

文章编号: 1006-9941(2016)12-1151-05

草酰肼二硝酸盐的合成及晶体结构

贾思媛¹, 王伯周^{1,2}, 毕福强^{1,2}, 张家荣¹, 王民昌¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 以草酸二乙酯和水合肼为原料, 经取代、中和反应合成草酰肼二硝酸盐(OHDN), 总收率为 97%, 并通过红外光谱、核磁共振、元素分析等进行了结构表征; 研究了草酰肼在稀硝酸中的水解反应, 确定了水解产物为草酸和硝酸肼; 优化了 OHDN 合成条件, 确定适宜的反应条件: 温度为 40 °C, 时间为 2 h; 同时研究了 OHDN 在高温和室温水溶液中的稳定性, 结果表明, OHDN 在高温水溶液中化学稳定性差, 而在室温水溶液中较为稳定; 培养获得了 OHDN · 2H₂O 单晶, 结构分析表明: OHDN · 2H₂O 晶体结构属单斜晶系, 空间群为 $P2(1)/n$, $a=0.4639(13)$ nm, $b=1.0992(3)$ nm, $c=1.0570(3)$ nm, $V=0.5301(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.755$ g · cm⁻³, $F(000)=292$, $R_1=0.0855$, $wR_2=0.0895$ 。

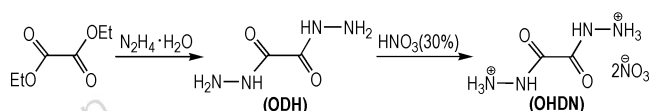
关键词: 草酰肼二硝酸盐; 合成; 晶体结构**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.003

1 引言

为了满足现代战争对武器“远程打击、高效毁伤”的要求, 填装弹药的能量得到不断提高, 但其感度也随之增大, 在生产、运输、贮存和使用过程中遇到外界能量刺激时易产生意外爆炸, 造成重大经济损失和人员伤亡。因此, 国内外积极开发不敏感含能材料, 以提高武器的战场生存能力, 满足现代战争的需要^[1-10]。近年来, 含能盐成为不敏感含能材料领域研究的热点之一^[11-14], 其中, 草酰肼二硝酸盐(OHDN)^[15]具有零氧平衡、密度大(1.945 g · cm⁻³)、能量高(爆速为 8594 m · s⁻¹)、感度较低(撞击感度 7 J, 摩擦感度 200 N)的特性, 同时具有反应步骤短、产品收率高、成本低、可大规模生产等特点, 在高能混合炸药和固体推进剂领域具有潜在的应用前景。

Fischer 等^[15]利用草酰肼和 30% 的硝酸进行中和反应合成出 OHDN, 但是未明确反应温度和反应时间。本研究参考文献[15]方法获得了 OHDN, 并进行了结构鉴定具体合成路线为 Scheme 1。研究了在高温条件下, 草酰肼在稀硝酸溶液中的水解反应研究,

对水解产物进行了分析鉴定, 推测了水解反应机理; 并通过降低反应温度, 减少草酰肼水解反应的发生, 优化了 OHDN 的反应条件。研究了高温条件和室温条件下 OHDN 在水溶液中的稳定性, 并首次获得 OHDN 二水合物的单晶, 采用 x-射线衍射对单晶结构进行了分析。

**Scheme 1** The synthetic routes of OHDN

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

仪器: NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; Vario EL-III 型元素分析仪, 德国 EXEMENTAR 公司; LC-2010A 液相色谱仪, 日本岛津公司。

试剂: 草酸二乙酯, 分析纯, 西安福晨化学试剂有限公司; 水合肼(质量分数 80%), 西安福晨化学试剂有限公司; 硝酸, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 乙醇, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

收稿日期: 2016-04-21; 修回日期: 2016-07-14

作者简介: 贾思媛(1981-), 女, 副研究员, 主要从事高能量密度材料合成与性能研究。e-mail: jiasiyuan125@163.com

通信联系人: 王伯周(1967-), 男, 研究员, 主要从事高能量密度材料合成与性能研究。e-mail: wbz600@163.com

2.2 实验过程

2.2.1 草酰肼(OHDH)的合成

室温下,将 6 mL 80%的水合肼和 100 mL 乙腈加入反应瓶中,滴加 7.31 g 草酸二乙酯,加料完毕,在室温搅拌反应 4 h,反应液经过滤、乙醇淋洗、干燥得草酰肼 5.73 g,收率 97%,纯度 98%(液相)。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500MHz) δ : 9.93 (2H), 4.47 (4H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125MHz) δ : 158.4; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3284, 3180, 1646, 1579, 1531, 1421, 1319, 1293, 1255, 1124, 952, 828, 718; Anal. Calcd. for $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (%): C 20.34, N 47.44, H 5.12, Found: C 20.15, N 47.52, H 4.78。

2.2.2 草酰肼二硝酸盐(OHDN)的合成

将 2.36 g 草酰肼分批加入到 11 mL 质量分数为 30%的稀硝酸中,在 40 °C 保温 2 h,冷却至室温,将反应液加入到 20 mL 乙醇中,过滤,滤饼经乙醇淋洗、干燥得白色固体 4.83 g,收率 99%。 ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 10.134 (N—H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 156.943; ^{15}N NMR (DMSO, 50 MHz): -3.65, -255.21, -322.34; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3115, 3002, 2900, 1695, 1586, 1506, 1384; Anal. Calcd. for $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_8$ (%): C 9.87, H 3.30, N 34.43; Found: C 9.73, H 3.35, N 34.33。

2.2.3 草酰肼二硝酸盐二水合物(OHDN · 2H₂O)单晶培养

在室温下,将 OHDN 自制样品加入到水中,充分溶解后,过滤出不溶物得到无色饱和溶液,置于干净的培养瓶中,室温下放置一段时间后,得到无色透明晶体。

3 结果与讨论

3.1 草酰肼水解反应研究

参照文献[15]的合成方法,开展了草酰肼和 30%硝酸在 80 ~ 100 °C 高温条件下的反应研究。实验过程中发现,反应完毕,冷却反应液,析出无色透亮的固体,结构鉴定为草酸(^{13}C NMR 的化学位移为 161.06)。将乙醇加入滤液中,有较少的固体析出,经过结构鉴定发现是硝酸肼和 OHDN 的混合物, ^{15}N NMR 的鉴定图谱如图 1 所示。浓缩滤液得到大量的白色固体,容易吸潮,经过结构鉴定发现该化合物为硝酸肼。在高温条件下反应温度对草酸收率的影响见表 1。

实验中发现,反应温度越高,草酸和硝酸肼的含量越多,OHDN 的含量越少。可见,较高的反应温度条件不适用于草酰肼和硝酸的中和反应。

表 1 反应温度对草酸收率的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on yield of oxalic acid

temperature / °C	80	90	100
yield / %	15	23	35

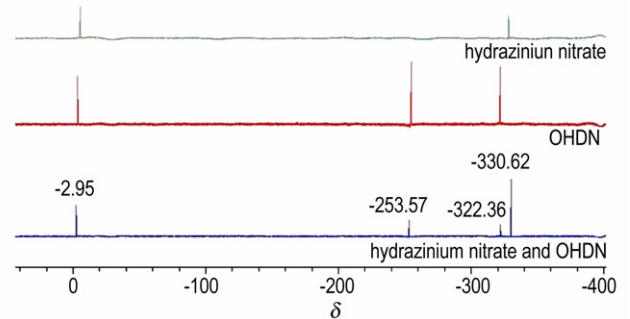
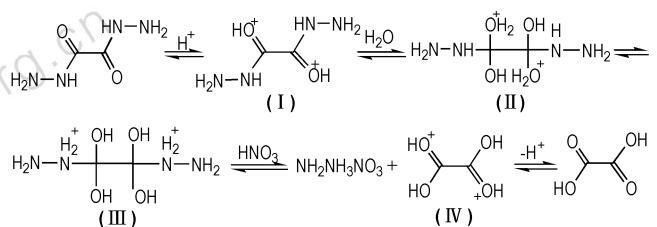


图 1 硝酸肼,OHDN 及其混合物的 ^{15}N NMR 图谱

Fig. 1 ^{15}N NMR spectra of hydrazinium nitrate, OHDN, mixture of hydrazinium nitrate and OHDN

3.2 草酰肼水解反应机理研究

根据以上实验结果推测草酰肼在高温酸催化下水解产物为酸和胺。酸催化时,硝酸可使草酰肼的羰基质子化,还可中和平衡体系中产生的肼,近而生成硝酸肼盐,可促进平衡向水解方向进行^[16]。其中反应机理如 Scheme 2。



Scheme 2 Hydrolysis reaction mechanism of oxalyldihydrazide

首先,草酰肼在稀硝酸的作用下发生质子化,水分子进攻质子化的草酰肼 I,质子化的草酰肼亲电能力非常强,它与亲核能力不太强的水反应较未质子化的酯快,形成了正离子四面体的中间体(II),(II)质子转移成(III),(III)脱去肼基和水溶液中的硝酸中和生成硝酸肼盐,得到中间体(IV),(IV)在消除质子后得到草酸,这是可逆反应。由于硝酸与生成的肼反应生成硝酸肼,促进平衡向水解方向完成。

3.3 OHDN 合成工艺优化

3.3.1 反应温度的影响

考察了反应时间为 2 h, 不同反应温度对 OHDN 收率的影响, 具体结果见表 2。

表 2 反应温度对 OHDN 收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on yield of OHDN

temperature / °C	20	30	40	50	60	70
yield/%	85	93	99	99	75	30

由表 2 可看出, 反应温度低于 40 °C, 反应不完全, 收率较低; 温度为 40 °C 和 50 °C, 反应收率最高达到了 99%, 当反应温度高于 60 °C 时, 草酰肼水解反应速度加快, OHDN 的收率大幅降低, 因此, 适宜的反应温度为 40 °C。

3.3.2 反应时间的影响

考察了反应温度为 40 °C, 不同反应时间对 OHDN 收率的影响, 具体结果见表 3。

表 3 反应时间对 OHDN 收率的影响

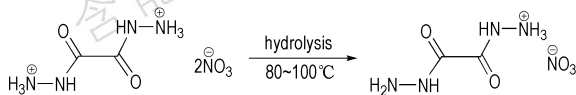
Table 3 Effect of reaction time on yield of OHDN

time/h	1	2	3	4	5
yield/%	85	99	99	99	98

从表 3 中可以看出, 当反应时间 1 h, 反应不完全, 收率只有 85%; 当反应时间为 2 h 时, 收率达到最高, 为 99%, 反应完全; 继续延长反应时间, 收率无明显变化, 因此, 最适宜反应时间应为 2 h。

3.4 OHDN 在水溶液中的稳定性研究

由于在材料的重结晶工艺和应用过程中, OHDN 均可能会接触到水, 研究了 OHDN 在纯水体系中的稳定性。将 OHDN 置于水中, 升温至 80~85 °C 固体全溶, 冷却后析出固体, 但是, 经结构鉴定, 产物为草酰肼一硝酸盐 (OHN), 且转化率高达 87%。推测 OHDN 在高温水溶液中不稳定, 在水分子的作用下容易发生质子转移, 失去一分子的硝酸, 生成 OHN (Scheme 3)。可见, OHDN 在热水中的稳定性较差, 因此, OHDN 不能用热水进行重结晶, 在应用过程中也应避免接触热水。



Scheme 3 The synthetic reaction and by-reaction of OHDN

为了研究 OHDN 在冷水中的稳定性, 将 OHDN 溶于冷水中配成饱和溶液, 室温放置, 析出质量较好的单晶, 采用 x-射线衍射对单晶进行了分析, 经结构解析发现, 所得单晶为 OHDN 的二水合物 (OHDN · 2H₂O)。可见, OHDN 在室温水溶液中化学稳定性良好, 但是晶体结构中掺杂了水分子, 导致密度下降, 仅为 1.755 g · cm⁻³, 低于 OHDN 的晶体密度 (1.945 g · cm⁻³)^[15], 难以发挥其应有的能量水平。

3.5 OHDN · 2H₂O 的晶体结构分析

OHDN · 2H₂O 的晶体参数、数据收集及结构修正列于表 4, 分子结构及其在晶胞中的堆积方式见图 1 与图 2, 部分键长、键角及二面角、氢键见表 5~7。

从图 2 可以看出, 草酰肼阳离子以 C—C 键为中心形成一个中心对称结构, 草酰肼的末端氮原子上连接有三个氢原子, 可见, 成盐反应是硝酸的一个 H 质子转移到了肼基端上的 N 原子上。由图 2 和表 7 中数据可知, 二面角 N(2)—N(1)—C(1)—O(1), N(2)—N(1)—C(1)—C(1) #1 键角分别为 -4.1°, 178.0° 可知草酰肼阳离子为平面结构。

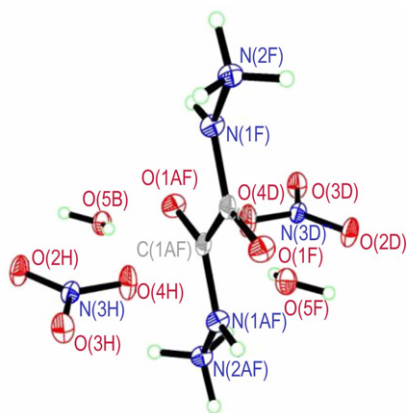


图 2 OHDN · 2H₂O 的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of OHDN · 2H₂O

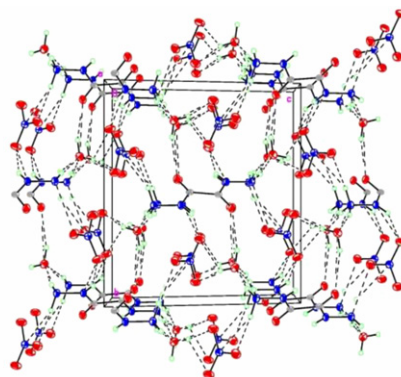


图 3 OHDN · 2H₂O 的晶胞堆积图

Fig. 3 Packing view of OHDN · 2H₂O

表 4 OHDN · 2H₂O 的晶体结构数据Table 4 Crystal structure data of OHDN · 2H₂O

formula	C ₂ H ₁₂ N ₆ O ₁₀
formula mass	280.18
crystal system	monoclinic
space group	<i>P</i> 2(1)/ <i>n</i>
<i>a</i> /nm	0.4639(13)
<i>b</i> /nm	1.0992(3)
<i>c</i> /nm	1.0570(3)
<i>V</i> /nm ³	0.5301(2)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> /g · cm ⁻³	1.755
<i>F</i> (000)	292
crystal size/nm	0.33×0.29×0.13
completeness to $\theta = 25.08^\circ$	99.4%
reflections collected/unique	2595/944
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.020
final <i>R</i> indexes [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0855
final <i>R</i> indexes (all data)	0.0895
largest diff peak and hole (e · nm ⁻³)	0.552 and -0.406

表 5 OHDN · 2H₂O 与 OHDN 的部分键长比较Table 5 Selected bond lengths of OHDN · 2H₂O compared with OHDN nm

bond	OHDN · 2H ₂ O	OHDN
N(1)—C(1)	1.319	1.330
N(1)—N(2)	1.406	1.415
O(1)—C(1)	1.229	1.227
N(1)—H(1)	0.860	0.858
N(2)—H(2A)	0.890	0.894
N(2)—H(2B)	0.890	0.913
N(2)—H(2C)	0.890	0.855
N(3)—O(4)	1.243	1.250
N(3)—O(2)	1.246	1.274
N(3)—O(3)	1.250	1.239

表 6 OHDN · 2H₂O 与 OHDN 的部分键角比较Table 6 Selected bond angles of OHDN · 2H₂O compared with OHDN (°)

bond	OHDN · 2H ₂ O	OHDN
C(1)—N(1)—N(2)	118.8(3)	118.0
C(1)—N(1)—H(1)	120.6	123.4
N(2)—N(1)—H(1)	120.6	117.6
N(1)—C(1)—O(1)	124.9	125.3
N(1)—N(2)—H(2A)	109.5	108.5
N(1)—N(2)—H(2B)	109.5	110.6
N(1)—N(2)—H(2C)	109.5	106.5
H(2A)—N(2)—H(2B)	109.5	108.5
H(2A)—N(2)—H(2C)	109.5	113.4
H(2B)—N(2)—H(2C)	109.5	109.3

表 7 OHDN · 2H₂O 的部分二面角Table 7 Selected torsion angles for OHDN · 2H₂O

bond	angles/(°)
N(2)—N(1)—C(1)—O(1)	-4.1(5)
N(2)—N(1)—C(1)—C(1)#1	178.0(3)

表 8 OHDN · 2H₂O 的氢键的键长和键角Table 8 Hydrogen bond distances (nm) and bond angles for OHDN · 2H₂O

D—H...A	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H...A)/nm	<i>d</i> (D...A)/nm	\angle (DHA)/(°)
N(1)—H(1)...O(2)	0.086	0.201	0.279	151.64
N(2)—H(2)A...O(5)	0.089	0.206	0.293	164.94
N(2)—H(2)B...O(3)	0.089	0.189	0.277	169.21
N(2)—H(2)B...N(3)	0.089	0.260	0.336	142.87
N(2)—H(2)B...O(4)	0.089	0.263	0.312	115.66
N(2)—H(2)C...O(5)	0.089	0.186	0.274	169.53
O(5)—H(5)B...O(1)	0.084	0.209	0.292	163.74
O(5)—H(5)A...O(4)	0.085	0.203	0.283	157.43
O(5)—H(5)A...O(2)	0.085	0.253	0.309	123.75

从表 6 和表 7 可以看出,水分子对于草酰肼阳离子和硝酸根阴离子的键长键角产生了一定的影响。与 OHDN 相比, OHDN · 2H₂O 中草酰肼阳离子的 N—C、N—N 键的键长略短,硝酸根的 N—O 键的键长变短且较为平均,说明水分子的引入可部分增加其稳定性;比较 OHDN · 2H₂O 和 OHDN 的键长和键角,可见, OHDN · 2H₂O 中键长和键角的差异性较小,表明,结晶水的存在额外提供了丰富的氢键作用,避免了硝酸根和草酰肼阳离子在库伦力作用下的形变。

由图 3 和表 7 中数据可知,该晶体结构中存在丰富的氢键作用,硝酸根中氧原子和草酰肼的 NH 之间、水分子的氧原子和草酰肼的 NH 之间、草酰肼的羰基氧原子和水分子的 OH 之间以及硝酸根中氧原子和水分子的 OH 之间均存在氢键作用,使得 OHDN 晶体呈层状交错排列,丰富的氢键网络结构有助于提高晶体的热稳定性。由于晶体中含有水分子,使得分子结构紧密性欠佳,晶体密度为 1.755 g · cm⁻³,低于 OHDN 的晶体密度(1.945 g · cm⁻³)^[15]。

4 结 论

(1) 草酸二乙酯为原料,经过取代、中和反应合成出草酰肼二硝酸盐(OHDN),总收率达 97%,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等分析手段进行了

结构表征。

(2) 研究了在 80 ~ 100 °C, 草酰肼在硝酸溶液中发生的水解反应, 产物为草酸和硝酸肼; 为了减少副反应的发生, 对 OHDN 的合成工艺进行了优化, 确定了最适宜的反应条件为: 反应温度为 40 °C, 反应时间为 2 h。

(3) OHDN 在高温水溶液中不稳定, 易脱除一份子硝酸生成 OHN; 而在室温水溶液中, 化学性质较为稳定, 但结晶过程中易结合 2 分子水, 形成二水合物。

(4) 首次培养了 OHDN 二水合物的单晶, 采用四元衍射分析表明: 晶体结构属于单斜晶系, 空间群为 $P2(1)/n$, $a=0.4639(13)$ nm, $b=1.0992(3)$ nm, $c=1.0570(3)$ nm, $V=0.5301(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.755$ g · cm⁻³, $F(000)=292$ 。

参考文献:

- [1] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-240.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-240.
- [2] Chen G B, Li X, Qi X, et al. Synthesis of RDX catalyzed by brsted acide ionic liquids[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(1): 35-44.
- [3] AN Chong-wei, LI Feng-sheng, SONG Xiao-lan, et al. Surface coating of RDX with a composite of TNT andan energeticpolymer and its safety investigation[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 400-405.
- [4] 王友兵, 王伯周, 叶志虎, 等. VNS 法合成 TATB[J]. 含能材料, 2011, 19(2): 142-146.
WANG You-bing, WAGN Bo-zhou, YE Zhi-hu, et al. Synthesis of TATB by VNS method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 142-146.
- [5] 王锡杰, 贾思媛, 王伯周, 等. 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑 (ANTA) 的合成工艺改进[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 439-445.
WANG Xi-jie, JIA Si-yuan, WAGN Bo-zhou, et al. Synthesis improvement of 5-amino-3-nitro-1, 2, 4-triazole (ANTA) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 439-445.
- [6] 周诚, 朱勇, 王伯周, 等. FOX-7 合成过程中硝化反应的热危险性[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 53-56.
ZHOU Cheng, ZHU Yong, WAGN Bo-zhou, et al. Thermal hazards of nitration reaction in the synthesis of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 53-56.
- [7] 王伯周, 刘愆, 张志忠, 等. 新型含能材料 FOX-12 性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 38-40.
WAGN Bo-zhou, LIU Qian, ZHANG Zhi-zhong, et al. Study on properties of FOX-12[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 38-40.
- [8] Lee K Y, Chapman L B, Coburn M D. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 12: 27-33.
- [9] 邓明哲, 周杰文, 王伯周, 等. LLM-105 炸药制备工艺改进[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 294-296.
DENG Ming-zhe, ZHOU Jie-wen, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis improvement of 5-amino -3-nitro -1, 2, 4-triazole (ANTA) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 294-296.
- [10] 周群, 王伯周, 张叶高, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱合成工艺的改进及性能[J]. 火炸药学报, 2013, 36(12): 16-19.
ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, ZHANG Ye-gao, et al. Improvement on synthesis process and properties of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan [J]. *Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(12): 16-19.
- [11] Rajendra P S, Hai Xian-gao, Dayal T M . Nitrogen-rich heterocycles[J]. *Struct Bood*, 2007, 125: 35-83.
- [12] Alexander A D, Thomas M K, Franz A M, et al. Nitraminoazoles based on ANTA-a comprehensiv study of structural and energetic properties [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012 (14): 2429-2443.
- [13] Garau C, Quinoner D, Frontera A. s-Tetrazine as a new binding unit in molecular recognition of anions[J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 370(2): 7-13.
- [14] 董海山. 高能量密度材料的发展对策[J]. 含能材料, 2004(增刊): 1-12.
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materals[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Suppl.): 1-12.
- [15] Dennis Fischer, Thomas M. Klapotke, Jorg Stierstorfer. Oxalylhydrazinium nitrate and dinitrate efficiency meets performance [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2014, 32(1): 37-49.
- [16] 邢其毅. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 932.
XING Qi-yi. *Organic Chemistry*[M]. Beijing: Advanced Education Press, 1980: 932.

Synthesis and Crystal Structure of Oxalylhydrazinium Dinitrate

JIA Si-yuan¹, WANG Bo-zhou^{1,2}, BI Fu-qiang^{1,2}, ZHANG Jia-rong¹, WANG Min-chang¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State key laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: Oxalylhydrazinium dinitrate was synthesized via substitution, neutralization reactions using diethyl oxalates and hydrazine hydrate as starting materials with a total yield of 97%. The structure of OHDN was characterized by IR, ¹H NMR, ¹³CNMR, ¹⁵N NMR and elemental analysis. The hydrolysis reaction of oxalylhydrazide was thoroughly studied in dilutenitric acid, and the hydrolyzate are conformed to be oxalic acid and hydrazinium nitrate, and the optimized reaction conditions of OHDN are found to be as follows: reaction temperature 40 °C, reaction time 2 h. Moreover, the chemical stability of OHDN in water was investigated, showing poor stability at high temperature and good stability at room temperature. The single crystal of OHDN · 2H₂O was obtained and its crystal belongs to orthorhombic system, space group is $P2(1)/n$, $a=0.4639(13)$ nm, $b=1.0992(3)$ nm, $c=1.0570(3)$ nm, $V=0.5301(2)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.755$ g · cm⁻³, $F(000)=292$, $R_1=0.0855$, $wR_2=0.0895$.

Key words: oxalylhydrazinium dinitrate; synthesis; crystal structure

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.003