

文章编号: 1006-9941(2012)01-0035-05

4-氨基-1,2,4-三唑-NTO 盐的晶体结构及性能

徐容, 董海山, 孙杰

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 用 X 射线单晶衍射法测定了 4-氨基-1,2,4-三唑(4-AT)与 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)制得的盐(AT)(NTO)的单晶结构。结果表明: 该晶体为单斜晶系, 属 $P_{21/c}$ 空间群, 晶体学参数 $a = 7.071(2) \text{ \AA}$, $b = 6.361(3) \text{ \AA}$, $c = 18.792(7) \text{ \AA}$; $\beta = 96.43(3)^\circ$; $V = 839.9(5) \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_c = 1.694 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.145/\text{mm}$; $F(000) = 440$ 。在(AT)(NTO)晶体中, 4-AT 阳离子上所有的原子和 NTO 阴离子上所有的原子均在以各自三唑环为基础的一个平面上, 两平面夹角为 7.6° 。由真空安定性(VST)、撞击感度、摩擦感度和静电火花感度试验所得的真空放气量、特性落高、爆炸概率、50%发火电压、50%发火能分别为 $0.28 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ($100^\circ\text{C}/48 \text{ h}$), 124.7 cm , 0% , 12.841 kV 和 2.515 J , 表明, (AT)(NTO)对热是稳定的, 对撞击、摩擦和静电火花是不敏感的。

关键词: 物理化学; 4-氨基-1,2,4-三唑; 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO); 晶体结构; 性能; 结构化学

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.009

1 引言

长久以来,以黑索今(RDX)和梯恩梯(TNT)为主要成分的 B 炸药被广泛用于装填各种弹药和爆破器材^[1],但是 TNT 脆性大、容易形成裂纹、机械强度低、能量低、毒性大且安全性能较差,无法满足当今武器弹药对高能钝感及环保的要求^[2]。因此,美国空军现将新型含能材料(含能离子液体)作为基础和应用研究计划的一部分^[3]。对这种新型含能材料的要求包括:(1)高密度和高能量;(2)热稳定性/耐贮性;(3)危险性低(如撞击、摩擦和静电火花感度低及毒性低);(4)简单的制造路线、低成本。以含能盐为基的含能材料,具有较低的蒸汽压,较高的密度和能量,低易损性等优势。美国空军实验室(AFRL)一直致力于含能离子液体的结构设计、合成及其应用研究。他们选择了一些三唑类化合物作为阳离子,与强酸根阴离子如:硝酸、高氯酸和二硝酸铵铵等制备了一系列的含能离子盐^[4-5]。其中以 4-氨基-1,2,4-三唑高氯酸盐性能较好。而 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是一种低感高能量密度化合物,世界各国已经对其进行了广泛研究^[6-10],我国也对其性能及应用进行了深入的研究^[11-13]。虽然 NTO 性

能优越,制备工艺简单,生产成本低,但其强酸性限制了它的应用^[14]。由于 NTO 的强酸性($\text{p}K_a 3.67$),可与许多碱金属、碱土金属离子或带碱性的阴离子形成盐然后加以应用^[15-16]。因此,我们尝试将 NTO 作为含能离子化合物的阴离子,4-氨基-1,2,4-三唑(4-AT)作为阳离子形成一种新型的含能离子盐,研究其作为新型含能离子液体的可能性。因此,研制了 4-氨基-1,2,4-三唑与 NTO 形成的(AT)(NTO)盐,培养了它的单晶,分析了它的分子和晶体结构,为(AT)(NTO)进一步应用研究提供参考数据。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

甲醇、乙醚、4-氨基-1,2,4-三唑等均为分析纯,用 NTO 和 4-氨基-1,2,4-三唑通过中和反应合成了 4-氨基-1,2,4-三唑与 NTO 的盐(AT)(NTO)。

X 射线单晶衍射分析: 荷兰 ENRAF NONIUS CAD4 型四圆单晶衍射仪。温度为 $295(2) \text{ K}$, λ 为 0.71073 \AA 的 $\text{MoK}\alpha$ 射线,石墨单色器。

差示扫描量热(DSC)测试: 美国 PE 公司热分析系统。氮气气氛,流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $10 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

热重(TG)分析: 美国 TA 公司 TGA Q500 型热分析仪。氮气气氛,流速为 $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率

收稿日期: 2010-10-08; 修回日期: 2011-05-21

基金项目: 国家自然科学基金联合基金资助项目(11076002)

作者简介: 徐容(1971-),女,硕士,从事含能材料合成、性能及晶体制备研究。e-mail: xurwjy@sina.com

为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 $10\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 单晶培养

选取适量的(AT)(NTO)晶体, 加入适量的乙腈, 搅拌状态下加热至沸腾, 使其充分溶解, 冷却至室温后过滤, 将滤液放在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中进行单晶培养, 3 d 后即可得到无色的片状晶体。

2.3 试剂与仪器

选取尺寸为 $0.30\text{ mm}\times 0.25\text{ mm}\times 0.12\text{ mm}$ 的单晶, 在 CAD4 型四圆单晶衍射仪上, 用波长为 0.71073 \AA 的 $\text{MoK}\alpha$ 射线, 石墨单色器, 晶胞参数用回摆照相测定, 用回摆法收集整个倒易空间的衍射数据。在 $295(2)\text{ K}$ 温度条件下, 在 θ 为 $2.18^{\circ}\sim 25.50^{\circ}$ 范围内, 共收集衍射点 1721 个 ($-8\leq h\leq 8, 0\leq k\leq 7, -3\leq l\leq 22$), 其中独立衍射点 1550 个 ($R_{\text{int}}=0.0140$)。 $I>2\sigma(I)$ 衍射点 1230 个, 全部数据经 LP 校正和经验吸收校正, 整个计算工作在 Founder 5166 计算机上用 SHEL XL97 程序完成。

3 实验结果与讨论

3.1 晶体结构测量结果

四圆单晶衍射仪实测(AT)(NTO)晶体中的分子结构和分子在晶胞中的堆积方式分别如图 1 和图 2 所示。非氢原子坐标和等效温度因子见表 1, 键长和键角数据见表 2 和表 3, 各向异性移动参数见表 4, 氢原子坐标和等效温度因子见表 5。

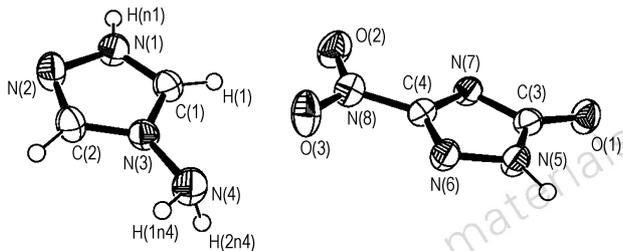


图 1 (AT)(NTO) 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of (AT)(NTO)

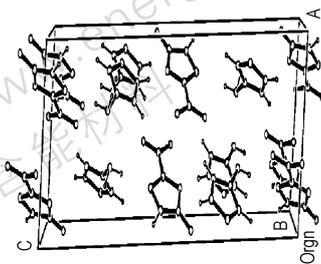


图 2 (AT)(NTO) 分子在晶胞中的堆积

Fig. 2 Packing of the (AT)(NTO) molecule in crystal lattice

表 1 (AT)(NTO) 非氢原子坐标和等效温度因子

Table 1 Nonhydrogen atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent temperature factor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for (AT)(NTO)

	x	y	z	U(eq)
O(1)	366(3)	13438(3)	-838(1)	42(1)
O(2)	932(3)	6965(3)	98(1)	49(1)
O(3)	4268(3)	8023(3)	1195(1)	52(1)
N(1)	7565(3)	11885(3)	1513(1)	37(1)
N(2)	8468(3)	11184(3)	2148(1)	42(1)
N(3)	7251(3)	14305(3)	2263(1)	32(1)
N(4)	6651(4)	16218(4)	2251(1)	45(1)
N(5)	1347(3)	13013(3)	379(1)	35(1)
N(6)	2305(3)	11552(3)	815(1)	35(1)
N(7)	2101(3)	10529(3)	-347(4)	32(1)
N(8)	3696(3)	8255(3)	562(1)	37(1)
C(1)	6818(4)	13727(4)	1584(1)	34(1)
C(2)	8252(4)	12708(4)	2593(1)	37(1)
C(3)	1203(4)	12412(4)	-320(1)	32(1)
C(4)	2690(3)	10153(4)	341(1)	29(1)

表 2 键长测试结果

Table 2 Experimental bond lengths

bond	length/ \AA	bond	length/ \AA
O(1)—C(3)	1.263(3)	N(1)—C(1)	1.298(3)
O(2)—N(8)	1.223(2)	N(2)—C(2)	1.300(3)
O(3)—N(8)	1.222(3)	N(3)—N(4)	1.416(3)
N(1)—N(2)	1.365(3)	N(1)—H(n1)	0.91(3)
N(3)—C(1)	1.330(3)	N(3)—C(2)	1.348(3)
N(4)—H(1n4)	0.86(3)	N(4)—H(2n4)	0.94(4)
N(5)—C(3)	1.360(3)	N(5)—N(6)	1.367(3)
N(6)—C(4)	1.308(3)	N(7)—C(4)	1.335(3)
N(7)—C(3)	1.360(3)	N(8)—N(4)	1.439(3)
C(1)—H(1)	0.92(2)	C(2)—H(2)	0.94(3)

表 3 键角测试结果

Table 3 Experimental bond angles

bond	angle/ $(^{\circ})$	bond	angle/ $(^{\circ})$
C(1)—N(1)—N(2)	111.1(2)	C(1)—N(1)—H(n1)	127.1(16)
C(2)—N(2)—N(1)	104.0(2)	C(1)—N(3)—C(2)	106.6(2)
C(2)—N(3)—N(4)	129.5(2)	N(3)—N(4)—H(1n4)	106.6(19)
H(1n4)—N(4)—H(1n4)	103(3)	C(3)—N(5)—N(6)	111.4(2)
C(4)—N(7)—C(3)	102.54(18)	O(3)—N(8)—O(2)	123.9(2)
O(2)—N(8)—C(4)	117.4(2)	N(1)—C(1)—N(3)	107.2(2)
N(3)—C(1)—H(1)	125.3(15)	N(2)—C(2)—N(3)	111.1(2)
N(3)—C(2)—H(2)	125.9(5)	O(1)—C(3)—N(7)	127.3(2)
N(7)—C(3)—N(5)	107.4(2)	N(6)—C(4)—N(7)	118.1(2)
N(7)—C(4)—N(8)	121.3(2)	N(2)—N(1)—H(n1)	121.4(17)
C(1)—N(3)—N(4)	123.9(2)	N(3)—N(4)—H(2n4)	109(2)
C(4)—N(6)—N(5)	100.48(18)	O(3)—N(8)—C(4)	118.8(2)
N(1)—C(1)—H(1)	127.5(16)	N(2)—C(2)—H(2)	123.0(15)
O(1)—C(3)—N(5)	125.2(2)	N(6)—C(4)—N(8)	120.5(2)

表 4 各向异性移动参数($\text{\AA} \times 10^3$)Table 4 Anisotropic displacement parameters($\text{\AA} \times 10^3$)

atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	56(1)	37(1)	32(1)	1(1)	-4(1)	9(1)
O(2)	58(1)	37(1)	53(1)	-8(1)	10(1)	12(1)
O(3)	60(1)	59(1)	37(1)	15(1)	3(1)	19(1)
N(1)	46(2)	37(1)	15(1)	-3(1)	3(1)	5(1)
N(2)	47(2)	44(1)	35(1)	3(1)	0(1)	13(1)
N(3)	35(1)	35(1)	26(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
N(4)	56(2)	46(2)	33(1)	-7(1)	3(1)	12(1)
N(5)	45(1)	27(1)	33(1)	-1(1)	2(1)	6(1)
N(6)	41(1)	29(1)	33(1)	1(1)	2(1)	3(1)
N(7)	39(1)	28(1)	28(1)	0(1)	3(1)	1(1)
N(8)	39(1)	35(1)	38(1)	3(1)	8(1)	3(1)
C(1)	35(2)	38(2)	29(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(2)	38(2)	45(2)	29(1)	2(1)	0(1)	7(1)
C(3)	36(2)	29(1)	30(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(4)	31(2)	26(1)	31(1)	0(1)	6(1)	-1(1)

Note: The anisotropic displacement factor exponent takes the form:

$$-2 \pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$$

表 5 氢原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 5 Hydrogen atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent temperature factor ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8790(3)	12690(4)	3076(14)	39(7)
H(n1)	7630(4)	11170(4)	1097(15)	55(9)
H(1)	6150(4)	14530(4)	1235(13)	45(7)
H(1n4)	6970(4)	16160(4)	3007(17)	56(9)
H(2n4)	7410(5)	17320(5)	2400(2)	97(14)

晶体分析结果表明,该晶体为单斜晶系,属 $P_{21/c}$ 空间群,晶体学参数 $a = 7.071(2) \text{\AA}$, $b = 6.361(3) \text{\AA}$, $c = 18.792(7) \text{\AA}$; $\beta = 96.43(3)^\circ$; $V = 839.9(5) \text{\AA}^3$; $Z = 4$; $D_c = 1.694 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.145/\text{mm}$; $F(000) = 440$ 。晶体结构测定中,非氢原子坐标由直接法获得,氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到,结构参数为 160 个,由全矩阵最小二乘法优化。非氢原子采用各向异性热参数,氢原子采用各向同性热参数修正,最终偏差因子 R_1 为 0.0399, $R_{w2} = 0.094$, 最佳拟合度 S 为 0.992, $W = \sigma^2(F_0^2) + (0.1074P)^2$, 其中 $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ 。最终差值 Fourier 图上的最高峰 ($\Delta\rho$)_{max} = 0.198 e/ \AA^3 ; 最低峰: ($\Delta\rho$)_{min} = -0.210 e/ \AA^3 。

3.2 (AT)(NTO) 分子结构讨论

从图 1 可以看出, (AT)(NTO) 分子是由一个 NTO 负离子和一个 4-氨基三唑上正离子组成的, 从图中还可看出原 NTO 分子位于 N(7) 上的氢原子已转

移到 4-氨基三唑上 N(1) 位置处, 表明 NTO 与 4-AT 发生了酸碱中和反应, 生成了目标产物 (AT)(NTO)。从平面方程的计算及晶体结构图可以发现, 在 4-AT 阳离子上所有的原子均在以三唑环为基础的一个平面上, 其平面方程为: $C_1C_2N_1N_2N_3N_4H_{n1}H_1H_2H_{1n4}H_{2n4}$:

$$6.2140x + 2.6747y - 6.0586z = 6.9564$$

(偏差为 0.0055 \AA)。

NTO 阴离子上所有原子也在以三唑环为基的一个平面上, 其平面方程为: $C_3C_4N_5N_6N_7N_8H_{n1}O_1O_2O_3$:

$$6.2056x + 2.9791y - 3.7484z = 4.5675$$

(偏差为 0.0025 \AA)。

计算表明, 两平面的夹角为 7.6° , 所有 NTO 阴离子和 4-AT 阳离子中键长、键角均属正常范围。

(AT)(NTO) 分子中 4-AT 阳离子三唑环氮上的氢原子和氨基上的氢原子与 NTO 阴离子上的氮原子及 4-AT 阳离子三唑环上的氮原子形成氢键, 氢键参数如表 6 所示。从表 6 可以看出, (AT)(NTO) 分子中 NTO 阴离子和 4-AT 阳离子之间不仅有离子键还有氢键相连, 使得分子排列规则, 这种结构使分子间排列得更整齐, 分子排列更加紧密, 晶体结构更加稳定, 从而使 (AT)(NTO) 的密度达到 $1.694 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

表 6 (AT)(NTO) 分子内氢键的键长和键角

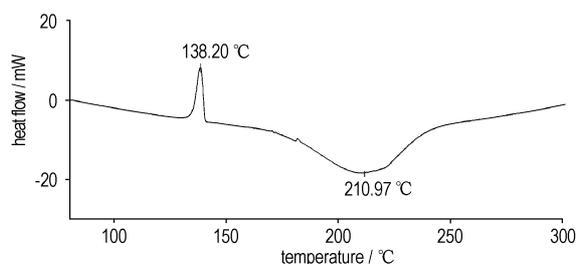
Table 6 Specified hydrogen bonds for (AT)(NTO)

atom D	atom H	atom A	D—H / \AA	H...A / \AA	D...A / \AA	D—H...A / ($^\circ$)
N(1)	H(n1)	N(7)	0.91(3)	1.80(3)	2.706(3)	173(2)
N(4)	H(1n4)	N(6)	0.86(3)	2.23(3)	3.085(3)	171(3)
N(4)	H(2n4)	N(2)	0.94(4)	2.63(4)	3.524(4)	159(3)

3.3 (AT)(NTO) 的性能

3.3.1 (AT)(NTO) 的 DSC 分析

按 GJB502.1 方法, 气氛 N_2 、流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 测得 (AT)(NTO) 的 DSC 曲线, 如图 3 所示。

图 3 (AT)(NTO) 的 DSC 曲线 (升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)Fig.3 DSC curve of (AT)(NTO) at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

3.3.2 (AT)(NTO)的热重分析

按 GJB772A-1997 中方法 502.1, 气氛 N_2 , 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 气体流量 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 $10\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, 测得(AT)(NTO)的 TG-DTG 曲线如图 4 所示。由图 4 可知, (AT)(NTO)的外推起始温度为 $172\text{ }^\circ\text{C}$, 结束分解温度在 $210\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 在结束分解时产物的剩余量接近 40%。(AT)(NTO)中 4-AT 的理论含量为 42%, 这表明, 在测试温度范围内, (AT)(NTO)中只有 NTO 离子发生了分解反应, 而 4-AT 离子几乎全部未发生分解。

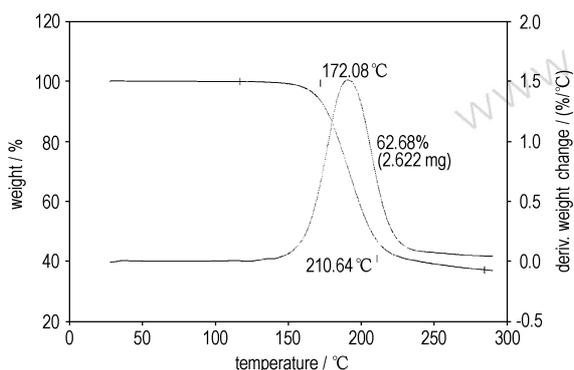


图 4 (AT)(NTO)的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curves of (AT)(NTO)

3.3.3 (AT)(NTO)的热安定性

按 GJB772A-1997 中方法 501.2 和 502.3 对 (AT)(NTO)和 NTO 进行了真空安定性(VST)和热失重(TG)试验, 结果见表 7。为便于比较, 同时列出 NTO 的数据。从表 7 可以看出, (AT)(NTO)的 VST 数据在 48 h, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的放气量为 $0.28\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$, 远低于 $2\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ 的标准, 只比 NTO 稍大, 表明其热安定性很好。恒温 TG 数据也表明, (AT)(NTO)的热安定性好。

表 7 (AT)(NTO)的真空安定性和热失重试验数据

Table 7 VST and TG tested data of (AT)(NTO)

test methods	materials	$V_H/\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$	test conditions
VST	(AT)(NTO)	0.28	$100\text{ }^\circ\text{C}$, 48 h
	NTO	0.20	$100\text{ }^\circ\text{C}$, 48 h
TG	(AT)(NTO)	0.02	$75\text{ }^\circ\text{C}$, 24 h
	NTO	0.13	$100\text{ }^\circ\text{C}$, 48 h

Note: V_H is the value of evolved gas.

3.3.4 感度的测定

按 GJB772A-1997 方法 601.1、601.2 和 602.1 标准方法测试了(AT)(NTO)和 NTO 的撞击感度和摩擦感度, 结果见表 8 和表 9。由表 8 和表 9 可知,

(AT)(NTO)的摩擦感度和撞击感度的爆炸概率均为 0, 特性落高为 124.7 cm , 其感度比 NTO 低, 静电火花感度也比 NTO 低很多, 因此(AT)(NTO)为不敏感炸药, 在不敏感弹药中有潜在的应用前景。

表 8 (AT)(NTO)和 NTO 的感度测试结果

Table 8 Sensitivities of (AT)(NTO) and NTO

materials	friction sensitivity/%	impact sensitivity/%	H_{50}/cm
(AT)(NTO)	0	0	124.7
NTO	6	7	92

表 9 (AT)(NTO)的静电火花感度测试结果

Table 9 Sensitivities to static electricity spark of (AT)(NTO) and NTO

materials	50% fire voltage/kV	50% fire energy/J
(AT)(NTO)	12.841	2.515
NTO	5.998	0.549

4 结论

(1) X 射线单晶衍射测试结果为: (AT)(NTO)晶体为单斜晶系, 属 $P_{21/c}$ 空间群, 晶体学参数 $a = 7.071(2)\text{ \AA}$, $b = 6.361(3)\text{ \AA}$, $c = 18.792(7)\text{ \AA}$; $\beta = 96.43(3)^\circ$; $V = 839.9(5)\text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $D_c = 1.694\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\mu = 0.145/\text{mm}$; $F(000) = 440$ 。在(AT)(NTO)晶体中, 4-AT 阳离子上所有的原子和 NTO 阴离子上所有的原子均在以各自三唑环为基础的一个平面上, 两平面夹角为 7.6° 。(AT)(NTO)分子中 NTO 阴离子和 4-AT 阳离子之间不仅有离子键还有氢键相连, 使得分子排列规则, 晶体结构更稳定。

(2) 感度测试和热安定性测试表明(AT)(NTO)的感度低, 热安定性好。

致谢: 四川大学的毛治华老师测试了晶体结构, 材料化学研究室的周建华、姚燕群、沈永兴、夏敬琼等测试了 DSC、热安定性等, 以上同志对本工作给予了大力协助, 特此致谢!

参考文献:

- [1] 孙国祥, 陈鲁祥. B 炸药的品种、组成和性能[J]. 火炸药, 1989 (1): 15-21.
- [2] Voigt H W. Castable explosive containing TNT and a reaction product of a diisocyanate and 1,4-butyleneoxide polyglycol; US 34477980[P].
- [3] Brand A, Hawkins T, Drake G. Air Force Research Laboratory Edwards AFB, CA Energetic Ionic Liquids as TNT Replacements (Preprint), AFRL-PR-ED-TP-2006-08.
- [4] Gregory Drake, Greg Kaplan. A new family of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1, 2, 3-triazolium nitrates [J]. Journal of

- Chemical Crystallography*, 2005.
- [5] Gregory Drake, Tommy Hawkins, Adam Brand. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 174–180.
- [6] Kofirm T P, Pevzner M S, Zhukova L N, et al. Methylation of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one[J]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1980, 16(2): 78–82.
- [7] Lee K Y. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, A less sensitive explosive. LA 10302-MS, DE86009787[R].
- [8] Lonnie Chapman. NTO development at Los Alamos. LA-UR-88-3163, DE89000356[R].
- [9] Alain Becuwe, Delclos A. Low sensitivity explosive compounds for low vulnerability warheads[J]. *Propellant Explosives Pyrotechnics*, 1993(18): 1–10.
- [10] Singh G, Inder Pal Singh Kapoor, Sunli Kumar Tiwari, et al. Studies on energetic compounds Part 16. Chemistry and decomposition mechanisms of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001(B81): 67–82.
- [11] 左玉芬, 聂福德, 郁卫飞, 等. NTO 基 PBX 热行为及其与金属的相容性[J]. 含能材料, 2009, 17(1): 55–58.
ZUO Yu-fen, NIE Fu-de, YU Wei-fei, et al. Thermal behaviors of NTO-based PBXs and their compatibilities with metals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 55–58.
- [12] 薛其彬, 黄辉, 康彬, 等. NTO 晶体生长: 从分形结构到立方结构[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 149–154.
XUE Qi-bin, HUANG Hui, KANG Bin, et al. NTO crystal growth: From fractal to cube-shaped structure[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 149–154.
- [13] 熊贤锋, 王晓峰, 王亲会. 含 NTO 的 TNT 基熔铸炸药研究[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 70–72.
XIONG Xian-feng, WANG Xiao-feng, WANG Qin-hui. A research on the TNT-based castable explosives containing NTO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 70–72.
- [14] Lee K Y. Binary eutectics formed between ammonium nitrate and initial characterization[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1983(1): 109–122.
- [15] Singh G, Felix S P. Studies on energetic compounds. Part 32: Crystal structure, thermolysis and applications of NTO and its salts[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2003(649): 71–83.
- [16] MA Hai-xia, SONG Ji-rong, SUN Xiao-hong, et al. Preparation, crystal structure and thermodynamic properties of $[Mg(H_2O)_6](NTO)_2 \cdot 2H_2O$ [J]. *Thermochimica Acta*, 2002(389): 43–47.

Crystal Structure and Properties of 4-Amino-1,2,4-triazole NTO Salt

XU Rong, **DONG Hai-shan**, SUN Jie

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The single crystal structure of 4-amino-1,2,4-triazole NTO salt ((AT)(NTO)) prepared by neutral reaction of 4-amino-1,2,4-triazole (4-AT) and NTO was determined by a four-circle X-ray diffractometer. The results show that the crystal is monoclinic, space group $P_{21/c}$ with main crystallography parameters $a = 7.071(2) \text{ \AA}$, $b = 6.361(3) \text{ \AA}$, $c = 18.792(7) \text{ \AA}$, $\beta = 96.43(3)^\circ$, $V = 839.9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.694 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.145/\text{mm}$, $F(000) = 440$. The atoms of the 4-AT cation and the atom of the NTO anion in (AT)(NTO) crystal are in a plane of self-triazole ring. The two plane angle is 7.6° . The values of standard volume of gas evolved by $100^\circ\text{C}/48 \text{ h}$, 50% drop height of impact sensitivity, explosion probability of friction sensitivity, 50% fire voltage and 50% fire energy by vacuum stability test(VST) and sensitivity tests to impact, friction and static electricity spark are $0.28 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 124.7 cm , 0% , 12.841 kV and 2.515 J , respectively, indicating that (AT)(NTO) is thermally stable and insensitive to impact, friction and spark.

Key words: physical chemistry; 4-amino-1,2,4-triazole NTO salt; synthesis; crystal structure; property

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.009