



(11) **EP 2 338 863 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**29.06.2011 Patentblatt 2011/26**

(51) Int Cl.:  
**C06B 43/00<sup>(2006.01)</sup> C06C 7/00<sup>(2006.01)</sup>**  
**C07D 257/06<sup>(2006.01)</sup>**

(21) Anmeldenummer: **10015601.7**

(22) Anmeldetag: **14.12.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(72) Erfinder:  
• **Hahma, Arno**  
**91239 Henfenfeld (DE)**  
• **Karvinen, Eero**  
**40340 Jyväskylä (FI)**

(30) Priorität: **23.12.2009 DE 102009060242**  
**23.06.2010 DE 102010024728**

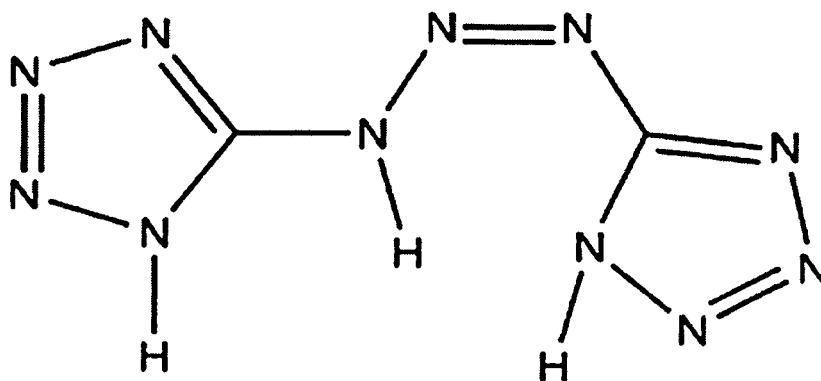
(74) Vertreter: **Diehl Patentabteilung**  
**c/o Diehl Stiftung & Co. KG**  
**Stephanstrasse 49**  
**90478 Nürnberg (DE)**

(71) Anmelder: **Diehl BGT Defence GmbH & Co.KG**  
**88662 Überlingen (DE)**

(54) **Bis-Tetrazolytriazenat, Verfahren zu dessen Herstellung und Sprengstoff oder Brennstoff enthaltend bis- Tetrazolytriazenat**

(57) Die Erfindung betrifft ein bis-Tetrazolytriazenat, wobei das bis-Tetrazolytriazenat ein Guanidinsalz, ein

Guanylharnstoffsalz, ein Melaminsalz oder ein Salz eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist.



**Fig. 1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft bis-Tetrazolyltriazinat, einen Sprengstoff oder Brennstoff enthaltend bis-Tetrazolyltriazinat, eine Verwendung des Sprengstoffs und des Brennstoffs sowie ein Verfahren zur Herstellung eines bis-Tetrazolyltriazinats.

**[0002]** Aus J. Thiele Justus Liebigs Ann. Chem. 1892, Band 270, Seiten 54 bis 63 ist die Herstellung eines Bleisalzes aus bis-Tetrazolyltriazin bekannt. Aus US 2,090,745 ist ein dieses Bleisalz enthaltender Sprengstoff bekannt.

**[0003]** Aus Eulgem, P. J. et al., Chem. Eur. J. 2008, Band 14, Seiten 3727 bis 3736 sind Salze von Seltenerdmetallen aus bis-Tetrazolyltriazin bekannt. Aus US 2,004,719 ist ein Kupferammoniumsalz von bis-Tetrazolyltriazin als Initialsprengstoff bekannt.

**[0004]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Stoff mit herausragenden Eigenschaften, einen Sprengstoff oder Brennstoff sowie eine Verwendung des Sprengstoffs und des Brennstoffs und ein Verfahren zur Herstellung eines Bestandteils des Sprengstoffs und des Brennstoffs bereitzustellen.

**[0005]** Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1, 3, 8, 10 und 11 gelöst. Zweckmäßige Ausgestaltungen ergeben sich aus den Merkmalen der Ansprüche 2, 4 bis 7, 9, 12 und 13.

**[0006]** Erfindungsgemäß ist ein bis-Tetrazolyltriazinat vorgesehen, wobei das bis-Tetrazolyltriazinat ein Guanidinsalz, ein Guanylharnstoffsalz, ein Melaminsalz oder ein Salz eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist. Diese Salze stellen hochenergetische Sprengstoffe oder Brennstoffe dar, welche die ungewöhnliche Eigenschaft einer hohen thermischen Stabilität und Unempfindlichkeit gegenüber äußeren Einflüssen, insbesondere gegenüber Schlag, aufweisen.

**[0007]** Eine hohe thermische Stabilität im Sinne der Erfindung liegt vor, wenn eine Zersetzung erst bei Temperaturen über 280°C erfolgt. Die thermische Stabilität einzelner Salze übersteigt sogar 400°C. Die Salze sind damit als Sekundärsprengstoff oder als Zusatzmaterial in einem Initialsprengstoff zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit bzw. Reduzierung der Empfindlichkeit geeignet. Dadurch lassen sich auch in heißer Umgebung sicher zu handhabende Sprengstoffe bereitstellen.

**[0008]** Weiterhin sind die Salze dazu geeignet, den Sprengstoffanteil eines Sprengstoffgemischs zu erhöhen, ohne dass das Gemisch dadurch so empfindlich wird, dass es nicht mehr sicher gehandhabt werden kann. Im Hinblick auf das Mischen mit anderen Sprengstoffen weist das erfindungsgemäße bis-Tetrazolyltriazinat den Vorteil auf, dass es neutral, d. h. weder basisch noch sauer, und äußerst schwer löslich ist. Dadurch ist es sowohl mit sauren als auch mit basischen anderen Sprengstoffen gut verträglich. Es bewirkt bei einer Mischung mit anderen Sprengstoffen auch bei längerer Lagerung des resultierenden Gemischs keine Zersetzungs- und Abbaureaktionen der anderen Sprengstoffe. Dar-

über hinaus hat sich gezeigt, dass das erfindungsgemäße bis-Tetrazolyltriazinat im Vergleich zu herkömmlichen Sprengstoffen, wie beispielsweise Tetrazen, selbst eine extrem hohe Stabilität und Lagerfähigkeit aufweist.

**[0009]** Vorzugsweise handelt es sich bei dem Alkalimetall um Natrium oder Kalium und bei dem Erdalkalimetall um Magnesium, Calcium, Strontium oder Barium. Die erfindungsgemäßen Salze dieser Metalle weisen eine besonders hohe thermische Stabilität auf.

**[0010]** Weiterhin betrifft die Erfindung einen Sprengstoff oder Brennstoff enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazinaten

oder

mindestens ein erfindungsgemäßes bis-Tetrazolyltriazinat.

**[0011]** Durch das Vorsehen eines Gemischs aus mindestens zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazinaten kann ein hochenergetischer Sprengstoff oder Brennstoff bereitgestellt werden, bei dem durch das Mischungsverhältnis der bis-Tetrazolyltriazinate eine stufenlose Einstellung der Hitzebeständigkeit und Empfindlichkeit sowie der für eine Zündung des Sprengstoffs oder Brennstoffs erforderlichen Zündleistung bzw. Anzündleistung möglich ist. Dadurch ist es auch möglich, einen Initialsprengstoff ohne das darin bisher übliche Bleiazid bereitzustellen. Da die Eigenschaften des bisher üblichen Initialsprengstoffs durch den erfindungsgemäßen Sprengstoff nachgebildet werden können, sind strukturelle oder andere Änderungen in einer bisher üblichen Sprengstoff oder Brennstoff enthaltenden Konstruktion nicht erforderlich. Der erfindungsgemäße Sprengstoff leistet durch das Vermeiden des Einsatzes von Blei einen Beitrag zum Umweltschutz.

**[0012]** Die Eigenschaften des Sprengstoffs, insbesondere dessen Empfindlichkeit, können/kann durch die Wahl der Kationen der in dem Gemisch enthaltenen bis-Tetrazolyltriazinate eingestellt werden. Zur Bereitstellung einer für einen Initialsprengstoff erforderlichen Empfindlichkeit ist kein Zusatz von hochkorrosivem Chlorat erforderlich. Durch die Mischung von zwei oder mehreren bis-Tetrazolyltriazinaten entstehen keine sicherheitstechnischen Probleme, weil in dem resultierenden Gemisch lediglich Ionenaustauschreaktionen zwischen verschiedenen bis-Tetrazolyltriazinaten erfolgen. Bei sämtlichen Ionenaustauschreaktionen zwischen den bis-Tetrazolyltriazinaten des Gemischs bleibt die Gesamtzusammensetzung des Gemischs auch bei langer Lagerung konstant. Bei Salzgemischen, die kein gemeinsames identisches Ion aufweisen, wie dies üblicherweise, beispielsweise bei Beimischung von Kaliumchlorat, der Fall ist, erfolgt dagegen mit längerer Lagerung durch Ionenaustauschreaktionen eine Veränderung des Gemischs und damit auch der Eigenschaften.

**[0013]** Durch den erfindungsgemäßen Sprengstoff oder Brennstoff kann wegen dessen großer Stabilität und dessen guter Verträglichkeit mit anderen Sprengstoffen eine lange Lagerfähigkeit erreicht werden. Insbesondere

wenn der erfindungsgemäße Sprengstoff als Initialsprengstoff eingesetzt wird, stellt dessen gute Verträglichkeit mit Sekundärsprengstoffen einen großen Fortschritt dar. Das zurzeit häufig als Initialsprengstoff eingesetzte Tetrazen ist dagegen sehr instabil. Das häufig als Ersatz für Bleitriazinat in Initialsprengsätzen eingesetzte Kaliumdinitrobenzofuroxan bewirkt eine starke Korrosion an Bauteilen und eine Zersetzung anderer Sprengstoffe. Eine längere Lagerung ist bei Kontakt mit den meisten Sekundärsprengstoffen daher nicht möglich.

**[0014]** Darüber hinaus ist herkömmlichen Zünd- und Anzündsätzen häufig Kaliumchlorat beigemischt. Kaliumchlorat ist jedoch mit allen herkömmlichen Initialsprengstoffen auf Dauer unverträglich und verursacht starke Korrosion an den Bauteilen von Sprengstoff oder Brennstoff enthaltenden Konstruktionen. Der Einsatz all dieser Stoffe kann bei Vorsehen eines erfindungsgemäßen Sprengstoffs vermieden werden. Der erfindungsgemäße Sprengstoff oder Brennstoff ist neutral und sehr schwerlöslich. Dadurch ist er sowohl mit sauren als auch mit basischen Verbindungen, insbesondere anderen Sprengstoffen, verträglich und mit diesen mischbar, ohne dass es zu Zersetzungsreaktionen kommt. Weiterhin enthalten bis-Tetrazolyltriazene keine Halogene und verursachen keine Korrosion.

**[0015]** Durch den erfindungsgemäßen Sprengstoff oder Brennstoff kann der Einsatz von Blei vermieden, die Lagerfähigkeit von Sprengsätzen bei gleichzeitig hoher Zündleistung erhöht und die durch herkömmlichen Sprengstoff oder Brennstoff üblicherweise verursachte Korrosion an Bauteilen verhindert werden. Darüber hinaus ist die Herstellung von bis-Tetrazolyltriazenaten sehr einfach. Sie können aus wässrigen Lösungen ausgefällt werden. Die Herstellung von dazu erforderlichen Ausgangsstoffen ist ebenfalls aus wässriger Lösung und aus günstigen handelsüblichen Chemikalien in einer Stufe möglich. Bis-Tetrazolyltriazene sind wesentlich einfacher herzustellen als z. B. das oben genannte Kaliumdinitrobenzofuroxan.

**[0016]** Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Sprengstoffs besteht darin, dass dessen Zündleistung sehr hoch ist. Insbesondere ist sie höher als diejenige von Bleiazid. Der erfindungsgemäße Sprengstoff oder Brennstoff ist wesentlich energetischer als herkömmliche Initialsprengstoffe oder Brennstoffe.

**[0017]** Vorzugsweise enthält das Gemisch des erfindungsgemäßen Sprengstoffs oder Brennstoffs mindestens ein erfindungsgemäßes bis-Tetrazolyltriazinat und/oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazinat eines Übergangsmetalls, insbesondere eines inneren Übergangsmetalls, ein Mono-, Di- oder Triaminoguanidinsalz, ein Ammoniumsalz oder ein Hydrazinsalz und/oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazinat eines Metalls, insbesondere In oder Al.

**[0018]** Bei dem Übergangsmetall kann es sich um Lanthan, Kupfer, Nickel, Zink, Cobalt, Mangan, Cadmium oder Chrom handeln.

**[0019]** Vorzugsweise ist in dem Sprengstoff oder Brennstoff kein Bleisalz von bis-Tetrazolyltriazinen enthalten, um eine Bleibelastung der Umwelt zu vermeiden. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn kein Eisensalz von bis-Tetrazolyltriazinen enthalten ist, weil dieses im Vergleich zu anderen bis-Tetrazolyltriazinenaten eine verhältnismäßig geringe Stabilität aufweist.

**[0020]** Bevorzugt ist bei dem erfindungsgemäßen bis-Tetrazolyltriazinat oder Sprengstoff oder Brennstoff an mindestens einem der Tetrazolyl-Reste des bis-Tetrazolyltriazinats ein Wasserstoffrest durch eine Methylgruppe oder eine Aminogruppe substituiert.

**[0021]** Weiterhin ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Sprengstoffs als Initialsprengstoff, als Sekundärsprengstoff oder als Zusatzstoff in einem Initialsprengstoff oder Sekundärsprengstoff zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit des Initialsprengstoffs oder des Sekundärsprengstoffs vorgesehen.

**[0022]** Vorzugsweise enthält der Initialsprengstoff kein Chlorat und/oder Perchlorat. Da durch den erfindungsgemäßen Sprengstoff die Eigenschaften des Initialsprengstoffs so eingestellt werden können, dass dieser einem Chlorat und/oder Perchlorat enthaltendem Sprengstoff entspricht, ist das Vorsehen von Chlorat und/oder Perchlorat nicht erforderlich. Dadurch können die mit Chlorat und Perchlorat einhergehenden Probleme, insbesondere die durch Chlorat und Perchlorat bewirkte Korrosion, vermieden werden.

**[0023]** Besonders vorteilhaft ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Brennstoffs als Brennstoff eines Scheinziels, wobei das bis-Tetrazolyltriazinat ein Guanidinsalz oder ein Salz eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist. Dadurch, dass das bis-Tetrazolyltriazinat hoch energetisch ist und einen hohen Stickstoffgehalt und keinen Sauerstoff aufweist wird bei dessen Verbrennung eine bei Scheinzielen gewünschte große Flamme erzeugt.

**[0024]** Weiterhin ist erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines bis-Tetrazolyltriazinats mit folgenden Schritten vorgesehen:

- a) Synthese eines Mono-Natriumsalzes oder eines sonstigen Mono-Alkalimetallsalzes des bis-Tetrazolyltriazins als Rohprodukt,
- b) Lösen des Rohprodukts in alkalischer wässriger Lösung,
- c) Ansäuern der Lösung auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6,
- d) Kühlen der Lösung auf 0,1°C bis 10°C, sofern sie diese Temperatur nicht bereits hat, und Ruhenlassen der Lösung bei dieser Temperatur,

e) Absondern des dabei gebildeten Niederschlags.

**[0025]** Bei dem Verfahren wird bei Schritt b) zunächst ein dreiwertiges bis-Tetrazolyltriazinat gebildet, welches bei Schritt c) zu einem einwertigen Salz umgesetzt wird. Das Absondern des gebildeten Niederschlags kann ein Waschen, beispielsweise mit einem Alkohol, insbesondere Ethanol, und gegebenenfalls ein Trocknen umfassen. Bei Durchführung des Verfahrens ist darauf zu achten, dass bei Schritt c) die Lösung nicht auf einen pH-Wert unterhalb von 5 angesäuert wird, weil dann auch vermehrt Verunreinigungen ausfallen. Diese Verunreinigungen verhindern einerseits eine definierte Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Sprengstoffs oder Brennstoffs und sind andererseits nachteilig für die Eigenschaften des Sprengstoffs oder Brennstoffs, insbesondere für dessen Haltbarkeit.

**[0026]** Vorzugsweise wird der in Schritt e) abgesonderte Niederschlag in einer alkalischen wässrigen Lösung gelöst und das dabei gebildete dreiwertige bis-Tetrazolyltriazinat, insbesondere durch Zusatz eines Alkohols, vorzugsweise Ethanol, ausgefällt und abgesondert. Auch hier kann das Absondern ein Waschen und gegebenenfalls Trocknen des ausgefallten bis-Tetrazolyltriazinats umfassen.

**[0027]** In einem weiteren Verfahrensschritt kann eine wässrige Lösung des abgesonderten dreiwertigen bis-Tetrazolyltriazinats hergestellt werden, und eine Salzlösung mit Gegenionen zum bis-Tetrazolyltriazin-Anion, insbesondere im Überschuss, zu der Lösung zugesetzt werden. Dadurch wird bis-Tetrazolyltriazinat ausgefällt. Das ausgefallte bis-Tetrazolyltriazinat wird abgesondert. Das Absondern kann auch hier ein Waschen und gegebenenfalls Trocknen des ausgefallten bis-Tetrazolyltriazinats umfassen.

**[0028]** Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Fig. 1 und von Ausführungsbeispielen erläutert.

**[0029]** Fig. 1 zeigt die Strukturformel von bis-Tetrazolyltriazin. Der Stoff stellt eine dreiwertige Säure dar, die mit Gegenionen schwerlösliche Salze bilden kann.

## 1. Herstellung von Mononatrium-bis-tetrazolyltriazinat

### 1.1 Synthese

**[0030]** 144 g Aminoguanidinnitrat, 73 g Natriumacetat (die Gewichtsangaben beziehen sich jeweils auf wasserfreies Salz) und 107 g 100%ige Essigsäure werden zu ca. 300 ml Wasser zugesetzt und gerührt. Das Gemisch wird danach auf 600 ml mit Wasser aufgefüllt, wobei sich eine klare Lösung bildet. Die Lösung wird auf 5°C gekühlt. 106 g festes Natriumnitrit wird in kleinen Portionen über einer Stunde hinweg zugegeben. Die Temperatur wird während der Zugabe zwischen 5 und 13°C gehalten. Eine Stunde nach der Zugabe wird die jetzt hellorange Lösung bei 5 - 13°C mittels eines Büchnerfilter filtriert, um ausgefallene Verunreinigungen zu entfernen. Die klare hellorange Lösung wird dann über Nacht bei Raumtem-

peratur ohne Rühren stehen gelassen. Die Farbe der Lösung wird während der dabei stattfindenden Reaktion allmählich dunkler und es entsteht Stickstoff. Innerhalb einiger Stunden beginnt das Mononatriumsalz in Form von hellgelben Kristallen auszufallen. Am nächsten Tag ist es vollständig ausgefallen. Die Kristalle werden filtriert und zweimal mit 20 ml eiskaltem Wasser und danach mit 400 ml technischem Ethanol gewaschen. Die Ausbeute an dem dabei gewonnenen Rohprodukt beträgt 59 g (59 % der Theorie).

**[0031]** Statt Aminoguanidinnitrat kann auch Aminoguanidinhydrochlorid oder Aminoguanidinsulfat im gleichen Molverhältnis zum Natriumnitrit eingesetzt werden. Dadurch kann eine um ca. 10 % höhere Ausbeute erreicht werden.

### 1.2 Reinigung

**[0032]** Das Rohprodukt hat sich für weitere Reaktionen als zu unrein erwiesen. Es wird daher durch Umkristallisation wie folgt gereinigt:

**[0033]** Das trockene Rohprodukt wird in 150 ml Wasser aufgeschlämmt. Dazu wird eine Menge an Natriumhydroxid zugegeben, die theoretisch erforderlich ist, um ein Trinatriumsalz zu bilden. Das Hydroxid kann entweder als Feststoff oder als eine konzentrierte Lösung zugegeben werden. Dabei löst sich das Rohprodukt auf. Sollte es sich nicht vollständig lösen, wird weiteres Natriumhydroxid zugesetzt bis eine vollständige Lösung eingetreten ist. Nach der Zugabe wird die Lösung auf 500 ml mit destilliertem Wasser verdünnt. Die Lösung enthält das Trinatriumsalz des bis-Tetrazolyltriazins. Zu der Lösung wird über einer Stunde hinweg so viel 50%ige Essigsäure zugegeben, dass ein pH-Wert von 5 bis 5,5 erreicht wird. Dabei ist zu beachten, dass das pH nicht unter 5 fallen sollte, weil sonst ein unreines Produkt gebildet wird. Anschließend wird die Lösung in einem Eisbad gekühlt und 4 Stunden lang langsam gerührt oder stehen gelassen. Dabei kristallisiert das Mononatriumbis-tetrazolyltriazinat aus. Der pastellgelbe Niederschlag wird über eine Filternutsche filtriert, dreimal mit 30 ml eiskaltem Wasser gewaschen, anschließend möglichst trocken gesaugt und zum Schluss mit Ethanol gewaschen bis kein Essiggeruch des Niederschlags mehr festzustellen ist. Die Ausbeute beträgt 51 g (86 % der Theorie).

## 2. Herstellung von Nickel(II)bis-tetrazolyltriazinat

**[0034]** 10,0 g (0,042 mol) des umkristallisierten Mononatriumbis-tetrazolyltriazinats werden in 40 ml destilliertem Wasser in einem 250 ml Becherglas eingeschlämmt. 3,5 g (0,0875 mol) Natriumhydroxid werden in 20 ml destilliertem Wasser in einem 100 ml Becher aufgelöst. Die Natriumhydroxidlösung wird in die Mononatriumbis-tetrazolyltriazinat-Suspension eingegossen und das dunkelorange Gemisch so lange gerührt, bis sich das Mononatriumbis-tetrazolyltriazinat voll-

ständig gelöst hat. Diese Lösung enthält nun reines Trinatriumsalz des bis-Tetrazolyltriazens in einem kleinen Natriumhydroxidüberschuss.

**[0035]** 600 ml Ethanol werden in ein 1 Liter Becherglas gefüllt. Die Trinatriumsalzlösung wird über 10 Minuten hinweg bei Raumtemperatur in das Ethanol eingetropfelt. Der dabei gebildete hellbraune Niederschlag (reines Trinatriumsalz) wird mittels eines Büchnertrichters abfiltriert und mit 100 ml Ethanol in mehreren Portionen gewaschen, um Natriumhydroxidreste zu entfernen. Der Niederschlag wird auf ein Uhrglas aufgetragen und bei 40°C unter Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 10,8 g (99 % der Theorie). Das Trinatriumsalz ist schwach hygroskopisch. Es soll daher in gut verschlossenen Gebinden oder als Lösung aufbewahrt werden.

**[0036]** 10,0 g (0,04 mol) des Trinatrium-bis-tetrazolyltriazens werden in eine 100 ml Messflasche eingewogen und auf 100 ml mit destilliertem Wasser aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden in einem 250 ml Becherglas mit destilliertem Wasser auf etwa 100 ml verdünnt. 10 ml 1 molare Nickelsulfatlösung werden über 5 Minuten hinweg in diese Lösung eingetropfelt. Dabei bildet sich ein graugrüner Niederschlag, der durch Filtration abgesondert wird. Der Filterkuchen wird mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen und bei 40°C unter Vakuum auf einem Uhrglas getrocknet. Die dabei erreichte Ausbeute ist bezogen auf das Triazenat quantitativ. Die Metallionen werden bei dem Verfahren im Überschuss eingesetzt, um das Triazenat vollständig zu fällen.

### 3. Herstellung von Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0037]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Kupfersulfatlösung verwendet. Das Produkt fällt als olivgrüner Niederschlag aus.

### 4. Herstellung von Kobalt(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0038]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Kobalt(II)chloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als rotbrauner Niederschlag aus.

### 5. Herstellung von Chrom(III)bis-tetrazolyltriazemat

**[0039]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Chrom(III)chloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als graugrüner Niederschlag aus.

### 6. Herstellung von Silber-bis-tetrazolyltriazemat

**[0040]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nik-

kelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Silbernitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

### 5 7. Herstellung von Blei(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0041]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Bleinitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

### 8. Herstellung von Zink(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0042]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Zinkchloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

### 9. Herstellung von Eisen(III)bis-tetrazolyltriazemat

**[0043]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Eisen(III)chloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als schwarzer Niederschlag aus.

### 10. Herstellung von Barium(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0044]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 20 ml 0,5 molare Bariumnitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

### 11. Herstellung von Mangan(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0045]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Mangan(II)chloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als rosa-farbener Niederschlag aus.

### 45 12. Herstellung von Magnesium(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0046]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Magnesiumsulfatlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

### 13. Herstellung von Calcium(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0047]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nickelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Calciumchloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als blassgel-

ber Niederschlag aus.

#### 14. Herstellung von Strontium(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0048]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Strontiumnitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als blassgelber Niederschlag aus.

#### 15. Herstellung von Cadmium(II)bis-tetrazolyltriazemat

**[0049]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Cadmiumchloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 16. Herstellung von Indium(III)bis-tetrazolyltriazemat

**[0050]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Indiumchloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 17. Herstellung von Lanthan(III)bis-tetrazolyltriazemat

**[0051]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Lanthannitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 18. Herstellung von Bismut(III)bis-tetrazolyltriazemat

**[0052]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Wismutnitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 19. Herstellung von Aluminium(III)bis-tetrazolyltriazemat

**[0053]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Aluminiumchloridlösung verwendet. Das Produkt zersetzt in der Lösung ohne Niederschlag. Die Lösung wird durch das Aluminiumchlorid zu sauer.

#### 20. Herstellung von Guanidin(bis-tetrazolyltriazemat)

**[0054]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Guanidinnitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 21. Herstellung von Aminoguanidin-bis-tetrazolyltriazemat

**[0055]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Aminoguanidinnitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 22. Herstellung von Diaminoguanidin-bis-tetrazolyltriazemat

**[0056]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Diaminoguanidinnitratlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 23. Herstellung von Triaminoguanidin-bis-tetrazolyltriazemat

**[0057]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Triaminoguanidinhydrochloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 24. Herstellung von Melaminium-bis-tetrazolyltriazemat

**[0058]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 100 ml 0,1 molare Melaminhydrochloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als blassgelber Niederschlag aus.

#### 25. Herstellung von Hydrazinium-bis-tetrazolyltriazemat

**[0059]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 10 ml 1 molare Hydrazinsulfatlösung verwendet. Das Produkt fällt als hellgelber Niederschlag aus.

#### 26. Herstellung von Guanylharnstoff-bis-tetrazolyltriazemat

**[0060]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 100 ml 0,1 molare Guanylharnstoffhydrochloridlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

#### 27. Herstellung von Ammonium-bis-tetrazolyltriazemat

**[0061]** Es wird wie bei der Herstellung von Nickel(II) bis-tetrazolyltriazemat vorgegangen. Statt 1 molarer Nikkelsulfatlösung werden jedoch 100 ml 0,1 molare Ammoniumsulfatlösung verwendet. Das Produkt fällt als gelber Niederschlag aus.

ber Niederschlag aus.

28. Sprengstoff mit einem Gemisch aus zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazenen

28.1 Unempfindliches Gemisch

**[0062]** Es wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gewichtsprozent (Gew.-%) Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 30 Gew.-% Barium(III)bis-tetrazolyltriazemat und 10 Gew.-% Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig unempfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 20 N auf.

28.2 Empfindliche Gemische

**[0063]** Es wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 15 Gew.-% Barium(III)bis-tetrazolyltriazemat und 25 Gew.-% Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat. Das Gemisch hat eine für viele Anwendungen geeignete Empfindlichkeit. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 2,5 N auf.

**[0064]** Weiterhin wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 5 Gew.-% Barium(III)bis-tetrazolyltriazemat und 35 Gew.-% Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat. Das Gemisch hat sich als verhältnismäßig empfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwa 0,4 N auf.

**[0065]** Darüber hinaus wurde ein Gemisch hergestellt aus 37 Gew.-% Strontiumnitrat, 13 Gew.-% Aluminiumpulver, 10 Gew.-% amorphem Bor mit einer Korngröße von unter 5 µm, 10 Gew.-% Barium(III)bis-tetrazolyltriazemat und 30 Gew.-% Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat. Das Gemisch hat sich ebenfalls als verhältnismäßig empfindlich erwiesen. Es weist eine Reibempfindlichkeit von etwas 1 N auf.

**[0066]** Bei allen oben aufgeführten Beispielen eines Sprengstoffs mit einem Gemisch aus zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazenen wird ein gleiches Gemisch aus Aluminium, Bor und Strontiumnitrat eingesetzt. Der Gesamtgehalt an Barium(III)bis-tetrazolyltriazemat und Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat beträgt stets 40%, wobei das Mischungsverhältnis der beiden bis-Tetrazolyltriazene variiert. Durch die Wahl des Mischungsverhältnisses lässt sich die Empfindlichkeit des Sprengstoffs oder Brennstoffs einstellen. Die Empfindlichkeit ist umso höher, je höher der Gehalt an Kupfer(II)bis-tetrazolyltriazemat ist.

## Patentansprüche

1. Bis-Tetrazolyltriazemat, wobei das bis-Tetrazolyltriazemat ein Guanidinsalz, ein Guanylharnstoffsalz, ein Melaminsalz oder ein Salz eines Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist.

2. Bis-Tetrazolyltriazemat nach Anspruch 1, wobei das Alkalimetall Na oder K ist und das Erdalkalimetall Mg, Ca, Sr oder Ba.
3. Sprengstoff oder Brennstoff enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei verschiedenen bis-Tetrazolyltriazenen oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazemat nach einem der vorhergehenden Ansprüche.
4. Sprengstoff oder Brennstoff nach Anspruch 3, wobei das Gemisch mindestens ein bis-Tetrazolyltriazemat nach Anspruch 1 oder 2 und/oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazemat eines Übergangsmetalls, insbesondere eines inneren Übergangsmetalls, ein Mono-, Di- oder Triaminoguanidinsalz, ein Ammoniak Salz oder ein Hydrazinsalz und/oder mindestens ein bis-Tetrazolyltriazemat eines Metalls, insbesondere In oder Al, enthält.
5. Sprengstoff oder Brennstoff nach Anspruch 4, wobei das Übergangsmetall La, Cu, Ni, Zn, Co, Mn, Cd oder Cr ist.
6. Sprengstoff oder Brennstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei kein Bleisalz und/oder Eisensalz von bis-Tetrazolyltriazenen enthalten ist.
7. Bis-Tetrazolyltriazemat oder Sprengstoff oder Brennstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei an mindestens einem der Tetrazolyl-Reste des bis-Tetrazolyltriazenats ein Wasserstoffrest durch eine Methylgruppe oder eine Aminogruppe substituiert ist.
8. Verwendung des Sprengstoffs nach einem der Ansprüche 3 bis 7 als Initialsprengstoff, als Sekundärsprengstoff oder als Zusatzstoff in einem Initialsprengstoff oder Sekundärsprengstoff zur Erhöhung von dessen Hitzebeständigkeit.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei der Initialsprengstoff kein Chlorat und/oder Perchlorat enthält.
10. Verwendung des Brennstoffs nach Anspruch 3 als Brennstoff eines Scheinziels, wobei das bis-Tetrazolyltriazemat ein Guanidinsalz oder ein Salz eines

Alkalimetalls oder eines Erdalkalimetalls ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines bis-Tetrazolyltriazenats mit folgenden Schritten:
- a) Synthese eines Mono-Natriumsalzes oder eines sonstigen Mono-Alkalimetallsalzes des bis-Tetrazolyltriazens als Rohprodukt, 5
  - b) Lösen des Rohprodukts in alkalischer wässriger Lösung, 10
  - c) Ansäuern der Lösung auf einen pH-Wert zwischen 5 und 6,
  - d) Kühlen der Lösung auf 0,1°C bis 10°C, sofern sie diese Temperatur nicht bereits hat, und Ruhenlassen der Lösung bei dieser Temperatur, 15
  - e) Absondern des dabei gebildeten Niederschlags.
12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei der in Schritt e) abgesonderte Niederschlag in einer alkalischen wässrigen Lösung gelöst wird und das dabei gebildete dreiwertige bis-Tetrazolyltriazenat, insbesondere durch Zusatz eines Alkohols, vorzugsweise Ethanol, ausgefällt und abgesondert wird. 20 25
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei eine wässrige Lösung des abgesonderten dreiwertigen bis-Tetrazolyltriazenats hergestellt wird, eine Salzlösung mit Gegenionen zum bis-Tetrazolyltriazen-Anion, insbesondere im Überschuss, zu der Lösung zugesetzt wird, um bis-Tetrazolyltriazenat auszufällen und das ausgefällte bis-Tetrazolyltriazenat abgesondert wird. 30 35

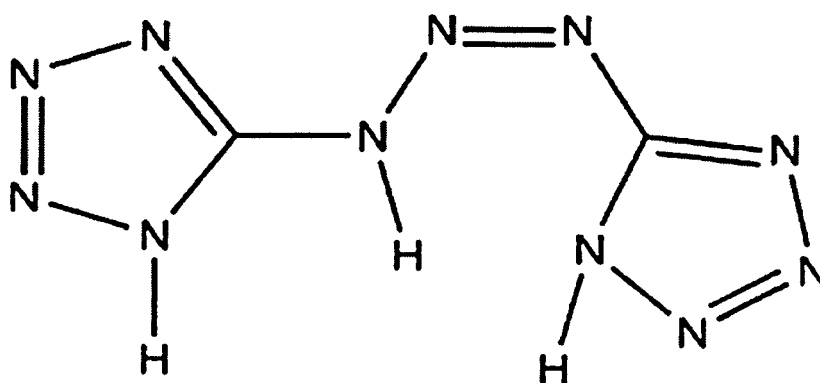
40

45

50

55





**Fig. 1**

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 2090745 A [0002]
- US 2004719 A [0003]

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- *Aus J. Thiele Justus Liebigs Ann. Chem.*, vol. 270, 54-63 [0002]
- **AUS EULGEM, P. J. et al.** *Chem. Eur. J.*, 2008, vol. 14, 3727-3736 [0003]