

文章编号: 1006-9941(2008)01-0073-04

硝酸胍晶体结构研究

夏云霞¹, 孙 杰¹, 毛治华², 洪 洲², 康 彬¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学分析测试中心, 四川 成都 610064)

摘要: 利用胍与二硝酸胍反应制备了高纯度 α 型硝酸胍, 并采用 X 射线粉末衍射对其晶粒度进行了研究, 用四圆单晶衍射仪测定了其晶体结构及密度。结果表明硝酸胍平均晶粒度为 185.3 nm, 晶体有序排列程度较高。晶体结构参数为单斜晶系, P 21/n 空间群, 晶胞参数 $a = 0.8015 \text{ nm}$, $b = 0.5725 \text{ nm}$, $c = 0.8156 \text{ nm}$, $\beta = 92.3^\circ$, $V = 0.374 \text{ nm}^3$, $D_c = 1.688 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$ 。

关键词: 物理化学; 硝酸胍; 晶体结构; 晶粒度

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

1 引 言

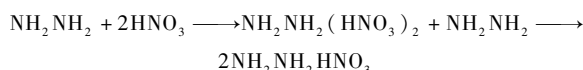
硝酸胍(HN), 分子式为 $\text{N}_3\text{H}_5\text{O}_3$, 是一种高能猛炸药, 常作为液体炸药的氧化剂使用, 也可以将硝酸胍和胍、水合胍制成液体炸药。硝酸胍的氧平衡为 +8.42%, 爆热为 $3869 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 爆速为 $8690 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆轰气体体积为 $1001 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$, 标准固态生成焓为 $\Delta H_f^\circ = 25.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [1-2]。由于分子中不含碳元素, 因此爆炸产物无固体成分, 且平均相对分子质量小。硝酸胍有两种晶型, 即稳定的 α 型和不稳定的 β 型, 通常只使用 α 型, 它极易溶解在水及胍中, 该晶体的吸湿性较强, 但吸湿量略低于硝酸铵[2]。1958 年 Robinson 等人[3] 采用 X 射线粉末衍射的方法研究了 HN 的晶体结构, 并制成 PDF 卡片(011-0197)。本研究在合成硝酸胍晶体的基础上, 用 X 射线粉末衍射仪研究了硝酸胍的晶粒度; 并在无水乙醇中培养出了硝酸胍单晶, 通过单晶衍射仪得到了硝酸胍的晶体结构参数, 采用高分辨的气体密度仪测试了真密度进而证实了单晶衍射结果的正确性。

2 实验部分

2.1 硝酸胍的制备及单晶培养

用 65% 的硝酸与 50% 水合胍, 以无水乙醇作为介质, 在常温常压下, 按化学计量比完全反应[4]。陈化 2 h 后过滤得到二硝酸胍白色晶体, 再用 85% 水合胍中和至 $\text{pH} = 7.5$ 左右, 在 10°C 以下用乙醇重结晶, 严

格控制晶型, 用离子色谱柱方法检验纯度, 得到单一晶型、高纯度硝酸胍晶体, 得率 84%, 熔点为 68.98°C , 反应路线如下:



将提纯后的硝酸胍晶体用玛瑙研钵研碎进行 X 射线粉末衍射。配制硝酸胍的无水乙醇溶液, 放在 25°C 的恒温箱中缓慢生长培养单晶, 14 d 后得到无色透明的方块状硝酸胍单晶进行 X 射线单晶衍射。

2.2 硝酸胍的真密度测试

采用 MDMDY-300 型全自动密度仪, 以高纯氮气为介质实测硝酸胍样品的密度, 得到 25°C 下硝酸胍样品的真密度为 $1.687 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3 结果与讨论

3.1 X 射线粉末衍射谱图研究

采用 Bruker Axs 公司 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪。衍射条件为: Cu 靶 K_α 辐射, $\lambda K_{\alpha 1} = 0.154 \text{ nm}$; 光管电压 40 kV, 电流 40 mA; Vantec 探测器, Ni 滤光片消除 K_β 辐射, 未使用单色器; 22°C 下, $10^\circ \sim 80^\circ$ 步进扫描, 步长 0.016° , 每步扫描 0.5 s, 将得到的 X 射线衍射谱与 PDF 卡片号为 011-0197 的标准谱进行对比, 峰强有差异, 峰位较吻合, 说明试样为稳定的 α 晶型硝酸胍。测试结果如图 1 所示。

3.2 X 射线粉末衍射计算晶粒度

利用 Topas 软件 Pseudo-Voigt 函数拟合法[6-9], 结合 Scherrer 公式 $d = \frac{0.89\lambda}{B_{1/2}\cos\theta}$, 以 Si 粉为标样, 计算并扣除仪器宽化, 在 $2\theta = 31.707^\circ$, $\text{FWHM} = 0.074$ 处, 得

收稿日期: 2007-02-25; 修回日期: 2007-09-29

基金项目: 中国工程物理研究院预先研究项目(62601060403)

作者简介: 夏云霞(1977-), 女, 硕士, 主要从事含能材料合成及性能研究、X 射线粉末衍射及晶体结构研究。e-mail: kindy777@sohu.com

到单衍射峰的晶粒度为 157.4 nm。经函数拟合后,可以得到实际峰形与拟合峰形能很好重叠, $R_{wp} = 8.817$, 迭代次数 12 次。

同理,统计了 $2\theta = 10.0^\circ \sim 32.8^\circ$ 的 12 条独立衍射峰线的晶粒度,得到平均晶粒度为 185.3 nm,晶粒度分析说明制备的硝酸胍晶体的有序排列程度很高。

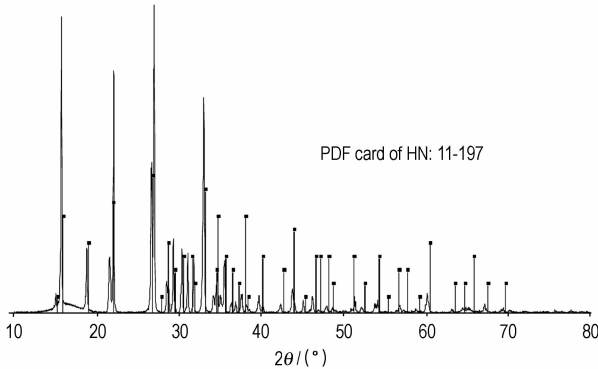


图1 硝酸胍的 X 射线粉末衍射谱

Fig. 1 Pattern of X-ray powder diffraction for HN

3.3 X 射线单晶衍射实验分析

选取大小为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.20 mm 单晶,采用 CAD4 四圆单晶衍射仪,光源为 MoK α 辐射 ($\lambda = 0.071$ nm),石墨单色器,在 292 K 下,用 $\omega/2\theta$ 方式扫描,在 $3.49^\circ < \theta < 25.55^\circ$, $-9 \leq h \leq 9$, $0 \leq k \leq 6$, $0 \leq l \leq 9$ 范围内共收集到 1059 个衍射点,其中独立衍射点 722 个 ($R_{int} = 0.01$), $I > 2\sigma(I)$ 的 688 个可观察的衍射点用于结构解析^[10]和修正^[11],数据均经 LP 因子校正后由程序 DATRD2^[12]还原约化。非氢原子坐标由直接法和差值 Fourier 合成法确定,全部氢原子由差值 Fourier 合成法定位。采用全矩阵最小二乘法精修结构,其中非氢原子采用各向异性热参数修正,氢原子采用各向同性热参数修正。单晶衍射测得晶体结构数据与 PDF 卡片号为 011-197 的数据进行对比,结果见表 1。

从表 1 可见,1958 年由 Robinson 发表的由粉末衍射计算得到的晶胞参数^[5]与本工作单晶衍射法得到的数据差别很大,从单晶衍射法的原理及仪器的先进性可以推断,单晶衍射数据具有更高的可信度。

HN 的分子结构和晶胞堆积图分别见图 2 和图 3。硝酸胍中非氢原子坐标和各向同性等效温度因子列于表 2,氢原子坐标和各向异性等效温度因子列于表 3,HN 键长和键角数据列于表 4,HN 氢键键长和键角数据列于表 5。

晶体结构用全矩阵最小二乘法修正,最终偏离因子 $R = 0.0411$, $\omega R = 0.1153$, $\omega = 1/[\sigma^2(F\sigma^2) +$

$(0.1218P)^2 + 0.0565P]$, $P = (F\sigma^2 + 2Fc^2)/3$, 最终残余的最高峰 $\Delta\rho_{max} = 0.190 \times 10^3 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 和最低峰 $\Delta\rho_{min} = -0.256 \times 10^3 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。全部计算工作均在计算机上用 SHELX-97^[10-11]完成。晶体结构分析表明:硝酸胍的分子式为 $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+][\text{NO}_3^-]$,整个分子是由带正电的 $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+]$ 和带负电的 $[\text{NO}_3^-]$ 组成的离子型化合物。从图 2 中可以看出, $\text{H}(2n1)$ 质子与 NH_2NH_2 形成稳定的 $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+]$ 离子,阴离子电荷集中在 $[\text{NO}_3^-]$ 上,阳离子电荷集中在 $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+]$ 上。从图 3 中可以看出在一个晶胞中堆积的分子个数及排列方式。

表 1 单晶衍射实验数据与文献[5]数据比较

Table 1 Comparison of crystal data and structure refinement for HN between experimental and reference [5]

	data in reference[5]	data in the work
empirical formula	$\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$	$\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_3$
formula weight	95.06	95.07
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	P 21/n	P 21/n
unit cell dimensions	$a = 1.123 \text{ nm}$, $b = 1.173 \text{ nm}$, $c = 0.517 \text{ nm}$, $\beta = 90^\circ$	$a = 0.8015 \text{ nm}$, $b = 0.5725 \text{ nm}$, $c = 0.8156 \text{ nm}$, $\beta = 92.3^\circ$
volume/ nm^3	0.68103	0.3740
density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.854	1.688
Z	8	4

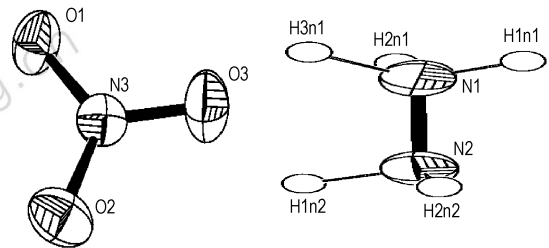


图2 HN 的分子骨架及原子编号

Fig. 2 Molecular framework and atomic numbering for HN

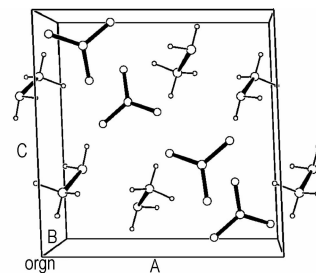


图3 HN 分子堆积图

Fig. 3 Packing arrangement of HN in crystal

从表 5 可以看出,硝酸胂晶体中含有大量的分子内和分子间氢键,这些氢键决定了其结构很稳定。从表 2、表 3 的原子坐标及表 4 的键长键角中可以看出,硝酸胂中的 $[\text{NO}_3^-]$ 上的三个 N—O 键键长趋于平均化, $\text{O}(1)\text{—N}(3)$ 1.248(2) Å, $\text{O}(2)\text{—N}(3)$ 1.245(2) Å, $\text{O}(3)\text{—N}(3)$ 1.242(2) Å, 而 N—N 键的键长比常规的 N—N 键(1.470 Å)略短,可能使得体系趋于稳定,但结构稳定的更重要原因,应该是分子中存在众多的氢键。在 $[\text{NH}_2\text{NH}_3^+]$ 中,5 个 N—H 键的键长分别是: $\text{N}(1)\text{—H}(1n1)$ 0.85(3) Å, $\text{N}(1)\text{—H}(2n1)$ 0.90(3) Å, $\text{N}(1)\text{—H}(3n1)$ 0.91(3) Å, $\text{N}(2)\text{—H}(1n2)$ 0.90(3) Å, $\text{N}(2)\text{—H}(2n2)$ 0.90(3) Å, 其中有 4 个 N—H 键的键长都十分接近,有一个 N—H 键较短,说明它受了质子的影响,使得键长变短、体系更稳定。

硝酸胂的热安定性实验也证实了它有良好的热安定性,按照国军标 GJB772A-97 进行真空安定性实验(VST)测试结果表明,5 g 样品 100 °C 恒温 48 h,放气量 0.49 mL/5 g;热重实验(TG)测试结果表明,100 °C 恒温 48 h,不失重。

表 2 硝酸胂的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和各向异性等效温度因子 ($\times 10^5$)

Table 2 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for HN

atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\times 10^5 \text{ nm}^2$
O(1)	7944(2)	1422(3)	4681(2)	37(1)
O(2)	6900(2)	1134(3)	2203(2)	43(1)
O(3)	5364(2)	2324(3)	4132(2)	42(1)
N(1)	9195(2)	8479(3)	7475(2)	32(1)
N(2)	8522(2)	6516(3)	6562(2)	31(1)
N(3)	6739(2)	1633(3)	3674(2)	28(1)

利用最小二乘法计算 HN 分子中硝酸根的结构平面方程为 $\text{N}3, \text{O}1, \text{O}2, \text{O}3: 2.2217(0.0083)x + 5.4033(0.0041)y - 1.5640(0.0083)z = 1.8023(0.0064)$, 平均偏差 $R_{\text{ms}} = 0.0016$, 说明硝酸胂分子中硝酸根为平面型结构,这和硝酸根中 N 原子为 sp^2 杂化的理论预测相一致。

表 3 HN 的氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和各向异性等效温度因子 ($\times 10^5 \text{ nm}^2$)

Table 3 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\times 10^5 \text{ nm}^2$) for HN

atom	x	y	z	$U(\text{eq})/\times 10^5 \text{ nm}^2$
H(1n1)	8450(3)	9540(5)	7470(3)	43(7)
H(2n1)	9490(3)	8070(5)	8510(4)	37(6)
H(3n1)	10150(3)	9090(5)	7100(3)	52(7)
H(1n2)	9360(4)	5510(6)	6430(4)	59(8)
H(2n2)	8210(3)	7030(5)	5560(3)	40(7)

表 4 HN 的键长和键角

Table 4 Bond lengths and angles for HN

bond	length/Å	bond	angle/(°)
O(1)—N(3)	1.248(2)	N(2)—N(1)—H(1n1)	107.7(2)
O(2)—N(3)	1.245(2)	N(2)—N(1)—H(2n1)	111.1(2)
O(3)—N(3)	1.242(2)	H(1n1)—N(1)—H(2n1)	111(2)
N(1)—N(2)	1.440(3)	N(2)—N(1)—H(3n1)	115.6(2)
N(1)—H(1n1)	0.85(3)	H(1n1)—N(1)—H(3n1)	109(3)
N(1)—H(2n1)	0.90(3)	H(2n1)—N(1)—H(3n1)	103(2)
N(1)—H(3n1)	0.91(3)	N(1)—N(2)—H(1n2)	107(2)
N(2)—H(1n2)	0.90(3)	N(1)—N(2)—H(2n2)	107.6(2)
N(2)—H(2n2)	0.90(3)	H(1n2)—N(2)—H(2n2)	107(2)
		O(3)—N(3)—O(2)	119.36(2)
		O(3)—N(3)—O(1)	120.36(2)
		O(2)—N(3)—O(1)	120.28(2)

表 5 HN 氢键的键长和键角

Table 5 Specified hydrogen bonds and angles for HN

D	H	A	D—H/Å	H—A/Å	D—A/Å	D—H—A/(°)
N(1)	H(1n1)	N(2)	0.85(3)	2.12(3)	2.919(3)	155(2)
N(2)	H(1n1)	O(1)	0.85(3)	2.53(3)	2.975(3)	113(2)
N(1)	H(2n1)	O(3)	0.90(3)	1.97(3)	2.854(3)	167(2)
N(1)	H(2n1)	N(3)	0.90(3)	2.67(3)	3.425(3)	142.7(2)
N(1)	H(3n1)	O(1)	0.91(3)	2.17(3)	2.947(3)	143(2)
N(1)	H(3n1)	O(2)	0.91(3)	2.41(3)	3.138(3)	137(2)
N(1)	H(3n1)	N(3)	0.91(3)	2.63(3)	3.428(3)	148(2)
N2	H(1n2)	O2	0.90(3)	2.30(3)	3.129(3)	153(3)
N2	H(1n2)	O2	0.90(3)	2.30(3)	3.129(3)	153(3)
N2	H(2n2)	O1	0.90(3)	2.62(3)	3.225(2)	125(2)

4 结论

(1) X射线粉末衍射函数拟合法计算了所制备的硝酸肼的平均晶粒度为185.3 nm,晶体有序排列程度很高。

(2) 硝酸肼单晶衍射分析结果为:晶体属单斜晶系,P 21/n 空间群,晶胞参数 $a = 0.8015 \text{ nm}$, $b = 0.5725 \text{ nm}$, $c = 0.8156 \text{ nm}$, $\beta = 92.3^\circ$, $V = 0.374 \text{ nm}^3$, 计算密度 $D_c = 1.688 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (19 °C)。

(3) 25 °C下硝酸肼真密度为 $1.687 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,同时证明,PDF卡片号为011-0197的硝酸肼粉末衍射晶体结构数据有误。

参考文献:

- [1] 孙荣康. 猛炸药的化学与工艺学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1981.
- [2] 李庭忠. 硝酸肼液体混合炸药[M]. 爆破材料, 1994, 23(1): 6-8.
LI Ting-zhong. A complex liquid of hydrazine nitrate explosive[J]. *Dynamite Material*, 1994, 23(1): 6-8.
- [3] 丁黎, 赵凤起. 硝酸肼及硝酸肼基推进剂的研究进展[J]. 飞行导弹, 2007, (2): 1-3.
DING Li, ZHAO Feng-qi. Review on hydrazine nitrate propellant and hydrazine nitrate based propellant[J]. *Winged Missiles Journal*, 2007, (2): 1-3.
- [4] Kida, Takashi, Sugikawa. The reaction of hydrazine nitrate with nitric acid[J]. *JAERI-Tech*, 2004, (19): 1-3.
- [5] Robinson R J, Mcrone W C. Crystallographic data: Hydrazine nitrate (I)[J]. *Analytical Chemistry*, 1958, 30(5): 1014-1015.
- [6] Karraker D G. Oxidation of hydrazine by nitric acid + [J]. *Inorg Chem*, 1985, (24): 4470-4477.
- [7] Chiu N S, Bauer S H. Scaling extended X-ray absorption fine structure to Debye-Scherrer diffraction data. I[J]. *Physical Chemistry*, 1988, 92(3): 555-570.
- [8] Holger B, Elena V. Determination of nanocrystal sizes: A comparison of TEM, SAXS, and XRD studies of highly monodisperse CoPt3 particles[J]. *Langmuir*, 2005, (21): 1931-1936.
- [9] Falkner J C, Ali M AL-Somali. Generation of size-controlled, submicrometer protein crystals[J]. *Chem Mater*, 2005, (17): 2679-2686.
- [10] Sheldrick G M. Structure Solution, SHELXS97 and SHELXL97 [CP/CD]. University of Göttingen, Germany.
- [11] Sheldrick G M. Refinement, SHELXS97 and SHELXL97 [CP/CD]. University of Göttingen, Germany.
- [12] Gabe E J, Le P Y, Charland J P, et al. Data reduction, NRCVAX[J]. *Appl Cryst*, 1989, (22): 384-387.

Crystal Structure of Hydrazine Nitrate

XIA Yun-xia¹, SUN Jie¹, MAO Zhi-hua², HONG Zhou², KANG Bin¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China;

2. Sichuan University Analysis Center, Chengdu 610064, China)

Abstract: α -Hydrazinium nitrate (HN) with high purity was synthesized by neutralizing hydrazine and hydrazine dinitrate, and its crystallogram were obtained by X-ray powder diffraction. Results show that the average crystal size of HN is 185.3 nm, and the cell unit is in good order in the crystal, and the density is $1.688 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. The crystal parameters of HN are as following: monoclinic, P 21/n, $a = 0.8015 \text{ nm}$, $b = 0.5725 \text{ nm}$, $c = 0.8156 \text{ nm}$, $\beta = 92.3^\circ$, $V = 0.374 \text{ nm}^3$, $D_c = 1.688 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 4$.

Key words: physical chemistry; hydrazine nitrate; crystal structure; crystal size