

NTO 金属盐的制备及结构表征

张同来* 胡荣祖 李福平

(西安近代化学研究所)

摘要 本文报道了 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的二十六种金属盐的制备方法,并用元素分析、DSC 分析、TG 分析、 ^{13}C -NMR 分析、X-射线电子能谱分析(XPS)、电导分析、红外光谱分析和 X-射线粉末衍射分析等方法确定它们的组成为 $\text{M}(\text{NTO})_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

关键词 NTO 金属盐 制备 结构

1 引言

NTO 作为一种高能低感度含能材料受到了同行的极大重视^[1,2],其盐类在火炸药方面也有很重要的用途,因而引起了人们的很大兴趣^[3~5]。为了系统地研究 NTO 金属盐的结构和性能的关系,我们制备了 NTO 的三种碱金属盐、四种碱土金属盐和十九种过渡金属盐(其中包括十一种稀土金属盐)。对这些盐的结构研究表明,其金属离子都结合了相应价态数目的 NTO 负离子,并且这些盐的结晶体都含有水分子,对培养得到的单晶进行的结构分析表明,盐中的这些水分子有的为结晶水,有的则为配位水^[6~8],由此可见,NTO 金属盐的结构是非常复杂的。

2 仪器与实验条件

制备 NTO 金属盐所用试剂都是化学纯或分析纯的,所用稀土金属的氧化物都是购自上海跃龙公司的产品,所用 NTO 是自制的,并用蒸馏水重结晶两次。

NTO 金属盐的碳、氮、氢元素含量用意大利 Carlo Erba 公司产的 MOD1106 型自动元素分析仪测定;其金属元素含量用热重法(TG)确定。差示扫描量热法(DSC)测试系用上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪进行,操作条件为:静态空气气氛,用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作参比,加热速率分别为 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$,灵敏度分别为 $\pm 10.46\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$ 。温度和热量用高纯度锡、铅粉标定。热重分析用美国 Perkin-Elmer 公司产的 TGS2 热天平测定,操作条件为:样品量小于 1mg ,升温速率为 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$,气氛为流动氮气($40\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$,纯度为 99.0%)。 ^{13}C -NMR 谱用日本 JEOL 公司产的 FX-90Q NMR 仪记录,DMSO- d_6 作溶剂和内标,观察频率为 22.5MHz。X-射线光电子能谱(XPS)分析用美国 Perkin-Elmer 公司产的 PHI5400 型电子化学位移分析(ESCA)仪进行,Mg 靶,真空度为 $3 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 。NTO 金属盐溶液的电导用上海雷磁仪器厂生产的 DDS-11A 型电导仪,用 $0.01314\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的

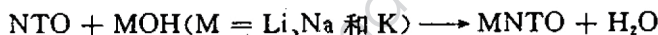
KCl 标准溶液 ($\Lambda_m: 141.17 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) 标定后, 用蒸馏水作溶剂, 将 NTO 金属盐配成约 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的溶液, 在 25°C 测定。红外光谱都用美国 Nicolet 公司产的 60 SXR FT-IR 光谱仪测定。中红外区 ($4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$), 样品用 KBr 压片法测定; 远红外区 ($500 \sim 100 \text{ cm}^{-1}$), 用液体石蜡研磨的样品糊夹在高密度聚乙烯薄膜之间, 在高纯氮气吹扫下, 用 DTGS 检测器测定, 分辨率为 4 cm^{-1} 。X-射线粉末衍射分析用日本理学 D/MAX-3C 衍射仪进行, 操作条件为: Cu 靶 K α 线, 石墨晶体单色器, 扫描速率为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 收集步长 0.02° , 收集范围为 $5^\circ \sim 65^\circ$ 。X-射线单晶衍射分析用美国 Nicolet 公司产的 R3M/E 型四圆衍射仪测试。操作条件为: Mo 靶 K α 线, 石墨晶体单色器, 射线波长 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 。

3 结果和讨论

3.1 样品制备

由于 NTO 具有酸性, $\text{pH} = 3.76^{[1]}$, 所以, 它易与碱进行中和反应制得盐。然后, 再同其它无机金属盐进行复分解反应制得所需的各种 NTO 金属盐。所有反应都是在水溶液中、在加热条件下进行的, 其制备原理如下:

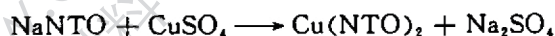
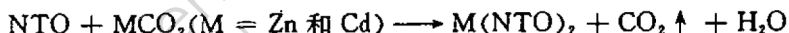
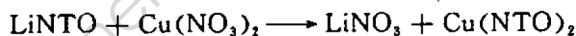
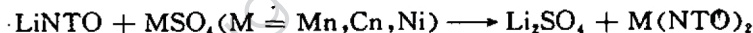
3.1.1 碱金属盐的制备



3.1.2 碱土金属盐的制备

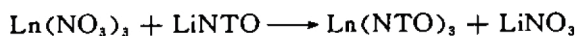
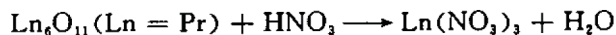
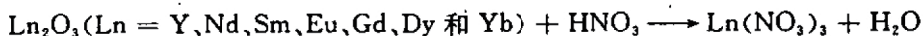


3.1.3 过渡金属盐的制备

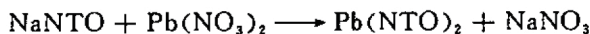


3.1.4 稀土金属盐的制备

在稀土金属盐的制备过程中, 除镧(Ⅲ)、铈(Ⅲ)用硝酸镧(Ⅲ)和硝酸铈(Ⅲ)外, 其余都是从相应稀土金属元素的氧化物开始的, 其反应通式为:



3.1.5 铅盐的制备



3.2 元素分析

在所有 NTO 盐的制备过程中, 只是 NTO 环上的氢被取代, 所以, 这些化合物中的碳和氮元素都归为 NTO 负离子, 除 NTO 负离子中的氢外, 多余的氢元素都归为水分子。根据这一原则, 由元素分析结果, 可推算出这些盐的基本组成式(见表 1), 所得结果与提出

的组成式甚吻合。由分析结果可见,所有 NTO 盐都含水分子。

表 1 NTO 金属盐的元素分析结果

Table 1 Element contents of metal salts of NTO

分子式	计算值/(%)				实测值/(%)			
	N	C	H	M ¹⁾	N	C	H	M
LiL ²⁾ · 2H ₂ O	32.57	13.96	2.93	4.03	32.59	13.20	2.87	3.84
NaL · H ₂ O	32.95	14.13	1.78	13.52	33.72	13.16	1.77	13.22
KL · H ₂ O	30.10	12.90	1.62	21.00	30.77	12.41	1.59	20.82
MgL ₂ · 8H ₂ O	26.27	11.26	4.25	5.70	26.36	10.69	4.24	5.46
CaL ₂ · 4H ₂ O	30.27	12.98	2.72	10.83	30.54	12.64	2.63	11.11
SrL ₂ · 5H ₂ O	25.71	11.02	2.78	20.11	26.28	11.26	2.78	19.93
BaL ₂ · 3H ₂ O	24.93	10.69	1.79	30.55	24.08	10.62	1.78	30.27
MnL ₂ · 8H ₂ O	24.51	10.51	3.97	12.02	24.86	10.58	3.98	12.64
CoL ₂ · 8H ₂ O	24.30	10.42	3.92	12.78	24.78	9.85	4.01	12.12
NiL ₂ · 8H ₂ O	24.31	10.42	3.94	12.73	24.67	9.97	4.08	12.18
CuL ₂ · 4H ₂ O	28.46	12.20	2.56	15.98	28.35	11.89	2.49	15.11
CuL ₂ · 2H ₂ O	31.33	13.43	1.69	17.77	31.01	13.18	1.66	18.01
ZnL ₂ · H ₂ O	32.81	14.07	1.18	19.14	32.08	13.71	1.52	18.50
CdL ₂ · 4H ₂ O	25.32	10.86	2.28	25.40	24.47	10.24	2.50	24.35
YL ₃ · 6H ₂ O	28.77	12.34	2.59	15.22	28.65	11.98	2.64	15.38
LaL ₃ · 7H ₂ O	25.77	11.05	2.63	21.30	25.80	11.09	2.27	21.98
CeL ₃ · 7H ₂ O	25.77	11.03	2.62	21.45	24.95	10.31	2.58	21.21
PrL ₃ · 7H ₂ O	25.69	11.02	2.62	21.54	24.76	10.18	2.73	21.37
NdL ₃ · 8H ₂ O	24.88	10.67	2.84	21.35	24.19	9.82	2.81	20.58
SmL ₃ · 7H ₂ O	25.33	10.86	2.58	22.66	24.70	10.59	2.82	22.83
EuL ₃ · 7H ₂ O	25.97	11.13	2.33	23.48	25.59	11.57	2.56	24.01
GdL ₃ · 7H ₂ O	25.07	10.75	2.56	23.45	24.90	9.83	2.67	23.02
TbL ₃ · 5H ₂ O	26.42	11.33	2.06	24.98	24.10	9.87	2.59	24.39
DyL ₃ · 5H ₂ O	26.27	11.26	2.05	25.40	24.05	10.23	2.57	25.23
YbL ₃ · 6H ₂ O	25.15	10.78	2.26	25.89	25.42	10.51	2.53	25.47
PbL ₂ · H ₂ O	23.18	9.94	0.83	42.87	23.07	9.66	0.79	41.29

注: 1) M 表示相应的金属元素。 2) L 表示 NTO。

3.3 DSC 分析和 TG 分析

为了考查这些盐受热时的脱水过程及进一步确定盐中的水分子数目,利用 DSC 和 TG 技术对这些盐进行了分析,所得结果见表 2,由此可见,这些盐中的水分子含量与元素分析的结果是一致的,且进一步表明,这些水分子在盐中的结合状态是不一样的,导致了它们在热脱去时的温度范围和一次脱去的数量都不一致,也说明了 NTO 金属盐结构的复杂性。X-射线单晶衍射分析结果(数据略)表明,锰盐中的水分子全都是结晶水^[6],铜盐的四个水分子中,两个为配位水,另外两个为结晶水^[7];而铅盐中的一个水分子则是配位水^[8]。

表2 NTO金属盐的DSC和TG分析结果
Table 2 DSC and TG results of metal salts of NTO

分子式	DSC 吸热峰 位置/(°C)	TG		结 论
		温度范围/(°C)	失重/(%)	失去水分子个数
LiL ₂ · 2H ₂ O	86.0~112.0~128.5	90.0~140.0	20.5	2
NaL ₂ · H ₂ O	153.0~178.8~183.5	167.0~211.0	5.5	0.5
	214.0~222.8~228.0	214.0~228.0	5.5	0.5
KL · H ₂ O	131.3~155.0~166.8	134.0~180.0	8.0	0.8
	211.5~215.3~219.3	215.0~233.0	2.0	0.2
MgL ₂ · 8H ₂ O	74.6~106.8~124.8	67.0~186.0	33.2	8
CaL ₂ · 4H ₂ O	109.0~148.8~171.8	98.5~185.0	19.7	4
SrL ₂ · 5H ₂ O	70.0~96.8~112.5	73.0~95.5	9.0	2
		95.5~160.0	11.9	3
BaL ₂ · 3H ₂ O	126.6~176.3	121.5~187.0	12.0	3
MnL ₂ · 8H ₂ O	56.8~80.3~90.5	53.0~158.0	30.6	8
CoL ₂ · 8H ₂ O	53.3~78.8~89.8	49.0~148.0	30.2	8
NiL ₂ · 8H ₂ O	67.8~87.2~101.0	62.0~161.5	30.3	8
CuL ₂ · 4H ₂ O	93.9~137.0~153.3	94.0~155.0	17.7	4
CuL ₂ · 2H ₂ O	153.8~176.8~218.8	142.0~217.0	11.0	2
ZnL ₂ · H ₂ O	30.5~67.2~127.8	33.0~150.0	6.5	1
CdL ₂ · 4H ₂ O	40.5~62.0~78.8	31.0~150.0	16.2	4
YL ₂ · 6H ₂ O	63.3~96.8~128.8	57.0~158.0	18.0	6
LaL ₃ · 7H ₂ O	20.5~77.8	44.0~78.5	5.5	2
	77.8~93.0~116.0	78.5~166.0	14.0	5
CeL ₃ · 7H ₂ O	28.8~72.8~81.5	35.0~69.0	5.5	2
	81.5~96.8~132.5	69.0~164.0	13.0	5
PrL ₃ · 7H ₂ O	30.5~81.5~89.3	38.0~74.0	5.5	2
	89.3~97.6~112.8	74.0~117.0	10.0	4
	112.8~151.8	117.0~170.0	3.5	1
NdL ₃ · 8H ₂ O	32.3~80.0	30.0~48.0	2.5	1
	80.0~93.3	48.0~70.0	6.2	2
	93.3~144.3	70.0~166.0	12.3	5
SmL ₃ · 7H ₂ O	30.8~81.5	30.0~75.0	5.5	2
	81.5~89.8~91.5	75.0~85.0	5.2	2
	91.5~96.5~143.5	85.5~150.0	8.3	3
EuL ₃ · 7H ₂ O	52.8~88.0	30.0~67.0	5.5	2
	88.0~95.5~141.8	67.0~161.0	13.0	5
GdL ₃ · 7H ₂ O	41.8~80.8~84.5	30.0~72.0	5.5	2
	84.5~90.0~91.8	72.0~89.0	5.5	2
	91.8~97.6~142.3	89.0~169.0	8.5	3
TbL ₃ · 5H ₂ O	25.5~75.5~89.3	45.0~70.0	5.5	2
	89.3~94.8~141.5	70.0~156.0	9.0	3
DyL ₃ · 5H ₂ O	30.0~75.5~87.2	30.0~70.0	5.5	2
	87.2~94.5~130.3	70.0~157.5	8.5	3
YbL ₃ · 6H ₂ O	46.8~86.8~104.8	54.0~147.5	16.0	6
PbL ₂ · H ₂ O				不明显

3.4 ^{13}C -NMR 分析

由于 NTO 及其盐类中所含的氮原子均连在氮原子上,活性较大,不具备结构分析的意义,因此,只有测定 NTO 母体环中两孤立碳原子的化学位移,才能提供结构分析的依据。实测的 NTO 及其金属盐的 ^{13}C -NMR 分析结果列于表 3。由此可见,在 NTO 盐的核磁共振碳谱中,只有两种不同化学环境的碳原子的吸收峰存在。NTO 的三种碱金属盐及四种碱土金属盐的 $\delta_{\text{C-O}}$ 及 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值,与 NTO 的 $\delta_{\text{C-O}}$ 及 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值相比,向低场位移约 11ppm。第一过渡系的 Mn、Co、Ni 和 Cu 元素,由于其顺磁性而未得到 NTO 环上碳原子的共振信号。NTO 的锌、镉和铅盐的 $\delta_{\text{C-O}}$ 及 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值与 NTO 的 $\delta_{\text{C-O}}$ 及 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值相比,亦向低场位移,这表明:成盐后,NTO 环上的电子云密度降低,并且对两种碳原子的影响大致相同。由此推断:成盐时,NTO 环中 N₁ 原子上的氢被取代。

表 3 NTO 及其金属盐的 ^{13}C -NMR 分析结果

Table 3 ^{13}C -NMR measurement results of metal salts of NTO

分子式	化学位移/(ppm)		分子式	化学位移/(ppm)	
	$\delta_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{-C-NO}_2}$		$\delta_{\text{C-O}}$	$\delta_{\text{-C-NO}_2}$
L	154.70	148.13	L ^[1,2]	154.4	148.00
LiL · 2H ₂ O	165.17	159.58	NaL · H ₂ O	165.30	159.38
KL · H ₂ O	165.17	159.97	MgL ₂ · 8H ₂ O	165.04	159.77
CaL ₂ · 4H ₂ O	165.23	159.97	SrL ₂ · 5H ₂ O	165.04	159.25
BaL ₂ · 3H ₂ O	165.04	159.83	MnL ₂ · 8H ₂ O	—	—
CoL ₂ · 8H ₂ O	—	—	NiL ₂ · 8H ₂ O	—	—
CuL ₂ · 4H ₂ O	—	—	CuL ₂ · 2H ₂ O	—	—
ZnL ₂ · H ₂ O	162.83	155.74	CdL ₂ · 4H ₂ O	163.81	156.59
YL ₃ · 6H ₂ O	164.52	160.23	LaL ₃ · 7H ₂ O	164.91	160.04
CeL ₃ · 7H ₂ O	176.29	161.47	PrL ₃ · 7H ₂ O	190.21	163.35
NdL ₃ · 8H ₂ O	184.68	162.38	SmL ₃ · 7H ₂ O	166.73	160.43
EuL ₃ · 7H ₂ O	157.82	134.28	GdL ₃ · 7H ₂ O	—	—
TbL ₃ · 5H ₂ O	—	—	DyL ₃ · 5H ₂ O	—	—
YbL ₃ · 6H ₂ O	—	—	PbL ₂ · H ₂ O	164.52	159.19

在十一种稀土金属盐中,由于钷、铽、镱和镱盐的顺磁性,无共振信号出现。NTO 的钷、铽和镱盐的 $\delta_{\text{C-O}}$ 及 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值与 NTO 的碱金属、碱土金属和锌、镉及铅盐的相应 $\delta_{\text{C-O}}$ 及 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值较相近,NTO 的铈、镨和钕盐的 $\delta_{\text{C-O}}$ 值向低场位移量较大,且峰变宽。这三种元素使 $\delta_{\text{C-O}}$ 向低场位移能力由强到弱的次序为:镨>钕>铈,它们的 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ 值与 NTO 的值比较接近。与所有其它盐不同的是,铈盐的 $\delta_{\text{C-O}}$ 值(157.82 ppm)与其它 NTO 盐的 $\delta_{\text{C-O}}$ 值相比,向高场位移了约 7ppm,与 NTO 的 $\delta_{\text{C-O}}$ 值(154.70ppm)相近;其 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ (134.28ppm)与 NTO 的 $\delta_{\text{-C-NO}_2}$ (148.13ppm)值相比,又向高场位移了 13.85ppm。所有这些现象均表明,在 NTO 的稀土盐中,碳基的氧原子与金属离子有配位键产生,使碳基碳的共振向低场位移^[9]。

3.5 电导分析

所有 NTO 金属盐的摩尔电导值 (Λ_m) 见表 4。由分析数据可见, NTO 及其碱金属盐都是 1:1 型的电解质, 其碱土金属盐和过渡金属盐都是 1:2 型的电解质, 所有的稀土金属盐都是 1:3 型的电解质^[10], 重金属铅盐也是 1:2 型的电解质。由此推断, 这些盐都是由一个中心金属离子和相应价态数量的 NTO 负离子及若干水分子组成的。

表 4 NTO 及其金属盐的摩尔电导值

Table 4 Mole conductivities of metal salts of NTO

分子式	Λ_m ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	电解质类型	分子式	Λ_m ($S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$)	电解质类型
L	84.61	1:1	LiL · 2H ₂ O	69.64	1:1
NaL · H ₂ O	81.41	1:1	KL · H ₂ O	98.64	1:1
MgL ₂ · 8H ₂ O	145.88	1:2	CaL ₂ · 4H ₂ O	151.43	1:2
SrL ₂ · 5H ₂ O	144.98	1:2	BaL ₂ · 3H ₂ O	155.10	1:2
MnL ₂ · 8H ₂ O	141.13	1:2	CoL ₂ · 8H ₂ O	143.12	1:2
NiL ₂ · 8H ₂ O	138.19	1:2	CuL ₂ · 4H ₂ O	134.64	1:2
CuL ₂ · 2H ₂ O	138.22	1:2	ZnL ₂ · H ₂ O	134.12	1:2
CdL ₂ · 4H ₂ O	135.76	1:2	YL ₃ · 6H ₂ O	293.85	1:3
LaL ₃ · 7H ₂ O	270.14	1:3	CeL ₃ · 7H ₂ O	285.38	1:3
PrL ₃ · 7H ₂ O	286.57	1:3	NdL ₃ · 8H ₂ O	291.32	1:3
SmL ₃ · 7H ₂ O	273.49	1:3	EuL ₃ · 7H ₂ O	263.27	1:3
GdL ₃ · 7H ₂ O	272.54	1:3	TbL ₃ · 5H ₂ O	295.05	1:3
DyL ₃ · 5H ₂ O	296.03	1:3	YbL ₃ · 6H ₂ O	262.81	1:3
PbL ₂ · H ₂ O	163.44	1:2			

3.6 X-射线粉末衍射分析

NTO 及其金属盐的 X-射线粉末衍射图中最强的三条衍射线的位置和相对强度示于表 5 中。由结果可见, NTO 及其盐的衍射位置 (2θ) 和衍射相对强度 ($I \cdot I_0^{-1}$) 是截然不同的。由此推断: NTO 与碱(碱金属元素)、碳酸盐(碱土金属元素)反应生成的盐及 NTO 的钠盐、锂盐与其它元素的无机盐进行复分解反应后, 都生成互不相同的新物相。

3.7 X-射线光电子能谱(XPS)分析

X-射线光电子能谱分析结果示于表 6。从获得的原子结合能数据可见: 所有金属盐中都含有碳、氮及相应的金属元素。在金属盐的 NTO 负离子中, 碳原子的 C_{1s} 结合能都比 NTO 的低, 但相差不大, 其最高者为 $CuL_2 \cdot 2H_2O$, 结合能为 288.29eV; 最低者为 $LiL \cdot 2H_2O$, 结合能为 287.23eV, 二者相差 1.06eV。而从氮原子的 N_{1s} 结合能可以看出存在两种不同化学环境的氮原子: 其一是一 NO_2 中 N_{1s} , 其二是三唑环中三个氮原子的 N_{1s} ; 二者的峰面积比为 1:3, 表明一个硝基对应着一个三唑环。三唑环中氮原子的结合能比硝基中氮原子的结合能小, 这表明三唑环中氮原子的电子云密度比硝基上氮原子的高。一 NO_2 中 N_{1s} 的结合能的测得值变化范围为 1.52eV, 其最高者是 $CuL_2 \cdot 2H_2O$, 结合能为 407.14 eV; 最低者是 $LiL \cdot 2H_2O$, 结合能为 405.62eV。三唑环中 N_{1s} 结合能测得值变化范围较

小,为 0.85eV,最高者是 $\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,结合能为 400.45eV;最低者是 $\text{LiL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,结合能为 399.60eV。这些盐的结合能与 NTO 的相比,变化甚小。各个金属盐都测得了相应金属原子的结合能,从测得值与手册^[11,12]中的标准数据相比可知:金属原子在 NTO 盐中的氧化态与相同价态的氧化物,或卤化物相近。这些结果表明:在 NTO 的金属盐中,NTO 负离子与金属离子相互作用形成配合物,并且金属元素的氧化态较高;所有盐($\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 除外)中碳、氮原子的结合能都比 NTO 的低,表明成盐后,金属离子的电荷向其配位原子转移。

表 5 NTO 及其金属盐的 X-射线粉末衍射数据

Table 5 Data of X-ray powder diffraction for metal salts of NTO

分子式	$2\theta/(\circ)$	$I \cdot I_0^{-1}/(\%)$	$2\theta/(\circ)$	$I \cdot I_0^{-1}/(\%)$	$2\theta/(\circ)$	$I \cdot I_0^{-1}/(\%)$
NTO	20.76	50	27.04	100	31.34	78
$\text{LiL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	14.16	77	26.78	88	35.56	100
$\text{NaL} \cdot \text{H}_2\text{O}$	29.76	100	30.38	16	38.28	11
$\text{KL} \cdot \text{H}_2\text{O}$	21.60	47	28.86	100	36.40	46
$\text{MgL}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	16.00	42	27.52	100	29.08	29
$\text{CaL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13.50	100	26.80	13	27.24	27
$\text{SrL}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	7.76	100	8.16	56	21.14	74
$\text{BaL}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19.90	43	26.24	100	46.30	25
$\text{MnL}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	15.86	63	17.34	44	27.32	100
$\text{CoL}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	14.92	28	15.62	97	27.40	100
$\text{NiL}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	11.38	13	15.72	100	21.08	17
$\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	13.96	29	16.26	100	31.94	35
$\text{CuL}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8.44	100	19.14	54	27.56	39
$\text{ZnL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	非晶性的					
$\text{CdL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	11.80	100	18.82	33	26.60	43
$\text{YL}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.00	76	16.94	75	26.94	100
$\text{LaL}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8.24	82	17.42	100	17.84	77
$\text{CeL}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.06	100	26.86	97	28.60	49
$\text{PrL}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	10.14	100	16.08	53	26.90	88
$\text{NdL}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	7.92	100	10.12	92	16.04	100
$\text{SmL}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.90	93	18.99	100	28.76	100
$\text{EuL}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.88	100	15.34	72	28.76	73
$\text{GdL}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	6.84	100	15.30	66	18.88	68
$\text{TbL}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.96	95	15.40	76	16.18	100
$\text{DyL}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	6.90	100	15.36	72	18.94	74
$\text{YbL}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14.04	96	16.26	100	17.48	64
$\text{PbL}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	14.56	100	16.22	71	29.40	62

3.8 红外光谱(FT-IR)分析

NTO 及其金属盐的红外吸收光谱($4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$)示于图 1~图 3,其主要吸收峰数据示于表 7 和表 8 中。由此可见,NTO 金属盐的红外光谱与 NTO 的是完全不同的,表明

表6 NTO及其盐中碳、氮和金属元素的结合能

Table 6 Bond energy of carbon, nitrogen and metal elements of NTO and its metal salts

分子式	键能/(eV)				金属元素	
	C _{1s}	N _{1s}				
			N(硝基)	N(三唑环)		
NTO	288.30	406.30	400.70			
LiL · 2H ₂ O	287.23	405.62	399.60	Li _{1s}	55.00	
NaL · H ₂ O	287.66	406.10	399.62	Na _{1s}	1071.60	
KL · H ₂ O	287.24	405.82	399.99	K _{2p_{3/2}}	292.80	
MgL ₂ · 8H ₂ O	287.63	405.98	399.79	Mg _{2p}	50.60	
CaL ₂ · 4H ₂ O	287.76	406.22	399.86	Ca _{2p_{3/2}}	347.60	
SrL ₂ · 5H ₂ O	287.65	406.10	399.86	Sr _{3d_{5/2}}	135.40	
BaL ₂ · 3H ₂ O	287.43	406.07	399.77	Ba _{3d_{5/2}}	780.20	
MnL ₂ · 8H ₂ O	287.88	406.19	399.99	Mn _{2p_{3/2}}	642.20	
CoL ₂ · 8H ₂ O	287.84	406.21	400.07	Co _{2p_{3/2}}	782.00	
NiL ₂ · 8H ₂ O	287.77	406.26	399.97	Ni _{2p_{3/2}}	856.80	
CuL ₂ · 4H ₂ O	287.83	406.20	399.99	Cu _{2p_{3/2}}	935.60	
CuL ₂ · 2H ₂ O	288.29	407.14	400.45	Cu _{2p_{3/2}}	936.20	
ZnL ₂ · H ₂ O	287.92	406.34	400.13	Zn _{2p_{3/2}}	1022.60	
CdL ₂ · 4H ₂ O	288.05	406.00	400.12	Cd _{3d_{5/2}}	400.30	
YL ₃ · 6H ₂ O	288.08	406.71	400.02	Y _{3d_{5/2}}	158.70	
LaL ₃ · 7H ₂ O	288.02	406.37	400.02	La _{3d_{5/2}}	836.30	
CeL ₃ · 7H ₂ O	287.93	406.34	400.01	Ce _{3d_{5/2}}	886.20	
PrL ₃ · 7H ₂ O	288.00	406.33	399.95	Pr _{3d_{5/2}}	934.00	
NdL ₃ · 8H ₂ O	288.10	406.39	400.10	Nd _{3d_{5/2}}	983.30	
SmL ₃ · 7H ₂ O	287.70	406.23	399.99	Sm _{3d_{5/2}}	1083.70	
EuL ₃ · 7H ₂ O	288.10	406.23	400.00	Eu _{3d_{5/2}}	137.10	
GdL ₃ · 7H ₂ O	288.00	406.39	400.06	Gd _{3d_{5/2}}	143.00	
TbL ₃ · 5H ₂ O	288.10	406.44	400.06	Tb _{3d_{5/2}}	151.40	
DyL ₃ · 5H ₂ O	288.10	406.20	399.94	Dy _{3d_{5/2}}	154.50	
YbL ₃ · 6H ₂ O	288.20	407.00	400.20	Yb _{3d_{5/2}}	186.60	
PbL ₂ · H ₂ O	287.98	406.30	400.05	Pb _{4f_{7/2}}	139.30	

NTO成盐后, >C=O 及 $-\text{NO}_2$ 的吸收峰向低波数位移, >C=O 及 $-\text{NO}_2$ 上的电子云密度比未成盐时低, 这与量子化学的研究结果是一致的^[13,14]。在 3400 、 1620 、 850 及 570cm^{-1} 左右及在远红外区的吸收峰表明, 水分子参与了与中心离子的配位^[15]。根据实测所得各种盐的配位水的红外吸收峰数据与文献^[15,16]所列的数据对照, 得到的可能指配列于表7中。 >C=O 及 $-\text{NO}_2$ 的吸收峰有的发生了裂分, 表明 >C=O 及 $-\text{NO}_2$ 中的氧原子与水分子间生成了氢键, 或者是由于 >C=O 与金属离子配位所致。由于 3000cm^{-1} 左右的吸收峰太复杂, 故难以对氢键指配。远红外光谱 ($500\sim 100\text{cm}^{-1}$) 的吸收峰指配也比较困难, M-O 及 M-N 键的可能指配分别列于表7和表8中。分析结果表明, 在 NTO 负离子与金属离子成键的同时, 可能水分子也参与了与金属离子的配位。

表7 NTO 金属盐配位水的红外吸收峰数据和可能的指配

Table 7 Data of major IR spectral bands and their tentative assignments for coordinate water of metal salts of NTO

分子式	吸收带/cm ⁻¹				
	ν_{OH}	$\nu_{H_2O}^{(1)}$	ρ_{H_2O}	ρ_{OH_2O}	$\nu_{M-O}^{(2)}$
LiL · 2H ₂ O	3380	1635	857	550	395
NaL · H ₂ O	3342	1635	854	605	383
KL · H ₂ O	3358	1642	848	613	369
MgL ₂ · 8H ₂ O	3364	1616	792	600	415
CaL ₂ · 4H ₂ O	3403	1623	852	571	336
SrL ₂ · 5H ₂ O	3365	1607	845	562	377
BaL ₂ · 3H ₂ O	3397	1658	846	600	367
MnL ₂ · 8H ₂ O	3388	1615	843	598	351
CoL ₂ · 8H ₂ O	3330	1644	843	495	327
NiL ₂ · 8H ₂ O	3354	1643	844	495	343
CuL ₂ · 4H ₂ O	3415	1651	843	586	455
CuL ₂ · 2H ₂ O	3414	1610	847	515	449
ZnL ₂ · H ₂ O	3353	1654	845	609	447
CdL ₂ · 4H ₂ O	3359	1592	811	613	428
YL ₃ · 6H ₂ O	3404	1611	791	594	363
LaL ₃ · 7H ₂ O	3409	1618	855	595	361
CeL ₃ · 7H ₂ O	3390	1619	851	601	366
PrL ₃ · 7H ₂ O	3391	1620	855	601	369
NdL ₃ · 8H ₂ O	3328	1619	855	595	369
SmL ₃ · 7H ₂ O	3368	1620	855	603	423
EuL ₃ · 7H ₂ O	3358	1621	855	601	433
GdL ₃ · 7H ₂ O	3353	1622	855	603	432
TbL ₃ · 5H ₂ O	3367	1622	855	604	432
DyL ₃ · 5H ₂ O	3345	1622	855	603	436
YbL ₃ · 6H ₂ O	3407	1611	855	592	435
PbL ₂ · H ₂ O	3337	1643	849	591	425

注: 1) 包括 $\nu_{C=O}$ 的贡献; 2) ν_{M-O} 包括碳基氧与金属离子配位的贡献。

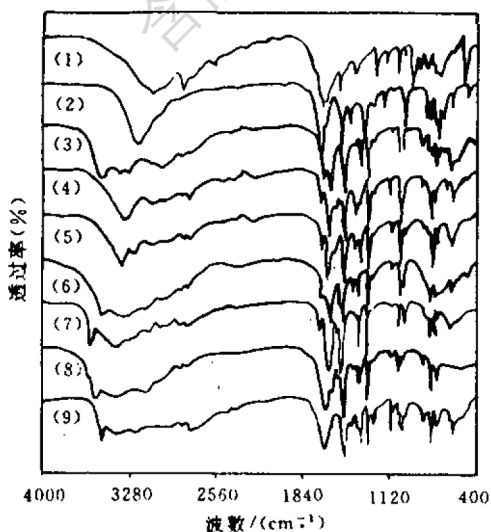


图1 (1) TO、(2) L、

(3) LiL · 2H₂O、(4) NaL · H₂O、
(5) KL · H₂O、(6) MgL₂ · 8H₂O、
(7) CaL₂ · 4H₂O、(8) SrL₂ · 5H₂O、
(9) BaL₂ · 3H₂O 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectral absorption curves of

(1) TO、(2) L、(3) LiL · 2H₂O、
(4) NaL · H₂O、(5) KL · H₂O、
(6) MgL₂ · 8H₂O、(7) CaL₂ · 4H₂O、
(8) SrL₂ · 5H₂O、(9) BaL₂ · 3H₂O

表 8 NTO 金属盐中 NTO 负离子的红外吸收峰数据和可能的指配
 Table 8 Data of major IR spectral bands and their tentative assignments
 for NTO anion of metal salts of NTO

分子式	吸收带/cm ⁻¹					
	$\nu_{>C=O}$	ν_{C-N}	ν_{C-N}	$\nu_{as(NO_2)}$	$\nu_s(NO_2)$	ν_{M-N}
TO	1700	1567	1441			
L	1719		1474	1546	1357	
LiL · 2H ₂ O	1685	1635	1438	1381	1517	1317
NaL · H ₂ O	1703	1635	1583	1419	1368	1509
KL · H ₂ O	1698	1642	1594	1421	1380	1507
MgL ₂ · 8H ₂ O	1687	1616	1432	1386	1519	1309
CaL ₂ · 4H ₂ O	1699	1623	1562	1455	1390	1526
SrL ₂ · 5H ₂ O	1654		1550	1429	1372	1507
BaL ₂ · 3H ₂ O	1658		1442	1372	1504	1305
MnL ₂ · 8H ₂ O	1644	1615	1540	1430	1385	1514
CoL ₂ · 8H ₂ O	1644		1433	1385	1509	1311
NiL ₂ · 8H ₂ O	1643		1434	1386	1510	1311
CuL ₂ · 4H ₂ O	1651		1442	1383	1523	1319
CuL ₂ · 2H ₂ O	1634	1610	1566	1456	1425	1537
ZnL ₂ · H ₂ O	1654		1458	1420	1529	1320
CdL ₂ · 4H ₂ O	1699	1650	1542	1422	1380	1506
YL ₃ · 6H ₂ O	1688	1651	1556	1408	1384	1515
LaL ₃ · 7H ₂ O	1618		1554	1411	1381	1520
CeL ₃ · 7H ₂ O	1619		1552	1412	1383	1510
PrL ₃ · 7H ₂ O	1620		1552	1410	1378	1512
NdL ₃ · 8H ₂ O	1613		1548	1410	1383	1511
SmL ₃ · 7H ₂ O	1620		1545	1411	1383	1518
EuL ₃ · 7H ₂ O	1621		1545	1412	1383	1518
GdL ₃ · 7H ₂ O	1622		1545	1412	1383	1518
TbL ₃ · 5H ₂ O	1622		1545	1411	1383	1518
DyL ₃ · 5H ₂ O	1622		1545	1412	1383	1517
YbL ₃ · 6H ₂ O	1687	1666	1556	1407	1383	1513
PbL ₂ · H ₂ O	1699	1643	1595	1421	1381	1509

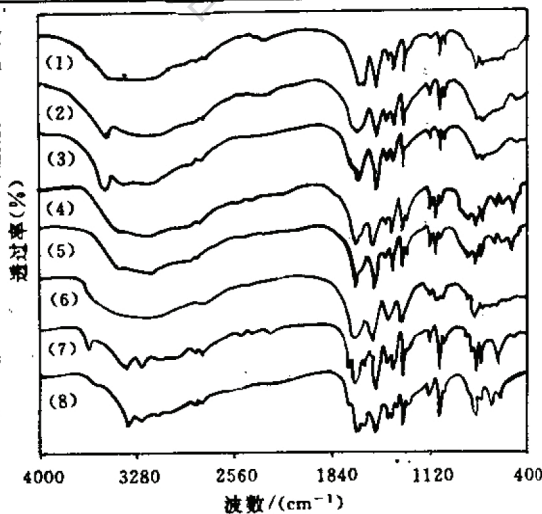


图 2 (1) MnL₂ · 8H₂O、(2) CoL₂ · 8H₂O、
 (3) NiL₂ · 8H₂O、(4) CuL₂ · 4H₂O、
 (5) CuL₂ · 2H₂O、(6) ZnL₂ · H₂O、
 (7) CdL₂ · 4H₂O、(8) PbL₂ · H₂O、
 的红外光谱图

Fig. 2 IR spectral absorption curves of
 (1) MnL₂ · 8H₂O、(2) CoL₂ · 8H₂O、
 (3) NiL₂ · 8H₂O、(4) CuL₂ · 4H₂O、
 (5) CuL₂ · 2H₂O、(6) ZnL₂ · H₂O、
 (7) CdL₂ · 4H₂O、(8) PbL₂ · H₂O、

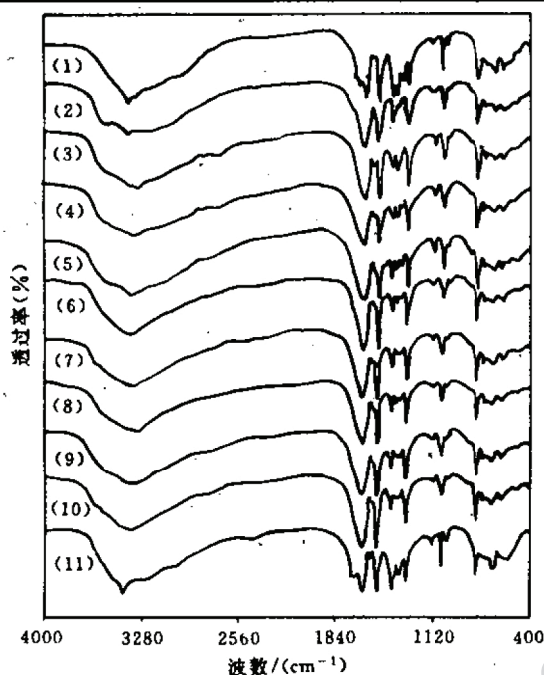


图3 (1) $YLa_3 \cdot 6H_2O$ 、(2) $LaLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(3) $CeLa_3 \cdot 7H_2O$ 、(4) $PrLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(5) $NdLa_3 \cdot 8H_2O$ 、(6) $SmLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(7) $EuLa_3 \cdot 7H_2O$ 、(8) $GdLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(9) $TbLa_3 \cdot 5H_2O$ 、(10) $DyLa_3 \cdot 5H_2O$ 、
(11) $YbLa_3 \cdot 6H_2O$ 、的红外光谱图

Fig. 3 IR spectral absorption curves of
(1) $YLa_3 \cdot 6H_2O$ 、(2) $LaLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(3) $CeLa_3 \cdot 7H_2O$ 、(4) $PrLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(5) $NdLa_3 \cdot 8H_2O$ 、(6) $SmLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(7) $EuLa_3 \cdot 7H_2O$ 、(8) $GdLa_3 \cdot 7H_2O$ 、
(9) $TbLa_3 \cdot 5H_2O$ 、(10) $DyLa_3 \cdot 5H_2O$ 、
(11) $YbLa_3 \cdot 6H_2O$ 、

4 结 论

可从 NTO 金属盐的制备及结构分析研究的诸结果得知, NTO 金属盐是一类新型的含能材料, 其结构特点是所有的 NTO 金属盐中的金属离子都结合了与其价态数目相应的 NTO 负离子, 并且所有盐都含有水分子, 且不同 NTO 盐中水分子的结合状态是不一样的, 受热时, 这些水分子都会脱去, 随之发生无水 NTO 金属盐的放热分解。有关这些盐在含能材料中的具体应用正在进一步研究中。

参 考 文 献

- 1 Lee K Y, Chapman L B, and Coburn M D. J. Energetic Materials, 1987, 5(1): 27~33
- 2 Lee K Y. LA-10303-MS, 1985.
- 3 Xie Yi, Hu Rongzu, Wang Xiyong, Fu Xiayun, and Zhu Chunhua. Thermochim. Acta, 1991, 189(2): 283~296.
- 4 Lee K Y, Stinecipher M M. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1989, 14(6): 241~244
- 5 Redman L D, Spear R J. AD-A220 339, 1990.
- 6 张同来, 胡荣祖, 李福平, 郁开北. 含能材料. 1993, 1(1): 37~42
- 7 张同来, 胡荣祖, 李福平, 郁开北. 科学通报. 1993, 38(5): 523~526
- 8 张同来, 胡荣祖, 李福平, 郁开北. 化学学报 (待发表).
- 9 沈其丰. 核磁共振碳谱. 北京: 北京大学出版社, 1988. 48
- 10 刘霞, 陈佩珩. 科学通报. 1990, 35(7): 519
- 11 Briggs D 著, 桂琳琳等译. X 射线与紫外光电子能谱. 北京: 北京大学出版社, 1984.

- 12 Wager C D, Riggs W M, Davis L E. et al. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- 13 周光耀, 洪关林. 火炸药计量测试暨火炸药技术研讨会论文集. 西安, 1990. 177
- 14 Ritchie J P. J. Org. Chem. 1989, 54, 3553
- 15 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorg. and Coord. Compd. 4th ed. New York, Wiley-Interscience, 1986. 228
- 16 West D X, Hulslander S J. Inorg. Nucl. Chem, 1981, 43(11): 2713

PREPARATION AND STRUCTURE CHARACTERIZATION OF METAL SALTS OF 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOL-5-ONE

Zhang Tonglai Hu Rongzu Li Fuping
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute)

ABSTRACT Twenty-six kinds of metal salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one were prepared and characterized by using modern analytical methods of element analysis, DSC measurement, TG analysis, ^{13}C -NMR, XPS, electric conductivity, IR, and X-ray powder diffraction analysis. The results confirmed that these salts have a formula as $\text{M}(\text{NTO})_m \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

KEY WORDS metal salts of NTO, preparation, structure.