

文章编号: 1006-9941(2016)12-1173-05

# 新型绿色起爆药 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾的晶体结构及性能研究

张至斌, 尹磊, 李彤, 秦润, 殷昕, 张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑 (BTO) 为起始原料合成了新型绿色起爆药——1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾 (BTOK)。用缓慢蒸发法首次培养了目标化合物的单晶,并通过 X-射线单晶衍射测定了其晶体结构。通过差示扫描量热分析技术 (DSC) 和热重分析技术 (TG-DTG) 研究其热分解行为。测定了其 5 s 延滞期爆发点,摩擦感度,撞击感度和 50% 发火能量。结果表明,  $K^+$  与 BTO 形成 7 配位不对称结构,不同片层的 BTO 与  $K^+$  交替排列相互连接,构成三维网状结构。BTOK 的热分解起始温度为 307 °C,表明其热稳定性良好,且放热过程具有明显起爆药特征。5 s 延滞期爆发点为 321 °C, 70° 摆角、1.23 MPa 条件下 BTOK 的摩擦感度爆炸百分数为 56%, 800 g 落锤下,撞击感度  $H_{50}$  为 22.5 cm, 静电火花感度 50% 的发火能量为 0.21 J。

**关键词:** 起爆药; 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾 (BTOK); 晶体结构; 热分析; 感度

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.007

## 1 引言

新型环境友好型绿色起爆药已成为如今火工药剂研究者的工作重点之一<sup>[1-3]</sup>。以高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)、硝基四唑亚铜、硝氨基四唑钙为代表的四唑类绿色起爆药则以其高能、低毒等特点为起爆药研究领域提供了新的方向<sup>[4-6]</sup>。高氮四唑类衍生物结构含有大量的 N—N 和 C—N 键,具有芳香结构的稳定性,具有较好的热稳定性,较高的正生成焓以及较大的产气量等特点,且其分解产物主要为  $N_2$ ,对环境无污染,在构筑新型环保型起爆药方面具有广阔前景<sup>[7-9]</sup>。

Tselinskii<sup>[10]</sup>于 2001 年首次报道了 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO)的合成。国内外研究者对其进行了大量的研究,合成报道了一系列含能离子盐,其中最具代表性的是 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵盐(TKX-50)<sup>[11-15]</sup>。Fischer 和 Klaptöke<sup>[16]</sup>于 2013 年首次报道了 BTO 碱金属盐与碱土金属盐的合成,对部分盐的晶体结构进行描述,并系统研究其烟火药领域的应用。国内毕福

强<sup>[17]</sup>也于 2015 年对其碱金属盐溶解度等相关性能进行报道,其中 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾(BTOK)可作为潜在的气体发生剂和消焰剂。然而对 BTOK 的晶体结构则未见报道,同时对其在起爆药领域的探索也相应缺乏。

基于此,本研究以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO)为起始物质,合成新型绿色起爆药——1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾(BTOK),首次培养获得 BTOK 的单晶,并利用 X-射线单晶衍射仪对其晶体结构进行测定。采用差示扫描量热分析技术(DSC)和热重分析技术(TG-DTG)研究其热分解性能。根据国军标相关规定对其 5 s 延滞期爆发点,撞击、摩擦及静电感度进行测试。

## 2 实验部分

试剂:乙二醛、盐酸羟胺、乙醇等,分析纯,国药集团化学试剂有限公司,BTO 为实验室根据文献方法[10]自制,实验用水为去离子水。1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾(BTOK)根据文献[16]制备,具体合成路线见 Scheme 1。

仪器及测试条件:Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪;石墨单色器单色化的  $Mo K_{\alpha}$  射线( $\lambda = 0.071073$  nm)光源,测试温度 298 K,晶体结构通过直接法由 SHELXS-97 解析得到<sup>[18]</sup>,并由全矩阵最小二乘法精修由 SHELXL-97 程序完成<sup>[19]</sup>;Perkin-Elmer

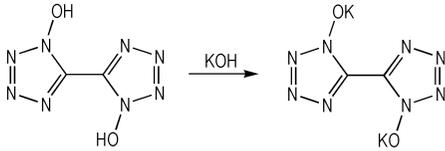
收稿日期:2016-05-12;修回日期:2016-07-25

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室基金资助(YBKT16-04)

作者简介:张至斌(1992-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bitZYRY@163.com

通信联系人:张建国(1974-),男,教授,博士生导师,主要从事含能材料的理论与应用研究。e-mail: zjgbit@bit.edu.cn

公司 Pyris-1 型 DSC 分析仪和 TG-DTG 热重分析仪: 流动  $N_2$  气氛, 流速  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。



**Scheme 1** Synthesis route of dipotassium 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) (BTOK)

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构分析

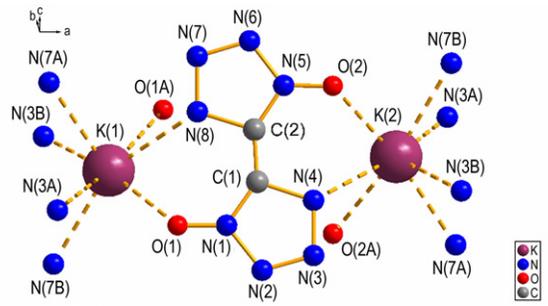
通过缓慢蒸发溶剂方法, 培养得到适合进行单晶衍射的 BTOK 晶体, 选取尺寸为  $0.12 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm} \times 0.08 \text{ mm}$  的晶体进行单晶衍射分析, 其晶体结构详细参数见表 1。该晶体参数被剑桥晶体结构数据中心保存 (CCDC, No. 1405690)。结果表明其属于正交晶系, 空间群  $Cmca$ , 密度  $2.274 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 每个晶胞中含有 8 个分子。其结构及堆积图见图 1 和图 2。表 2 及表 3 分别列出晶体结构的主要键长键角。

**表 1** BTOK 的晶体结构数据和结构精修参数

**Table 1** Crystal data and structure refinement details for BTOK

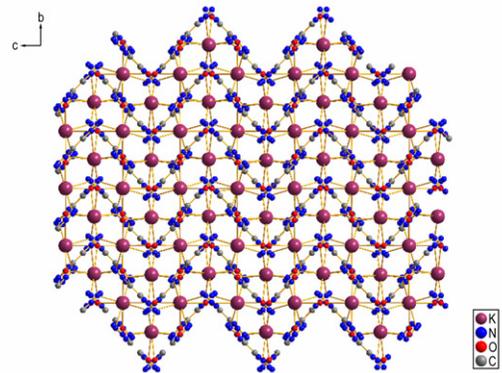
parameter	BTOK
empirical formula	$C_2N_8O_2K_2$
formula mass	246.30
temperature/K	298(2)
crystal system	orthorhombic
space group	$Cmca$
Z	8
$a/\text{Å}$	12.7164(11)
$b/\text{Å}$	10.6458(8)
$c/\text{Å}$	10.6304(9)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	90
$\gamma/(\circ)$	90
cell volume/ $\text{Å}^3$	1439.1(2)
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.274
$\mu/\text{mm}^{-1}(\text{MoK}\alpha)$	1.303
$F(000)$	976
$\theta/(\circ)$	3.15 ~ 25.01
$h, k,$ and $l$ range	-15 to 11, -12 to 12, -10 to 12
reflections collected	3290
reflections unique [ $R_{\text{int}}$ ]	9651 [ $R_{\text{int}}=0.0724$ ]
data/restraint/parameter	651/0/107
goodness-of-fit on $F^2$	1.082
$R_1, wR_2$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0663, wR_2 = 0.1652$
$R_1, wR_2$ (all data)	$R_1 = 0.0849, wR_2 = 0.1807$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ ( $e \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0.941, -0.611

Note:  $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0809P)^2 + 16.1048P]$  where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ .



**图 1** BTOK 的分子结构

**Fig. 1** Molecular structure of BTOK



**图 2** BTOK 的晶胞堆积图

**Fig. 2** Packing diagram of the molecular BTOK in the crystal lattice

由图 1 可知, 在反应中 BTO 两个羟基 H 均失去, 与 KOH 发生酸碱中和反应, 成盐可表示为  $(K^+)_2(BTO)^{2-}$ 。每个最小不对称单元中含有一个中心  $K^+$ , 1 个  $BTO^{2-}$ 。  $BTO^{2-}$  在配位结构中起到螯合配体与桥联接体的作用, 四唑环中 N(8)、O(1) 与 K(1), N(4)、O(2) 与 K(2) 分别构成螯合结构, 同时四唑环两侧 N、O 原子分别与不同的 K 配位, 形成桥联结构。K(1) 与位于不同片层的 4 个 BTO 配体发生配位, 其中一个 BTO 配体提供 N(8) 和 O(1), 两个配体分别提供两个 N 原子 (N(3A)、N(7A) 与 N(3B)、N(7B)) 构成螯合配位结构, 剩余 BTO 配体提供 O(1A) 形成单齿配体, 最终形成 7 配位不对称结构。由堆积图可知该配合物为片层结构,  $BTO^{2-}$  与  $K^+$  片层交替排列, 不同片层的 BTO 配体与  $K^+$  交替排列构成三维网状结构。

相对于 BTO 上的羟基 H 原子, K 的原子序数高于 H, 原子半径比 H 大, 则与  $K^+$  形成配位键以后, BTO 配体中四唑环上的电子更倾向于向羟基 O 富集, 致使 O 上的电子云密度相对于 BTO 单体上 O 原子增加。

这导致 O(1) 与 N(1), O(2) 与 N(5) 之间的吸引力增加, 致使 N—O 键的键长变短, BTO 单体的 N—O 键长为 1.347 Å, 而在与 K<sup>+</sup> 形成配位后, N—O 键长分别变为 1.229 Å 和 1.223 Å。另一方面, 由于 BTO 四唑环上的电子多向 O 原子上富集, BTO 四唑环上大  $\pi$  键的电子云密度降低, 致使四唑环发生扩张现象, 直接

体现在环上的键长均变大, 例如 BTO 中 N(1)—C(1) 的键长为 1.327 Å, 与 K 配位后变为 1.346 Å 和 1.331 Å, 而 N(3)—N(2) 的键长由 1.282 Å 变为 1.344 Å 和 1.367 Å。同时由于 N—N 键以及 N—C 键的扩张程度不一样, 导致与 BTO 相比, 其键角大小有些增加, 有些减小。

表 2 BTOK 的部分键长

Table 2 Selected bond lengths for BTOK

bond	length/Å	bond	length/Å	bond	length/Å	bond	length/Å
K(1)—N(3A)	2.841(12)	K(1)—N(3B)	2.841(12)	K(1)—N(7A)	2.841(12)	K(1)—N(7B)	2.841(12)
K(1)—O(1)	2.843(9)	K(1)—O(1A)	2.843(9)	K(1)—N(8)	2.957(19)	K(2)—N(3A)	2.746(12)
K(2)—N(3B)	2.746(12)	K(2)—N(7A)	2.766(12)	K(2)—N(7B)	2.766(12)	K(2)—O(2)	2.864(9)
K(2)—O(2A)	2.864(9)	K(2)—N(4)	2.969(19)	N(1)—C(1)	1.346(15)	N(4)—C(1)	1.480(2)
N(2)—N(1)	1.435(18)	N(2)—N(3)	1.344(13)	N(3)—N(4)	1.395(16)	N(1)—O(1)	1.229(16)
N(5)—O(2)	1.223(17)	N(5)—C(2)	1.331(15)	N(5)—N(6)	1.407(17)	N(6)—N(7)	1.367(14)
N(7)—N(8)	1.390(18)	N(8)—C(2)	1.490(2)	C(1)—C(2)	1.336(12)		

表 3 BTOK 的部分键角

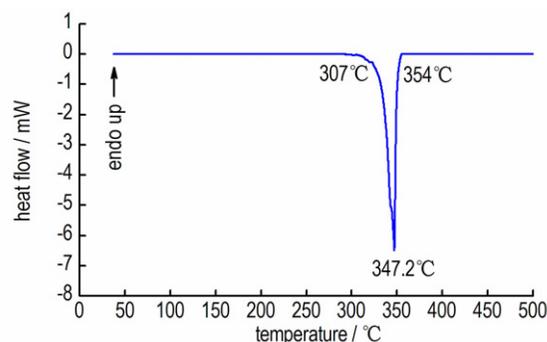
Table 3 Selected bond angles for BTOK

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(3A)—K(1)—N(7A)	75.1(3)	N(3B)—K(1)—N(7B)	74.9(3)	N(3A)—K(1)—N(7B)	74.9(3)
N(3B)—K(1)—N(7B)	75.1(3)	N(7A)—K(1)—N(7B)	119.3(6)	N(3A)—K(1)—O(1)	167.0(3)
N(7A)—K(1)—O(1)	117.7(3)	N(7B)—K(1)—O(1)	94.8(3)	N(3A)—K(1)—O(1A)	167.0(3)
N(3B)—K(1)—O(1A)	65.3(3)	N(7A)—K(1)—O(1A)	94.8(3)	N(7B)—K(1)—O(1A)	117.7(3)
N(3A)—K(2)—N(3B)	168.8(5)	N(3A)—K(2)—N(7A)	116.7(3)	N(3B)—K(2)—N(7A)	72.2(3)
N(3A)—K(2)—N(7B)	72.2(3)	N(3B)—K(2)—N(7B)	116.7(3)	N(7A)—K(2)—N(7B)	85.5(6)
N(3A)—K(2)—O(2)	73.0(3)	N(3B)—K(2)—O(2)	96.6(3)	N(7A)—K(2)—O(2)	161.9(4)
N(7B)—K(2)—O(2)	112.5(3)	N(3A)—K(2)—O(2A)	96.6(3)	N(3B)—K(2)—O(2A)	73.0(3)
N(7A)—K(2)—O(2A)	112.5(3)	N(7B)—K(2)—O(2A)	161.9(4)	O(2)—K(2)—O(2A)	49.7(5)
O(1)—N(1)—C(1)	125.4(17)	O(1)—N(1)—N(2)	127.5(14)	C(1)—N(1)—N(2)	107.0(9)
N(3)—N(2)—N(1)	111.6(9)	N(2)—N(3)—N(4)	106.7(14)	N(3)—N(4)—C(1)	107.8(16)
O(2)—N(5)—C(2)	123.2(16)	O(2)—N(5)—N(6)	127.5(13)	C(2)—N(5)—N(6)	109.2(10)
N(7)—N(6)—N(5)	110.5(9)	N(6)—N(7)—N(8)	106.5(14)	N(7)—N(8)—C(2)	107.6(17)

### 3.2 热行为及爆发点分析

5 °C · min<sup>-1</sup> 下 BTOK 的 DSC 及 TG-DTG 曲线如图 3、图 4 所示。由图 3, BTOK 的热分解行为主要存在一个剧烈放热分解过程, 该放热分解过程起始 307 °C, 终于 354 °C, 其放热峰的峰温度为 347.2 °C。对应 TG-DTG 曲线, 温度加热至 340 °C 时 BTOK 开始失重, 至 360 °C 时剩余质量为 37.7%, 质量损失为 64.3%, 表明该物质放热分解过程十分剧烈, 且其最大失重率在 349.5 °C 时达到。随温度升高, BTOK 存在一个缓慢的热失重过程, 500 °C 时残留质量为 26.9%。BTOK 分解放热迅速剧烈, 峰型尖锐, 温度跨度小, 放热量大, 出现突变现象, 具有起爆药的基本特

征, 且其固相分解过程起始温度高于 300 °C, 表明其热稳定性良好。

图 3 BTOK 的 DSC 曲线 (5 °C · min<sup>-1</sup>)Fig. 3 DSC curve of BTOK at a heating rate of 5 °C · min<sup>-1</sup>

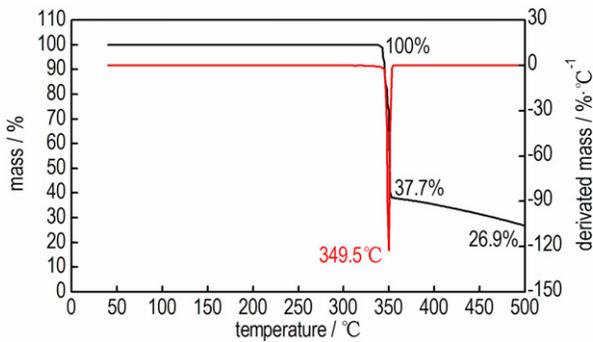


图4 BTOK的TG-DTG曲线( $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig. 4 TG-DTG curve of BTOK at a heating rate of  $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

评价起爆药耐热性能的另一项重要参数是5 s延滞期爆发点。按照 GJB5891.20-2006 伍德合金浴法,测定 BTOK 的5 s延滞期爆发点,并与传统起爆药5 s延滞期爆发点的结果相比较<sup>[20]</sup>,列于表4。由结果可知,BTOK的5 s延滞期爆发点介于LTNR(268 $^{\circ}\text{C}$ )和BNCP(362 $^{\circ}\text{C}$ )之间,与LA(327 $^{\circ}\text{C}$ )相当。

表4 BTOK与其他起爆药的热分解温度相比较<sup>[20]</sup>

Table 4 The thermal decomposition temperatures of BTOK compared with other primary explosives<sup>[20]</sup>

primary explosives	BTOK	BNCP	LA	LTNR
5 s explosion point/ $^{\circ}\text{C}$	321	362	327	268
peak temperature/ $^{\circ}\text{C}$	347	298	336	295

### 3.3 感度测试

按照 GJB5891.22-2006、GJB5891.24-2006 以及 GJB5891.27-2006,对目标物的撞击、摩擦以及静电感度进行测试。撞击感度测试条件为20 mg药量,800 g落锤,试验数36发;摩擦感度测试条件为70 $^{\circ}$ 摆角,1.23 MPa,20 mg药量,两组平行试验;静电感度测试条件为电容500 pF,电极间隙0.12 mm,串联电阻100 k $\Omega$ ,电压正负50 kV内联系可调,试验用量22 mg,松装,测试25发,两组平行试验。测试结果见表5。结果表明BTOK撞击感度 $H_{50}$ 为22.5 cm,较常

表5 BTOK与其他起爆药的感度测试结果比较<sup>[20]</sup>

Table 5 Sensitivity properties of BTOK compared with other primary explosives<sup>[20]</sup>

primary explosives	BTOK	BNCP	LA	LTNR
impact sensitivity/cm	22.5	10.6	4.0	10.3
friction sensitivity/%	56	24	64	52
50% fire energy/J	0.21	1.18	0.012	$8.4\times 10^{-4}$

见起爆药BNCP、LA、LTNR等钝感;其摩擦感度发火百分数为56%,与LTNR相当;静电火花感度50%发火能量为0.21 J,较钝感。

## 4 结论

(1) 以1,1'-二羟基-5,5'-联四唑为起始原料合成新型绿色起爆药1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钾(BTOK),首次测定其单晶结构。BTOK的单晶分析结果表明,BTO晶体结构中BTO配体与 $\text{K}^+$ 配位结构较复杂, $\text{K}^+$ 与其周围片层的BTO配体形成7配位不对称结构。不同片层的BTO配体与 $\text{K}^+$ 交替排列相互连接,构成三维网状结构。

(2) 通过使用DSC和TG-DTG对BTOK的热分解过程进行分析,结果表明其分解温度起始于307 $^{\circ}\text{C}$ ,证明其热稳定性良好。其放热过程具有明显起爆药特征,且测定其5 s延滞期爆发点为321 $^{\circ}\text{C}$ ,与LA(327 $^{\circ}\text{C}$ )相当,属于耐热起爆药范畴。

(3) 对目标物进行感度测试,结果表明BTOK撞击感度 $H_{50}$ 为22.5 cm,低于BNCP、LA、LTNR等;摩擦感度发火百分数为56%,与LTNR相当;静电火花感度50%发火能量为0.21 J,较钝感。其感度性能适中,有望作为新型绿色耐热起爆药应用于含能材料领域。

### 参考文献:

- [1] 陈利魁,盛涤伦,朱雅红,等. F5FH共沉淀起爆药的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 660-664.  
CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis and performance of coprecipitating primary explosive F5FH[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 660-664.
- [2] 蒲彦利,盛涤伦,朱雅红,等. 新型起爆药5-硝基四唑亚铜工艺优化及性能研究[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 654-659.  
PU Yan-li, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis process and property of new primary explosive copper nitrotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 654-659.
- [3] Giles J. Green explosives: Collateral damage[J]. *Nature*, 2004, 427: 580-581.
- [4] 张光全. 绿色四唑类起爆药研究的最新进展[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 473-478.  
ZHANG Guang-quan. Recent progress in green primary explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 473-478.
- [5] 盛涤伦,朱雅红,蒲彦利. 新一代起爆药设计与合成研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 263-272.  
SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, PU Yan-li. Development of a new-generation primary explosive designing and synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 263-272.
- [6] 佟文超,武碧栋,杨利,等. 新型绿色起爆药硝氨基四唑钙五水

- 化合物的晶体结构[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 578-582.
- TONG Wen-chao, WU Bi-dong, YANG Li, et al. Crystal structure of a novel green initiating explosive calcium nitriminotetrazole pentahydrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 578-582.
- [7] Fendt T, Fischer N, Klapötke T M, et al. N-rich Salts of 2-methyl-5-nitraminotetrazole; secondary explosives with low sensitivities[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(4): 1447-1458.
- [8] Klapötke T M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts; a new family of insensitive energetic materials[J]. *Chemical Materials*, 2008, 20(5): 1750-1763.
- [9] 阳世清, 岳守体. 国外四嗒四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.
- YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [10] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carboxyhydroximoyl azides; i. aliphatic and aromatic carboxyhydroximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxytetrazoles based thereon[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(3): 430-436.
- [11] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1'H-5,5'-Bitetrazole-1,1'-diol; energetic materials with high thermal stability[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(12): 2167-2180.
- [12] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.
- ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [13] 黄海丰, 杨军, 杨普, 等. 四水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐的合成、晶体结构及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 462-466.
- HUANG Hai-feng, YANG Jun, YANG Pu, et al. Synthesis, crystal structure and properties of sodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate tetrahydrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 462-466.
- [14] Sinditskii V P, Filatov S A, Kolesov V I, et al. Combustion behavior and physico-chemical properties of dihydroxylammonium of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (TKX-50)[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 614: 85-92.
- [15] 张至斌, 张建国, 秦润, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑-二氨基乙二脒(DAGBTO)富氮含能盐的合成、晶体结构及热性能[J]. 含能材料, 2016, 24(5): 421-426.
- ZHANG Zhi-bin, ZHANG Jian-guo, QIN Jian, et al. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of nitrogen-rich energetic salts of diaminoglyoxinium 1H,1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(5): 421-426.
- [16] Fischer N, Klapötke T M, Marchner S, et al. A selection of alkali and alkaline earth metasalts of 5,5'-Bis(1-hydroxytetrazole) in pyrotechnic compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 448-459.
- [17] 许诚, 毕福强, 张敏, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐及碱金属盐的合成、溶解度测定及关联[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 208-212.
- XU Cheng, BI Fu-qiang, ZHANG Min, et al. Synthesis, measurement and correlation of solubility of dihydroxylammonium and alkali metal salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 208-212.
- [18] Sheldrick G M, SHELXS-97, Program for solution of crystal structures[CP]. University of Gottingen, Germany, 1990.
- [19] Sheldrick G M, SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures[CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [20] 朱雅红, 盛涤纶, 王艳兰, 等. 环保起爆药四(5-硝基四唑)·二水合铁(II)化钠的合成和特性[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 726-730.
- ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, WANG Yan-lan, et al. Synthesis and performance of green primary explosive sodium tetra(5-nitrotetrazolate) diaquat ferrate(II)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 726-730.

## Crystal Structure and Properties of a Novel Green Initiation Explosive Dipotassium 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide)

ZHANG Zhi-bin, YIN Lei, LI Tong, QIN Jian, YIN Xin, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** A novel green initiating explosive-dipotassium 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) (BTOK) was synthesized using 1H,1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (BTO) as starting material. The single crystal of target compound was cultivated by the slow evaporation method, and its crystal structure was determined by X-ray single crystal diffraction. The thermal decomposition behavior of BTOK was investigated through DSC and TG-DTG technologies. Its 5 s explode temperature, impact sensitivity, friction sensitivity and 50% fire energy were measured. Results show that the K<sup>+</sup> and BTO<sup>2-</sup> form a dissymmetrical structure; in different layers, they are alternately arranged and connected with each other, forming a three-dimensional network structure. BTOK has a good thermal stability with a decomposition temperature beginning at 307 °C and its exothermic process has obvious primary explosive characteristics. For BTOK, the 5 s explosive temperature is 321 °C, the friction sensitivity of BTOK is 56%, under the condition of 70°, 1.23 MPa, the impact sensitivity ( $H_{50}$ ) is 22.5 cm, with the drop hammer of 800 g and the 50% fire energy of electrostatic spark sensitivity is 0.21 J.

**Key words:** initiation explosive; dipotassium 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide); crystal structure; thermal analysis; sensitivities

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.12.007