridem nebo styfnyldichloridem za vzniku pikryl-nitrotetrazolu nebo styfnyl-bis-nitrotetrazolu nebo dipikryl-bis-tetrazolu. Podobné sloučeniny vyrábí dnes německá firma Dynitec. Mají vlastnosti třaskavin ale používají se pouze pro speciální účely.

Další skupinou sloučenin jsou sloučeniny, kde tetrazoly plní funkci slabší nebo silnější zásady a mohou tedy vytvářet sole s jinými výbušnými sloučeninami, majícími vlastnosti kyselin - polynitrofenoly, kyselinou azidovodíkovou, chloristou a dinitramidem. Výzkumem těchto sloučenin se zabývají němečtí vědci. Je možno vycházet např. z 5-aminotetrazolu, jehož acidita se sníží methylací na 2-methyl nebo dále na 2,4-dimethyl derivát. První je slabou zásadou, schopen tvořit sole pouze se silnými kyselinami, druhý je silnější zásadou, schopnou tvořit sole i se slabšími kyselinami za tvorby příslušných azidů a dinitramidů. Podle očekávání mají vlastnosti třaskavin pouze chloristany, které jsou však dnes považovány za

toxické, nemluvě o korozivních produktech termického rozkladu a sole dinitramidu, který byl objeven v 70tých letech v Rusku, ovšem dodnes nebyla vyřešena jeho dostatečně levná průmyslová výroba. Byly objeveny i další tetrazolové deriváty - např. bis- tetrazolyl amin - BTA, který je energetickou sloučeninou, nikoliv však třaskavinou.

Existuje ještě skupina komplexních a podvojných výbušných solí. Takovými, dnes již historickými sloučeninami, objevenými švédským chemikem E. Stabbou v 60tých letech a nazvanými -stabanáty, jsou podvojně kovové sole 5- nitraminotetrazolu a 5,5' - diazoaminotetrazolu s kyselinou styfnovou. Bohužel se jedná pouze o sole olova. Dalšími sloučeninami, kde tetrazoly tvoří komplexní sole s některými anionty anorganických kyselin (chloristou, dusičnou, azidovodíkovou) a s některými kovovými kationty, jsou rovněž již historické sloučeniny, označené jako CP (pentaamin 5-kyano-2H- tetrazolato- N₂ kobalt (III) chloristan nebo obdobný BNCP (tetraamin-cis-bis-5- Nitro- 2H- tetrazolato - N₂ - kobalt (III) - chloristan.

V moderních patentech, např. DE 102010036950 A1 z posledních let jsou uváděny obdobné komplexní sloučeniny, ale bez obsahu nežádoucích chloristanů, kde centrální atom je tvořen některým z přechodných prvků s výhodou Co, který tvoří komplexní kationty jako například kladně dvojmocný pentaamino kobalt azid, nebo kladně jednomocný tetraamino kobalt diazid, nebo obdobné ionty pentaamino kobalt nitrát nebo tetraamino kobalt dinitrát, které tvoří sole s aniony výbušných tetrazolových derivátů jako je 5-nitrotetrazol, 5- nitraminotetrazol, 5,5'-azotetrazol a případně 5,5'-diazoaminotetrazol. Jako příklad výsledných produktů můžeme uvést - pentaamin (azido) kobalt (III) azotetrazolát, Pentaamin (azido) kobalt (III) nitrotetrazolát a pentaamin (azido) kobalt (III) nitraminotetrazolát. Tyto sloučeniny však obsahují kobalt, který obdobně jako nikl je dnes dle moderních kritérií rovněž zařazen do toxických prvků. Tyto sloučeniny mají velmi nízkou citlivost ke tření, takže se z tohoto hlediska podobají spíše trhavinám a do zápalek by bylo jejich použití spojeno s velkými obtížemi - nutnost extrémní senzibilizace. Autoři v rámci patentu také uvádějí prosté kovové sole základních výbušných tetrazolů (5 - nitrotetrazolu, 5 - nitraminotetrazolu, 5,5'-diazoaminotetrazolu a 5,5' - azotetrazolu) a to sole Fe, Cu a Na. Sole Fe a Na se vyznačují opět velmi nízkou citlivostí ke tření, nemluvě o proměnném obsahu krystalových vod (hlavně u solí Na) a naopak sole Cu (hlavně 5 - nitrotetrazolu a 5,5' - azotetrazolu) jsou manipulačně nebezpečnými a brizantními třaskavinami. Ani tyto sloučeniny nelze do zápalek doporučit. Autoři zde uvádějí i směsi založené např. na styfnátu měďnatém, který je tetrahydrátem a výbušným se stává až po odvodnění a dokonce směsi, založené na samotné kyselině styfnové, která pochopitelně není třaskavinou. Slože, založené

na těchto sloučeninách musí pak dle autorů obsahovat extrémně vysoké množství senzibilizátoru - až 47 % mletého skla !

Podobně další patent WO 2007/071650 navrhuje jako „novou“ třaskavinu podvojnou draselno-vápenatou sůl kyseliny styfnové. Podobné sloučeniny jsou známy a jsou popsány v monografii Bubnov, Suchov - Inicirující vzrývající věšce. U této „nové“ sole je uváděn mimořádně vysoký bod vzbuchu 350 - 400 °C a autoři navrhuji tuto sloučeninu hlavně do neazidových a termostabilních složí do airbagů. Její použití do zápalek by bylo vzhledem k již zmíněnému extrémně vysokému b.v. a nízké citlivosti ke tření rovněž nanejvýše problematické.

Jako nejperspektivnější se zatím jeví komplexní sloučeniny, kde funkci centrálního atomu plní atom dvojmocného železa nebo mědi, funkci ligandu plní 5-nitrotetrazolátový anion v množství od 3 do 6 iontů. V případě, že jsou na centrální anion navázány méně než 6 nitrotetrazolátových aniontů, zbylé jsou nahrazeny molekulami vody. Tyto objemné komplexní sloučeniny vytvářejí sole s anorganickými (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a NH_4^+), nebo organickými kationy (hydrazonium, nitrozokyanaminium, 3,3 - dinitroazetidinium, 5-amino-1-nitro-1,2,3,4-tetrazolium, 1,5-diamino-4-nitro-1,2,3,4-tetrazolium, 1,2,5-triamino-1,2,3-triazolium, 3,6 - bis-guanidinium-1,2,4,5-tetrazin, 3,6 - bis-nitroguanidinium-tetrazin a 3,6 - bis-hydrazinium-tetrazin a další). Jako příklad lze uvést diamonium diaquatetrakis-(5-nitrotetrazolát-N2) kuprát nebo ferát. Tyto sloučeniny, podobně jako všechny ostatní komplexní sloučeniny mají složitou a velmi objemnou molekulu s vysokým obsahem organicky vázaného dusíku, který spolu s vyrovnanou kyslíkovou bilancí nepochybně zajistí vysoký výkon a to hlavně z hlediska velkého množství plynných produktů. U takto objemných a složitých molekul lze předpokládat, z hlediska reakční kinetiky, velmi komplikovaný termický rozklad, což se zpravidla projevuje snížením teploty plamene. Tyto sloučeniny navíc nedisponují výše popsaným mechanismem přenosu tepla, který se uplatňuje při fázových změnách par nízkotopících kovů. Jejich komerční použití do zápalek střeliva zatím není známo a autoři doporučují tyto sloučeniny výhradně do detonátorů. Uvedené sloučeniny byly patentovány národní laboratoří v Los Alamos (LANL) v roce 2006 pod číslem US2007/011751.

Z výše uvedené úvodní rozvahy vyplývá, že za posledních zhruba 50 let nedošlo v oboru třaskavin a to speciálně třaskavin do zápalkových složí munice, k žádným významnějším objevům. To se dnes projevuje nedostatkem vhodných sloučenin, které by byly schopny plnit úlohu tzv. zelených třaskavin, splňujících náročné podmínky na ochranu životního prostředí.

Podstata vynálezu

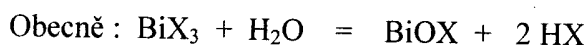
Vynález se týká výroby a použití nových energetických sloučenin se sníženou toxicitou na bázi bismutitých solí, které budou schopny co nejlépe nahradit takové třaskaviny, jako je např. tricinát olovnatý, jehož vlastnosti jsou pro daný účel optimální a je odborníky považován za v podstatě nenahraditelnou třaskavinu. Jak bylo výše uvedeno, tato „nenahraditelnost“ je způsobena hlavně přítomností těžkého, ušlechtlejšího kovu, který je jednak vázán slabými a lehko rozštěpitelnými vazbami a poskytuje rovněž vysoce účinný mechanismus transferu tepla.

Periodická soustava prvků nabízí bohužel velmi omezený výběr, přesto však existuje kov, který ač je jedním z nejtěžších známých prvků, jeho toxicita je považována dle moderních kritérií za jednu z nejnižších v porovnání s řadou ostatních kovů, používaných v muniční výrobě. Jedná se bismut (Bi), náležející do skupiny 5.A periodické soustavy, který je ve stejné podskupině s nesrovnatelně toxičtějším arsenem a antimonem. Z hlediska některých fyzikálních vlastností - jako b.t. a b.v. a hustoty se podobá olovu, z hlediska chování v roztaveném stavu, kdy má vyšší hustotu než tuhý, se podobá spíše arsenu, antimonu a nebo tuhému skupenství vody, což ho předurčuje pro použití do speciálních slitin, které dokonale vyplňují formu, jako je liteřina, dále do speciálních nízkotavitelných eutektických slitin s použitím do tepelných pojistek a speciálních pájek. V posledních několika desítkách let proniknul Bi i do muniční výroby, kde ve speciálních slitinách plní funkci náhrady olovených broků a jader střel. Jeho oxidy a oxinitráty, proměnného složení, se stále častěji používají v moderních, netoxických pyrotechnických složích jako oxidovadla a některé nevýbušné sole Bi se uplatňují v moderních propelentech jako balistické modifikátory. Z dalších technických použití lze jmenovat - materiál pro termočlánky, nosiče pro U - 235 a 233 pro jaderné reaktory, polovodiče na bázi teluridů Bi, směsné oxidy BiSrCaCu jako superkonduktivní materiály. Zvláště v 90tých letech se zintenzivnil výzkum s cílem maximálního využití Bi, jako netoxické náhrady olova. Bi v podobě vanadátu byl navržen do netoxických pigmentů, dále do mazadel, jako katalyzátor při výrobě akrylových vláken aj. Nemalé použití má rovněž v medicíně a to jak do historických, tak i v moderních farmaceutických i kosmetických přípravcích. K těmto účelům se používají výhradně tzv. oxidosole (zásadité sole nebo subsole) Bi. Jsou to ve vodě nerozpustné sloučeniny, mající vnitřní i vnější použití (subnitrát, subkarbonát, subcitrát, subgalát a subsalicylát) a používají se jako antidiarhoea, pro léčbu

gastro-intestinálních chorob, léčbu vnitřních i vnějších infekcí, peptidického vředu a kožních nemocí.

Právě tím se liší Bi od ostatních těžkých kovů - svojí extrémní náchylností k hydrolýze a to jak ve vodných roztocích, tak v roztocích některých polárních rozpouštědel. Hydrolýza probíhá kvantitativně za vyloučení zásaditých produktů, zvaných oxidosole (subsole, případně zásadité sole). Rozpustnost těchto solí je tak nízká, že řada z nich je používána ke gravimetrickému stanovení Bi. Bi tvoří některé nejméně rozpustné známé sloučeniny vůbec, např. Bi_2S_3 - pS (záporný logaritmus součinu rozpustnosti) = 97 !

Hydrolýza ve vodných roztocích probíhá dle schématu:



kde - X = aniont anorganické kyseliny (např. NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- nebo zbytek organické kyseliny).

Z jednoho molu „normální“ bismutité sole vznikne 1 mol oxidosole (zásadité sole) a 2 molů odpovídající kyseliny. Ve většině případů nestačí uvolněná kyselina roztok dostatečně okyselit, aby se ionty Bi udržely v rozpuštěném stavu a Bi se vyloučí v podobě své zásadité sole (oxidosole), čímž je pochopitelně pro další srážení (např. nějaké výbušné sole) nepoužitelný. Roztok dostatečné koncentrace, vhodný pro praktické použití, by se musel silně okyselit, ale v takto kyselých roztocích se řada sloučenin již nesráží nebo se rozkládají. Kromě toho, zředěním takových roztoků roztokem srážedla, které navíc snižuje koncentraci aniontu kyseliny tím, že jej váže na kationt kovu, tvořícího příslušnou sůl srážené sloučeniny, se znovu zvyšuje pravděpodobnost vyloučení nežádoucích produktů hydrolýzy. To může být hlavní příčinou toho, proč se zatím nepodařilo připravit žádnou výbušnou sůl Bi - produkt se v silně kyselém prostředí vůbec nevysrážel nebo se vysrážel v méně kyselém prostředí, ale byl znečištěn hydrolyzáty nedefinovatelného nebo proměnného složení nebo se tyto sloučeniny vyloučily přednostně, v závislosti na součinu rozpustnosti.

Jak ukazuje následující tabulka, Bi navíc vytváří ve vodných roztocích v závislosti na pH celou řadu akvo - oxo - hydroxokomplexů. Jelikož molekula vody je bez náboje, lehce odvodíme i složení bezvodého komplexu, jehož existenci pak můžeme předpokládat i v bezvodém precipitátu - ovšem za předpokladu, že nedojde k výše uvedeným, nežádoucím jevům.

- 1/ Kladně trojmocný hexaakvokomplex $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_6$ nebo bezvodý Bi^{3+} - normální sůl.
- 2/ Kladně dvojmocný pentaakvohydroxokomplex $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}$ nebo bezvodý $\text{Bi}(\text{OH})^{2+}$
- 3/ Kladně jednomocný tetraakvodihydroxokomplex $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ nebo bezv $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$
- 4/ Kladně čtyřmocný tetraakvohydroxokomplex $(\text{BiO})_5(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}$ nebo bezv $(\text{BiO})_5\text{OH}^{4+}$
- 5/ Oktaedrický kladně šestimocný diakvokomplex $(\text{BiO})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ nebo $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4^{6+}$
- 6/ Kladně šestimocný hexaoxokomplex $(\text{BiO})_6^{6+}$ nebo zjednodušeně BiO^+

Z výše uvedeného vyplývá, že příprava Bi solí metodou podvojně záměny není jednoduchou záležitostí.

Jednou z možností je použít velmi zředěných roztoků, které se používají v analytické chemii - 0,1 až 0,01 %, kde stačí okyselení na úroveň zhruba 0,1 M, aby se kationty Bi udržely v roztoku a je pak možno je vysrážet sloučeninou, jejíž Bi sůl vykazuje dostatečně nízký součin rozpustnosti (vysoký pS). Tak lze stanovit Bi gravimetricky např. jako oxomravenčan, oxinát nebo sůl pyrogallolu. Pro výrobu je ale použití takto zředěných roztoků velmi neefektivní.

V analytické chemii se používá i přidavku komplexotvorných činidel, jako např. kyselina vinná, která váže ionty Bi do rozpustného komplexu a používá se hlavně v případech, provádí-li se srážení v mírně kyselém prostředí. Praxe však ukázala, že vytěsnění bismutitých iontů z těchto komplexů je velmi obtížné.

Sloučeniny Bi je pochopitelně možno připravit i prostým rozpouštěním kovového Bi , jeho oxidu (Bi_2O_3) nebo oxokarbonátu $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ v odpovídající kyselině - týká se to ovšem převážně solí silných, anorganických nebo organických kyselin.

Všechny výše uvedené metody byly prakticky vyzkoušeny v rámci výzkumu výbušných solí Bi - a to hlavně solí aromatických polynitrosločenin, azidů a některých vybraných tetrazolů. Prostým rozpouštěním oxidu a oxokarbonátu Bi v nasycených roztocích aromatických polynitrosločenin se sole připravit nepodařilo a to ani za varu, protože k reakci

vůbec nedošlo. Metodou podvojně záměny, která pak byla použita jako jediná alternativa, s použitím komerčně běžně dostupných solí Bi, jako chlorid nebo dusičnan, vznikaly různé, většinou nevýbušné produkty. Ve výjimečných případech se podařilo připravit produkty nevýrazných výbušinářských vlastností a to pouze v oblasti tetrazolů

Nalezení vhodné sole Bi, použitelné jako univerzální srážedlo, optimalizace srážecích metod pro konkrétní sloučeniny a popis těchto sloučenin z hlediska výbušinářských vlastností, jsou hlavními předměty tohoto vynálezu.

Vhodným srážedlem, které je schopno poskytnout dostatek Bi iontů v dostatečně koncentrovaných roztocích, aniž by bylo nutno zvyšovat jejich kyselost nebo používat komplexotvorných činidel je podle tohoto vynálezu oxochloristan bismutu.

Je obecně známo, že velmi objemné anionty - chlorečnanové (ClO_3^-) a hlavně chloristanové (ClO_4^-) mají silně dislokovaný náboj, a tím velmi malou afinitu ke kationtům. Tato vlastnost se prakticky projevuje extrémní rozpustností nejen ve vodě, ale i v řadě polárních i nepolárních rozpouštědel - týká se převážně chloristanů. Chloristany tvoří nejrozpustnější známé sole, s výjimkou solí draselných, cesných a rubidných, ale tato extrémní rozpustnost není způsobena asociací s molekulami rozpouštědla. Výjimkou nejsou ani chloristany ušlechtilých, těžkých kovů. Pro upřesnění uvádíme hodnoty Gibbsovy volné energie, potřebné k vytvoření volného aniontu v roztoku (v kJ/mol) : dusičnany - 109, chloridy - 131, chloristany - 8,5.

V souladu s touto teorií je v Anorganické chemii (H. Remy 1961) popsána sloučenina - chloristan Bi, který se z koncentrované kyseliny chloristé vylučuje jako normální sůl - $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, která se zředěním hydrolyzuje na oxochloristan - $\text{BiOClO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$, krystalující v klencích jako monohydrát a dalším zředěním se hydratuje na jehlicovitý trihydrát. Všechny tyto sloučeniny jsou výborně rozpustné ve vodě - a to i bez přídavku kyseliny a vytvářejí čirý a dokonale stálý roztok.

Protože chloristany Bi nejsou běžně komerčně dostupné, byla vypracována metoda jejich přípravy i případné izolace. Metoda je založena na prostém rozpouštění oxidu nebo oxokarbonátu Bi v komerčně dostupné, asi 70% HClO_4 . Produkt je pak možno izolovat filtrací nebo po rozpouštění vodou doplnit do odměrné baňky na roztok známé koncentrace nebo vzniklý oxochloristan z vodného roztoku vysrážet organickými rozpouštědly (viz příklady provedení).

Metodou prostého srážení ve vodných roztocích byla připravena řada výbušných sloučenin a to: Bi sůl kyseliny azidovodíkové, Bi sole základní řady aromatických polynitrofenolů - kyseliny pikrové (TNF), styfnové (TNR) a trinitrofloroglucinu (TNFG), dále 4,6 - dinitroazidofenolu (DNAF) a 4,6-dinitrobenzofuroxanu (DNBF) a dále Bi sole vybraných výbušných 1-H-5- substituovaných derivátů tetrazolů.

Vzhledem k tomu, že ve většině případů vznikaly velmi nerozpustné amorfni až koloidní sraženiny, bylo pro zlepšení filtrovatelnosti používáno pokud možno metody srážení za varu a pořadí přilévání roztoků bylo voleno tak, aby srážení od počátku probíhalo v co nejkyseljším možném prostředí a bylo dosaženo co nejkryštalichťších produktů. Srážení je možno pochopitelně provádět za nejrozličnějších podmínek z hlediska nastavení koncentrace a pH roztoků, teploty při reakci a způsobu slévání srážených roztoků. Tím lze ovlivnit, jakým způsobem bude Bi navázán v molekule prostřednictvím některého z výše jmenovaných kationtů. To může v určitém rozmezí ovlivnit i výbušnost výsledné sloučeniny, která je závislá nejen na celkovém obsahu kovu v molekule, ale i na povaze vazeb z hlediska energií, nutných k jejich rozštěpení - aktivačních energií.

V připravených sloučeninách byl proto analyticky stanoven obsah Bi a na základě dosažených výsledků bylo odvozeno, jaký z výše uvedených kationtů Bi je ve sloučenině navázán a v jakém počtu.

Sloučeniny byly dále podrobeny termickým zkouškám metodou diferenční termické analýzy (DTA) a běžným výbušninářským zkouškám - citlivost na plamen a citlivost ke tření.

Příklady uskutečnění vynálezu

V následující tabulce jsou příklady energetických sloučenin, připravené metodou podle tohoto vynálezu.

vstupní sloučenina	navržený vzorec připravené sloučeniny	obsah Bi (% hmotnostních)	B.V.(°C)	citlivost k tření
Azid sodný	BiON_3	78	320	-
Pikrát sodný	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OBiO}$	46	240	-
Styfnát sodný	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}(\text{OBiO})_2$	60	220	-
Trinitrofloroglucinát sodný	$(\text{NO}_2)_3\text{C}_6(\text{OBiO})_3$	67	175	-

4,6 - dinitroazidofenolát sodný	$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3(\text{OBiO})\cdot\text{Bi}_2\text{O}_3$	75	200	-
4,6 - dinitrobenzofuroxanát dras.	$(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{BiO}$	46	220	-
5,5' - azotetrazolát sodný	$\text{N}_{10}\text{C}_2\text{Bi}_2(\text{OH})_4$	64	180	+
5,5' - azotetrazolát sodný	$\text{N}_{10}\text{C}_2(\text{BiO})_2$	68	180	+
5,5' - azotetrazolát sodný	$\text{N}_{20}\text{C}_4(\text{BiO})_5\text{OH}$	71	180	+
5 -nitraminotetrazolát draselný	$\text{N}_5\text{CHNO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$	56	190	-
5,5' - bistetrazolát sodný	$\text{N}_8\text{C}_2\text{Bi}_2(\text{OH})_4$	67	280	+
5,5' - diazoaminotetrazolát sodný	$\text{N}_{11}\text{C}_2\text{Bi}_3(\text{OH})_6$	69	240	+
5,5' - bis tetrazolylyhydrazinát sod.	$\text{N}_{20}\text{C}_4\text{H}_4 (\text{BiO})_5\text{OH}$	70	150	+
5 - nitrotetrazolát sodný	$\text{N}_4\text{CNO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$	58	196	-

Pro každou sloučeninu musel být zvolen optimální způsob srážení, aby bylo dosaženo co nejlépe filtrovatelných produktů - to platí hlavně v případech, kdy rozpustnost výsledného precipitátu je tak nízká, že se vylučuje v koloidním stavu (sole 5,5'- azotetrazolu, 5,5' - diazoaminotetrazolu, 5,5' - bis- tetrazolylyhydrazinu a sole TNFG), naopak azidy a pikráty jsou podstatně rozpustnější a vylučují se v dobře filtrovatelné amorfní nebo mikrokrytalické formě. Proto byly zkoušeny osvědčené principy - srážení za varu a v co největším možném zředění, čímž se zvýší rozpustnost sraženiny a vyloučí se v lépe filtrovatelné podobě. Prakticky však bylo prokázáno, že nejlepších výsledků lze dosáhnout naopak v co nejkoncentrovanějších roztocích, protože srážíme kyselým roztokem oxochloristanu Bi, který obsahuje hydrolýzou uvolněnou HClO_4 a zkoncentrováním těchto roztoků se výrazně snižuje pH, což má, jak se ukázalo, na tvorbu krystalických sloučenin Bi vůbec nejsilnější vliv. U některých sloučenin, které se v silně kyselém prostředí rozkládají (5,5'-azotetrazol, azid, 5,5' - diazoaminotetrazol) muselo být upuštěno od srážení za varu, protože docházelo k velkým ztrátám sloučeniny. Za studena jsou však Bi sole těchto sloučenin pozoruhodně stálé i v silně kyselém prostředí, přesto že se jejich například sodné sole za stejných podmínek okamžitě rozkládají.

Proto byla připravena řada odměrných roztoků oxochloristanu Bi o známé koncentraci iontů Bi - například 0,02 g/ml, 0,2 g/ml a 0,45 g/ml, který je nejsilnějším roztokem, který je možno technicky připravit. Silnější roztoky již není možno převést do odměrné baňky.

Z koncentrované kyseliny chloristé byl pochopitelně izolován i tzv. normální chloristan Bi pentahydrát - tato extrémně navlhavá a nestabilní sloučenina se ovšem pro praktické použití nehodí.

Z koncentrovaného odměrného roztoku byl rovněž izolován oxochloristan Bi vysrážením alkoholem. V případě použití methanolu nebo ethanolu probíhalo srážení několik dní, v případě použití iso- propanolu, se produkt vysrážel okamžitě. Tato sloučenina pak byla použita ke srážení Bi solí vybraných sloučenin, jejichž výbušninářské vlastnosti byly shledány jako nejvýraznější nebo v případech, kdy se srážení v silně kyselých roztocích nezdařilo.

Při zkoušce diferenční termické analýzy (DTA) bylo testováno 20 mg vzorku a byl zahříván obvyklou rychlostí 5°C/ min. V případě, že nedošlo k explozi nebo detonaci, ale pouze k exothermnímu vyreagování (u Bi solí 5-nitraminotetrazolu, 5,5'- bis tetrazolu, 4,6 - dinitrobenzofuroxanu a 4,6 - dinitroazidofenolu), byla rychlost záhřevu zvýšena na 20 °C/min. Pak došlo vždy k detonaci, s výjimkou Bi sole 4,6-dinitrobenzofuroxanu, kde došlo pouze k deflagraci a Bi sole 4,6 - dinitroazidofenolu, kde došlo pouze k exothermnímu vyreagování.

Citlivost ke tření byla testována roztíráním tloučkem v porcelánové misce. Pokud nedošlo k iniciaci, sloučenina je považována za necitlivou ke tření z hlediska porovnání s běžnými třaskavinami. U většiny sloučenin, u kterých k iniciaci nedošlo, docházelo však ke vzniku černé stopy přímo pod tloučkem, což znamená, že zde dochází k vyreagování, ale reakce se nepřenáší na ostatní materiál. U sloučenin, který vykazaly citlivost ke tření (Bi sole 5,5' - azotetrazolu a 5,5' - diazoaminotetrazolu a 5,5'-bis- tetrazolu a 5,5' - bis- tetrazolyldiazinu), byla následně stanovena citlivost ke tření na přístroji na měření citlivosti ke tření (PCT).

Citlivost na PCT v porovnání s TNRO.

Sloučenina	zatížení g/ při 0% aktivaci	zatížení /g/ při 100% aktivaci
5,5' - azotetrazolát Bi	500	2800
5,5' - diazoaminotetrazolát Bi	700	2000
5,5' - bis- tetrazolát Bi	5000	8000
5,5' - bis- tetrazolyldiazinát Bi	6000	12000
TNRO	150	500

Jak ukazuje tabulka, je citlivost ke tření nižší v porovnání s TNRO a z tohoto hlediska je možno tyto třaskaviny považovat za manipulačně bezpečnější. Vzhledem k vysoké citlivosti k nápichu, hlavně u prvních dvou, však vykazují vynikající funkci ve všech druzích zápalek s centrálním zápalem i v nábojkách s okrajovým zápalem.

Vzhledem k podstatně vyššímu obsahu kovu v porovnání s TNRO lze předpokládat slabší výbušinářské vlastnosti - delší reakční čas zápalky, což potvrdily zkoušky na Drop-Test, kdy došlo ke srovnání tlakového a časového impulzu čistého 5,5' - azotetrazolátu Bi s běžnými druhy Neroxinových složí, obsahujících 30-40 % TNRO - výsledky byly srovnatelné, pouze u čisté třaskaviny bylo dosaženo rovnoměrnějších a reprodukovatelnějších hodnot. Srovnání obou třaskavin v čistém stavu není bohužel touto metodou možné, protože TNRO není možné za daných podmínek přivést k výbuchu.

Všechny níže uvedené sloučeniny jsou citlivé na plamen a při zapálení deflagrují nebo detonují. Pouze Bi sůl - 5,5' - bis tetrazolu, vykazující dle DTA nejvyšší B.V. je na plamen podstatně méně citlivá a při zapálení plamenem dochází pak k přehřátí a tím k detonaci.

Zkouška citlivosti ke tření byla prováděna třením porcelánového tloučku, zatíženého měnitelnou zátěží na porcelánové destičce, kde je umístěno několik mg zkoumané sloučeniny. Zkouška je značně subjektivní a její výsledky mají smysl pouze v porovnání s ostatními, již zavedenými sloučeninami, jejichž citlivost ke tření je známa a je stále ověřována po mnoho let. Vzhledem k tomu, že za nejméně ke tření citlivou průmyslově využívanou třaskavinu je považován tetrazen, který se začíná aktivovat při zátěži 900-1000 g, byla citlivost výše uvedených sloučenin vyhodnocena vzhledem k tetrazenu. Má-li sloučenina citlivost podstatně nižší, je označena znaménkem -, v případě citlivosti řádově srovnatelné, znaménkem +. - tyto sloučeniny by mohly být potenciálními adepty na použití jako hlavní (nosné) třaskaviny v zápalkách a roznětkách. Ostatní pak, jako třaskaviny doplňkové nebo použitelné v případě odlišných způsobů aktivace - odporovým můstkem, jiskrou, případně laserovým paprskem.

Navržené vzorce byly odvozeny od obsahu bismutu, stanoveného komplexometrickou titrací na xylenolovou oranž při pH 2-3. Navržený vzorec sloučeniny, vzniklé z 4,6 - dinitroazidofenolu není v tabulce uveden, protože obsah Bi, stanovený titrací je podstatně vyšší, než odpovídá možným sloučeninám, které by vznikly substitucí vodíku v OH skupině některým z výše uvedených kationtů Bi. Tento jev je možno vysvětlit např. reakcí kationtů Bi s reaktivní azidoskupinou nebo vznikem adičních sloučenin. Jedná se tedy o neznámou sloučeninu, jejíž struktura není zatím objasněna. Procentické obsahy Bi, zjištěné titrací a uvedené v tabulce byly zaokrouhleny na celá čísla - je nutno vzít v úvahu určitou chybu stanovení a možnou přítomnost nečistot. Nicméně, kromě již uvedeného 4,6 - dinitroazidofenolu, byla nalezená shoda mezi hodnotami naměřenými a vypočtenými v toleranci $\pm 1\%$.

Téměř všechny uvedené vstupní sloučeniny jsou, až na 5 - nitraminotetrazol a 4,6-DNBF ve formě svých sodných solí. Azid sodný je komerčně běžně dostupnou sloučeninou a ostatní

výbušné tetrazoly, připravované diazotací, Sandmayerovou reakcí nebo reakcí azidů s kyanovými sloučeninami, vznikají rovněž výhradně ve formě svých sodných solí. Pouze 5-nitramonotetrazol a 4,6-DNBF se lépe vylučuje ve formě sole draselné. Rovněž 5,5'-azotetrazol je možno získat ve formě dalších rozpustných solí alkalických kovů, např. sole draselné, ale jednak je tato sůl nesrovnatelně rozpustnější a tudíž by vznikaly problémy s její izolací z roztoku a navíc při reakcích, kde se sráží roztoky chloristanů je vhodné draselné sole, pokud možno vyloučit, protože při srážení z koncentrovanějších roztoků by docházelo k přisrážení špatně rozpustného chloristanu draselného. Naopak chloristan sodný, který vzniká ze sodných solí podvojnou záměnou je při pokojové T asi 10x a za varu až 15 x rozpustnější. 5,5' - bis- tetrazolyhydrazin se převádí na rozpustnou sodnou sůl bezprostředně před reakcí.

Výše uvedených sloučenin je možno použít ve formě všech ostatních rozpustných solí a to jak solí kovů, tak solí některých anorganických a organických zásad. Ve všech případech je možno použít dalších alkalických kovů jako lithium, cesium a rubidium. V případě solí draselných, cesných a rubidných je nutno pracovat ve zředěnějších roztocích, aby se předešlo nežádoucímu přisrážení méně rozpustných chloristanů těchto kovů. Chloristany všech ostatních kovů jsou naopak natolik rozpustné, že jejich oddělení od výsledné sloučeniny je možno provést kvantitativně.

Při přípravě solí aromatických polynitrofenolů je možno použít i výrazně rozpustnějších soli alkalických zemin (hlavně sole vápníku, hořčíku a stroncia) a dále sole některých dalších kovů jako jsou železo, nikl, kobalt a mangan. V případě solí tetrazolových derivátů je možno použít jak všech solí alkalických kovů, tak i solí alkalických zemin vyjma solí 5,5'- azotetrazolu, jehož sole s těmito kovy jsou nejméně rozpustné. V případě výše uvedených tetrazolů je možno použít solí anorganických a organických zásad, jako je hydrazin, hydroxylamin a guanidin a jeho amino deriváty.

Ve všech případech je možno rovněž použít solí amonných.

Některé z uvedených vstupních sloučenin jsou rovněž hydráty se stabilním i proměnným obsahem krystalových vod. 5,5'- azotetrazolát, 5,5'- bis- tetrazolát jsou stabilní pentahydráty, 5,5'- diazoaminotetrazolát je tetra až pentahydrát a 5 - nitrotetrazolát je di až tetrahydrát.

Tabulka obsahuje pouze sole vybraných energetických sloučenin. Existuje pochopitelně řada dalších sloučenin, které mohou vytvářet výbušné sole - tzn. mající jeden nebo více substituovatelných vodíků - například sole 4,6 - dinitro-3- hydroxychinondiazonia, 4,6 - dinitro - 3 - karboxychinondiazonia, 2,3,6 - trinitro - p - azidofenolu, 5 - azidotetrazolu a 5 - hydrazotetrazolu a jiné. Výhodou Bi solí je obecně jejich minimální rozpustnost, takže je

možno tyto sole, jak ukázaly praktické pokusy, bez problému vysrážet z vodných roztoků a to i v případě takových sloučenin, jako např 5-nitrotetrazol, kde hlavním problémem je přílišná rozpustnost jeho solí a to i solí takových kovů, jako Pb a Ba. Sůl Bi se přitom spolehlivě sráží a vylučuje se v téměř kvantitativním výtěžku, což je další nezanedbatelnou výhodou solí Bi. Na druhé straně je ovšem nutno počítat s tím, že řada solí je tak nerozpustná, že se budou vylučovat v koloidní - obtížně filtrovatelné formě a bude muset být použito takových postupů přípravy, aby se dosáhlo zvětšení velikosti částic alespoň na velikost několika mikronů.

Nejzajímavější vlastností výbušných solí Bi je schopnost iniciace nápichem - tzn. koncentrací energie do co nejmenšího bodu. I ty sloučeniny, které podle běžných kritérií nejsou shledány jako citlivé ke tření ani k nárazu, zanechávají v místě dotyku třecího tloučku na porcelánové destičce černou stopu reakčních produktů. Ty sloučeniny, které vykazují citlivost ke tření, jsou nejvíce citlivé právě k nápichu, což je přímo předurčuje pro použití například do zápalek střeliva.

V kombinaci s dalšími, obecně známými složkami zápalkových složí, jako jsou netoxická pyrotechnická oxidovadla (dusičnan draselný, cesný, oxodusičnany Bi), netoxická paliva (Al, Ti, Zr, B), energetické složky (NC, PETN a další energetické materiály), a frikcionátory na bázi tepelně nevodivých materiálů s vysokým b.t. (skla, sulfidy Bi), budou některé z připravených sloučenin ideální pro použití do netoxických zápalkových, roznětkových a obecně zážehových složí.

Příklady praktického provedení

Příprava srážecích roztoků

Příprava roztoků chloristanu Bi:

Roztok č.1

22 g oxidu Bi zalijeme 24,5 ml 70% kyseliny chloristé a za mírného zahřevu necháme proreagovat. Vzniklou suspenzi chloristanu bismutitého rozředíme vodou, převedeme do baňky objemu 1000 ml, a doplníme po značku. Roztok má koncentraci cca 0,02 g Bi/ml.

Roztok č. 2

220 g oxidu Bi zalijeme 245 ml 70% kyseliny chloristé. Vzniklou suspenzi chloristanu bismutitého rozředíme vodou, převedeme do baňky objemu 1000 ml. Roztok má koncentraci cca. 0,2 g Bi / ml.

Roztok č. 3.

220 g oxidu Bi zalijeme 245 ml 70% kyseliny chloristé. Vzniklou suspenzi chloristanu bismutitého rozředíme vodou, převedeme do baňky objemu 500 ml, čímž po doplnění obdržíme koncentraci cca 0,4 g Bi/ml.

Příprava tuhého oxochloristanu Bi:

Odměrný roztok 2 nebo 3 zředíme přebytkem iso-propanolu. Vyloučený produkt po usazení odfiltrujeme, promyjeme alkoholem a vysušíme.

Příprava energetických sloučenin

1) Příprava zásaditého azidu Bi:

Asi 10 % vodný roztok azidu sodného vlijeme za intenzivního míchání do odměřeného množství roztoku č. 1 nebo č. 2. Okamžitě se začne tvořit bílý, mikrokrytalický precipitát, který po usazení odfiltrujeme, promyjeme vodou a alkoholem a po odsátí vysušíme.

2) Příprava zásaditého pikrátu Bi:

Asi 2% roztok pikrátu sodného zahřejeme a za intenzivního míchání vlijeme do odměřeného množství horkého roztoku č. 1 nebo č. 2. Během ochlazování začne vypadávat krystalický tmavozlutý produkt. Po ochlazení a dokonalém usazení produkt zfiltrujeme, promyjeme vodou a alkoholem a po odsátí vysušíme.

3) Příprava zásaditého styfnátu Bi:

Použijeme roztok styfnátu sodného - další postup je stejný jako u příkladu č. 2 s tím rozdílem, že roztoky srážíme za varu a po vypadnutí červeného precipitátu ještě několik minut povaříme. Po ochlazení a sedimentaci amorfni produkt odfiltrujeme, promyjeme vodou a alkoholem a po odsátí vysušíme.

4) Příprava zásaditého trinitrofloroglucinátu Bi:

Použijeme roztok trinitrofloroglucinátu sodného, další postup je stejný jako u příkladu č. 2. Produkt je extrémně nerozpustný a proto se vylučuje ve velmi jemné formě, je nutné delší odstátí. Produkt je amorfni, oranžově zbarvený.

- 5) Příprava zásaditého 5,5'- azotetrazolátu Bi (podle pořadí v tabulce):
Nasycený - asi 5% roztok 5,5'- azotetrazolátu sodného pentahydrátu vlijeme do odměřeného množství roztoku č. 2 a po dokonalém usazení žlutý, amorfni produkt zfiltrujeme, promyjeme vodou a alkoholem, odsajeme a vysušíme.
- 6) Příprava zásaditého 5,5'- azotetrazolátu Bi:
Nasycený - asi 5% roztok 5,5'- azotetrazolátu sodného pentahydrátu přivedeme k varu a za intenzivního míchání vlijeme do odměřeného, vroucího roztoku č. 1. Další postup stejný, jako v příkladu 5. Při této metodě dochází k asi 50% ztrátám produktu v důsledku chemického rozkladu vzniklé sole v kyselém prostředí za vysoké T. Vzniklý produkt je poněkud výbušnější a při zapálení má sklony k detonaci.
- 7) Příprava zásaditého 5,5' - azotetrazolátu Bi:
Nasycený - asi 5% roztok 5,5' - azotetrazolátu sodného pentahydrátu přivedeme k varu a za stálého míchání vlijeme do asi 2% vroucího roztoku předem připraveného rozpuštěním vypočteného množství tuhého oxochloristanu Bi ve vodě. Další postup je stejný, jako v předešlých příkladech. Sloučenina, připravená za těchto podmínek - tzn. v slabě kyselých roztocích, má nejméně výrazné výbušnářské vlastnosti v porovnání s předešlými produkty. Podrží si ovšem dostatečnou citlivost ke tření.
- 8) Příprava zásaditého 5 - nitraminotetrazolátu Bi :
Nasycený - asi 5% roztok 5 - nitraminotetrazolátu draselného přivedeme k varu a vlijeme do odměřeného množství rovněž vroucího roztoku č. 1. Po ochlazení a dokonalém usazení, bezbarvý amorfni produkt zfiltrujeme, promyjeme horkou vodou a alkoholem a po odsátí zfiltrujeme a vysušíme.
- 9) Příprava zásaditého 5,5' - diazoaminotetrazolátu Bi:
Asi 10% roztok disodné sole 5,5' - diazoaminotetrazolu tetrahydrátu vlijeme za stálého míchání do odměřeného množství roztoku č. 2 nebo č. 3. Při použití koncentrovanějšího roztoku vzniká bezbarvý, rychle sedimentující precipitát, který je možno filtrovat už po několika hodinách. Při použití zředěnějšího roztoku vzniká nažloutlý precipitát, který potřebuje na přechod do dobře filtrovatelné (nekoloidní) formy alespoň den.

Po odfiltrování, promytí vodou a alkoholem, odsátí a vysušení na vzduchu, mají oba produkty vzhled kanárkově žlutého, amorfního produktu.

10) Příprava zásaditého 5 - nitrotetrazolátu Bi:

Asi 10% roztok 5 - nitrotetrazolátu sodného di - tetra hydrátu přivedeme k varu a vlijeme za míchání do odměřeného množství vroucího roztoku č.1 nebo č.2. Precipitace za těchto podmínek nastává pozvolna, během ochlazování a bílý, mikrokrystalický precipitát se po ochlazení a sedimentaci zfiltruje, promyje vodou a alkoholem a po odsátí vysuší. Reakci je rovněž možno provádět za studena s použitím roztoku č.3. Další postup je stejný.

11) Příprava zásaditého 5,5' - bistetrazolátu Bi:

K reakci použijeme asi 10% roztok 5,5' - bistetrazolátu sodného pentahydrátu - postup je stejný, jako v předešlém případě a je rovněž možno zvolit přípravu za varu nebo za studena. Produkt je bezbarvý, amorfní.

12) Příprava zásaditého 5,5' - bis-tetrazolyldiazinátu Bi:

Připravíme vodnou suspenzi 5,5'-bis- tetrazolyldiazinu tak, aby po neutralizaci 2 N NaOH vznikl asi 0,2 - 0,5% roztok sodné sole 5,5' - bis- tetrazolyldiazinu. Roztok zahřejeme až k varu a za intenzivního míchání srážíme po kapkách nasyceným roztokem tuhého BiOCIO₄. Vzniklou mléčnou koloidní suspenzi necháme několik minut povařit a po odstavení umožníme několikadenní odstátí, aby se amorfní produkt převedl do lépe filtrovatelné formy. Následně odfiltrujeme, promyjeme vodou a alkoholem a vysušíme. Výsledný produkt je kanárkově žlutý.

Pozn: Optimálních výsledků bylo dosaženo při pH 3 - 5. V silně kyselých roztocích dochází k zpětnému částečnému nebo úplnému vysrážení nezreagovaného 5,5' - bis-tetrazolyldiazinu.

13) Příprava zásaditého 4,6 -dinitrobenzofuroxanátu Bi:

Byl připraven za horka nasycený roztok draselné sole 4,6 - DNBF a slit s odměřeným množstvím horkého roztoku č.2. Po ochlazení se vyloučil krystalický DNBF - vysrážením z draselné sole v kyselém prostředí a k reakci nedošlo. Proto bylo přidáno určité množství organického rozpouštědla - acetonu, přičemž se vyloučený DNBF opět rozpustil a směs byla ponechána několik týdnů. Vodně - acetonický roztok postupně

změnil barvu z temně rudé na tmavě hnědou a došlo k vyloučení hnědého, mikrokrystallického precipitátu. Po odsátí a promytí vodou a následně acetonem, byl produkt vysušen při pokojové T.

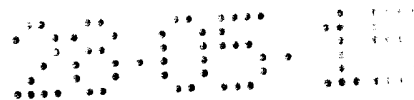
14) Příprava zásaditého 4,6 - dinitroazidofenolátu Bi:

Nasycený roztok sodné sole 4,6 - dinitroazidofenolu vlijeme za intenzivního míchání do odměřeného roztoku č.2. Ihned se začne vylučovat červenohnědý amorfni produkt, který postupně přechází v hnědý precipitát. Po dokonalém odstátí přes noc se produkt odsaje, promyje vodou a alkoholem a vysuší v sušárně.

Průmyslová využitelnost

Výše uvedené sloučeniny vynikají vysokou termickou i chemickou stabilitou a nenavlhavostí. Jsou podstatně méně brizantními výbušninami než srovnatelné stávající třaskaviny, jako dinol nebo TNRO. Přitom poskytují dostatečně teplý plamen a dlouhý tepelný impulz a účinný mechanismus převodu tepla. To je přímo předurčuje a hlavně ty, vykazující dostatečnou citlivost ke tření a především k nápichu, pro použití jako hlavních třaskavin do zápalek pro náboje i nábojky s centrálním i okrajovým zápallem pro sportovní, lovecké i vojenské střelivo.

Sloučeniny s nižší citlivostí k mechanickým impulzům mohou pak sloužit jako doplňkové energetické materiály do zápalkových složí a do různých druhů zážehových systémů pyrotechnických složí, pilulí elektrických palníků i do airbagů.



Patentové nároky

1. Energetická sloučenina se sníženou toxicitou na bázi bismutité soli, která má vlastnosti iniciálních výbušnin, získaná reakcí rozpustných solí bismutu s rozpustnými solemi anorganických a organických energetických sloučenin, přičemž rozpustná sůl bismutu je na bázi chloristanu bismutu.
2. Energetická sloučenina podle nároku 1, kde kationtem je iont bismutu a aniont tvoří sloučeniny, vybrané ze skupiny anorganických azidů nebo derivátů aromatických nitrosloučenin nebo dusíkatých heterocyklických sloučenin.
3. Energetická sloučenina podle nároku 2, kde bismut je potenciálně vázán v podobě kationtů $\text{Bi} (3+)$, $\text{BiO} (+)$, $\text{Bi}(\text{OH})_2 (+)$, $\text{Bi}(\text{OH})(2+)$, $(\text{BiO})_5\text{OH}(4+)$, $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4 (6+)$.
4. Energetická sloučenina podle nároku 1 a 2, kde je aniont vybrán ze skupiny anorganických azidů, polynitrofenolů, polynitroazidofenolů, derivátů polynitrodiazochinonů, polynitrofuoxanů a pětičlenných dusíkatých heterocyklů.
5. Energetická sloučenina podle některého z nároků 2 nebo 3, kde typ konkrétního kationtu Bi je závislý na pH reakčního roztoku.
6. Energetická sloučenina podle nároku 1 nebo 2 nebo 4, získaná reakcí rozpustných bismutitých solí s anorganickými azidy.
7. Energetická sloučenina podle nároku 1 nebo 2 nebo 4, získaná reakcí rozpustných bismutitých solí s polynitrofenoly, jako jsou kyselina pikrová (2,4,6-trinitrofenol), kyselina styfnová (2,4,6-trinitrorezorcin), trinitrofloroglucin (2,4,6-trinitro-1,3,5-trihydroxybenzen), s deriváty polynitronitrodiazochinonů, jako jsou 4,6-dinitro-3-hydroxychinondiazonium a 4,6-dinitro-3-karboxychinondiazonium, s polynitroazidofenoly, jako je 4,6-dinitro-2-azidofenol a 2,3,6-trinitro-p-azidofenol a s polynitrofuoxany, jako je 4,6-dinitrobenzofuoxan.

2005.10

8. Energetická sloučenina podle nároku 1 nebo 2 nebo 4, získaná reakcí rozpustných bismutitých solí s výbušnými deriváty tetrazolů, jako je 5,5'-azotetrazol, 5,5'-azooxitetrazol, 5,5'-bis-tetrazol, 5,5'-diazaminotetrazol, 5,5'-bis-tetrazolyldiazin, 5-nitramino-1-H-tetrazol, 5-nitro-1-H-tetrazol, 5-azido-1-H-tetrazol a 5-hydrazo-1-H-tetrazol.
9. Způsob přípravy energetických sloučenin se sníženou toxicitou na bázi bismutité soli podle kteréhokoliv z předchozích nároků reakcí rozpustných solí bismutu s rozpustnými solemi anorganických a organických energetických sloučenin na bázi azidů, derivátů aromatických nitrosloučenin nebo dusíkatých heterocyklických sloučenin.
10. Způsob přípravy rozpustné soli bismutu pro výrobu energetické sloučeniny definované v některém z nároků 1 až 8, kde rozpustná sůl bismutu se vytvoří reakcí koncentrované kyseliny chloristé s kovovým bismutem, jeho oxidy nebo oxokarbonáty, přičemž vzniká chloristan bismutu, který po zředění vodou přechází vlivem hydrolyzy na rozpustný oxochloristan bismutu.
11. Použití rozpustné soli bismutu ve formě oxochloristanu bismutu, připravené podle nároku 10, jako srážedla pro výrobu energetické sloučeniny definované v některém z nároků 1 až 8.
12. Použití bismutitých solí se sníženou toxicitou, definovaných v některém z nároků 1 až 8, jako hlavních nebo pomocných energetických sloučenin do zápalek pro náboje i nábojky s centrálním i okrajovým zápalem pro sportovní, lovecké i vojenské střelivo, nebo jako doplňkových energetických sloučenin do zápalkových složí a do různých druhů zážehových pyrotechnických složí, pilulí elektrických palníků i do airbagů.