

文章编号: 1006-9941(2012)03-0297-05

## 5,5'-偶氮四唑锌的合成及表征

孙艳苓<sup>1</sup>, 颜冬林<sup>2</sup>, 朱顺官<sup>1</sup>, 张琳<sup>1</sup>, 马鹏<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学, 江苏南京 210094; 2. 湖南神斧集团向红机械化工有限责任公司, 湖南岳阳 414100)

**摘要:** 以5-氨基四唑为原料, 碱性氧化得到偶氮四唑钠(NaATZ), NaATZ溶液和锌离子溶液反应得到一种高氮含能化合物5,5'-偶氮四唑锌(ZnATZ)。通过正交试验得到最佳反应条件: 反应温度65 °C, NaATZ浓度为0.2 mol·L<sup>-1</sup>, Zn<sup>2+</sup>浓度为0.5 mol·L<sup>-1</sup>, NaATZ和锌盐物质的量之比为1:1.5。采用红外、元素分析等分析手段对其进行表征, 其化合物分子式为C<sub>2</sub>N<sub>10</sub>Zn·2H<sub>2</sub>O。TG和DSC分析表明, ZnATZ的初始分解温度为192 °C, 峰温为219 °C, 热稳定性较好。感度测试结果表明, ZnATZ对火焰和撞击敏感, 有点火药和击发药组分的重要特性。

**关键词:** 无机化学; 起爆药; 偶氮四唑; 表征; 感度

中图分类号: TJ55; O61

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.007

## 1 引言

随着人们环保意识的不断提高, 传统的起爆药如斯蒂芬酸铅、氯化铅等含铅起爆药越来越不能满足环境友好的要求, 越来越多的研究者开始关注于绿色起爆药的研究<sup>[1-2]</sup>。Huynh<sup>[1]</sup>认为绿色起爆药应具有如下特点: (1) 对光照安定, 且不易吸湿; (2) 具有一定的感度但感度不致太高, 处理和运输过程安全; (3) 热安定性温度大于等于200 °C; (4) 具有化学安定性; (5) 不含有毒金属如铅、汞、银、钡、锑等; (6) 不含高氯酸。这些要求是未来起爆药发展的必然趋势。同时高氮含能材料由于对环境污染小<sup>[2]</sup>, 能量高和高产气量, 越来越受到高度重视。四唑类分子具有较高的含氮量, 并且四唑基团C上H原子容易被不稳定基团或金属离子取代, 随取代基和成盐不同, 得到不同性能的化合物<sup>[3]</sup>。这类化合物由于含氮量高且含碳量低, 容易形成负氧平衡<sup>[4]</sup>, 燃烧或爆炸产生的最终产物绝大部分为氮气, 对环境污染和健康危害程度极小。偶氮四唑将偶氮键引入四唑分子结构中, 不仅提高了氮含量(氮含量高达84.3%), 还增加了生成焓。偶氮四唑非金属盐感度低, 一般用作推进剂<sup>[5-7]</sup>。Kirstin F<sup>[5]</sup>等人合成出偶氮四唑

的5-氨基四唑非金属盐, 研究表明其具有良好的性能可以作为火箭推进剂的组分。偶氮四唑金属盐一般感度较高, 可用作起爆药<sup>[8-10]</sup>。Anton<sup>[9]</sup>等人合成出偶氮四唑碱金属和碱土金属盐并对其性能进行了研究, 表明这些金属盐可以用作起爆药。本研究以偶氮四唑钠盐和锌盐为原料, 通过置换反应得到目标化合物5,5'-偶氮四唑锌(ZnATZ)。ZnATZ具有良好的爆炸性能, 合成方法简单, 理化性能安定, 而且与目前常用起爆药相比, ZnATZ不含有毒金属, 生成焓高, 分解气体绝大部分为氮气, 满足了高能绿色环保的要求。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

仪器: vario EL III元素分析仪, 德国; 岛津IR Prestige-21傅里叶变换红外分光光度计, 日本; METTLER TOLEDO DSC823e测试仪, 瑞士; METTLER TOLEDO TGAISDTA 851<sup>e</sup>, 瑞士。

差示扫描量热法(DSC)采用METTLER TOLEDO DSC 823<sup>e</sup>, 流动氮气气流速30.0 mL·min<sup>-1</sup>, 样品量0.35 mg, 由50 °C升温到450 °C, 升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>。

热重分析(TG-DTG)采用METTLER TOLEDO TGAISDTA 851<sup>e</sup>, 流动氮气气流速30.0 mL·min<sup>-1</sup>, 样品量0.28 mg, 由50 °C升温到800 °C, 升温速率为10 °C·min<sup>-1</sup>。

试剂: 氢氧化钠、乙酸锌、无水亚硫酸钠为分析纯

收稿日期: 2011-05-16; 修回日期: 2011-07-05

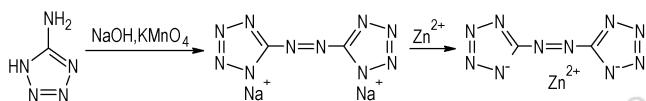
作者简介: 孙艳苓(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事火工药剂的合成及性能研究。e-mail: sunnyling2011@163.com

通讯联系人: 朱顺官(1962-), 男, 研究员, 主要从事新型火工药剂的研究。e-mail: zhushg@mail.njust.edu.cn

试剂; 高锰酸钾、5-氨基四唑为化学纯试剂; 无水乙醇为工业品。

## 2.2 合成路线

采用 Thiele 碱性氧化法<sup>[11]</sup> 将 5-氨基四唑氧化生成 5,5'-偶氮四唑钠(NaATZ), NaATZ 与锌离子在溶液中发生置换反应生成 5,5'-偶氮四唑锌(ZnATZ), 具体合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis routes of zinc 5,5'-azotetrazolate

## 2.3 实验过程

### 2.3.1 5,5'-偶氮四唑钠(NaATZ)的合成

将 17 g(0.2 mol) 无水 5-氨基四唑加入到 100 mL 3 mol·L<sup>-1</sup> 的 NaOH 溶液中, 搅拌溶解, 置于 60~70 °C 水浴中, 剧烈搅拌下分批加入 23.7 g(0.15 mol) 高锰酸钾, 过量的高锰酸钾用足量的 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液滴定, 终点为溶液由绿色变为黄色。沸腾反应 30 min 后趁热过滤, 将棕色悬浮物 MnO<sub>2</sub> 滤去, 热水洗涤两次, 倒出滤液, 冷却至室温。抽滤得到黄色针状晶体, 经水浴烘箱烘干, 得产物 16.81 g, 抽滤液置于旋转蒸发器中减压蒸馏, 又可得产物 4.93 g, 总收率为 72.3%。

### 2.3.2 5,5'-偶氮四唑锌(ZnATZ)的合成

将 1.8 g(0.06 mol) NaATZ 溶于 60 mL 热水(50~60 °C), 1.76 g(0.008 mol) 乙酸锌溶于 50 mL 冷水, 搅拌下将乙酸锌溶液和 NaATZ 溶液加入底液, 两种物料均加料完毕后保温 10 min, 冷水浴冷却至 30 °C 以下, 真空泵抽滤, 用水洗涤 2~3 次, 乙醇脱水。在 60 °C 烘箱中烘干, 得 ZnATZ 产品 1.48 g, 收率 93.7%。

为优化制备工艺参数, 获得较高的产率, 选取反应温度(A)、NaATZ 浓度(B)、Zn<sup>2+</sup> 浓度(C)及 NaATZ 与乙酸锌物质的量之比(D)四个主要因素, 进行四因素三水平 L9(3<sup>4</sup>) 正交实验。各因素及其水平见表 1。

## 3 结果与讨论

### 3.1 最佳反应条件的确定

以产率为指标的正交实验结果见表 2。通过正交试验结果极差分析可知, n(NaATZ)/n(zinc acetate) 及 NaATZ 的浓度对产率的影响最大, n(NaATZ)/n(zinc acetate) 及 NaATZ 的浓度为主要因素, 反应温度对产率的影响不是很明显; Zn<sup>2+</sup> 浓度升高, 产率提高; NaATZ 浓度升高, 产率降低; 随 NaATZ 和乙酸锌

物质的量之比降低, 产率提高。观察到适当提高反应温度, 对获得大而均匀的晶体是有利的, ZnATZ 的颗粒变大, 流散性提高, 因此确定最佳反应条件为 A<sub>3</sub>B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>D<sub>3</sub>, 即反应温度为 65 °C, NaATZ 浓度为 0.2 mol·L<sup>-1</sup>, Zn<sup>2+</sup> 浓度为 0.5 mol·L<sup>-1</sup>, NaATZ 和锌盐物质的量比为 1:1.5。重复最佳工艺条件做三组实验, 得率分别为 73.6%, 74.5%, 74.7%, 实验结果验证了以上结论。

表 1 ZnATZ 工艺优选试验方案

Table 1 Optimization methods of the process of ZnATZ

level	factors			
	A reaction temperature/°C	B c (NaATZ) /mol·L <sup>-1</sup>	C c (Zn <sup>2+</sup> ) /mol·L <sup>-1</sup>	D n (NaATZ) / n (zinc acetate)
1	55	0.20	0.5	1:1.0
2	60	0.15	0.4	1:1.2
3	65	0.10	0.3	1:1.5

表 2 正交实验结果表

Table 2 Results of orthogonal experiments

No.	A	B	C	D	yield/%
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	70.0
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	72.8
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	76.8
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	78.0
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	64.7
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	72.7
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	74.9
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	78.5
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	62.3
K <sub>1</sub>	219.6	222.9	221.2	197.0	-
K <sub>2</sub>	215.4	216.0	213.1	220.4	-
K <sub>3</sub>	215.7	211.8	216.4	233.3	-
k <sub>1</sub>	73.2	74.3	73.7	65.7	-
k <sub>2</sub>	71.8	72.0	71.0	73.5	-
k <sub>3</sub>	71.9	70.6	72.1	77.8	-
R	1.4	3.7	2.7	12.1	-

### 3.2 ZnATZ 结构表征

由于 ZnATZ 中含有偶氮基和四唑生色官能团, 其颜色为黄色, 且不容易染色, 电子显微镜下观察 ZnATZ 结晶形貌为近似球形聚晶, 照片如图 1 所示。ZnATZ 不溶于水、乙醇、二甲基亚砜(DMSO)、氯仿、乙酸乙酯、吡啶、四氢呋喃、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂, 难以提纯。

按国军标 GJB5891.9-2006<sup>[12]</sup> 做吸湿性实验, 结果表明 ZnATZ 吸湿性极小, 常温下吸湿率仅

0.077%，自然条件下能够保持干燥状态。

### 3.2.1 红外光谱分析

5,5'-偶氮四唑钠和 ZnATZ 的红外光谱图分别见图 2 和图 3。



图 1 ZnATZ 的显微镜照片(×350 倍)

Fig. 1 Micrograph of ZnATZ (×350 times)

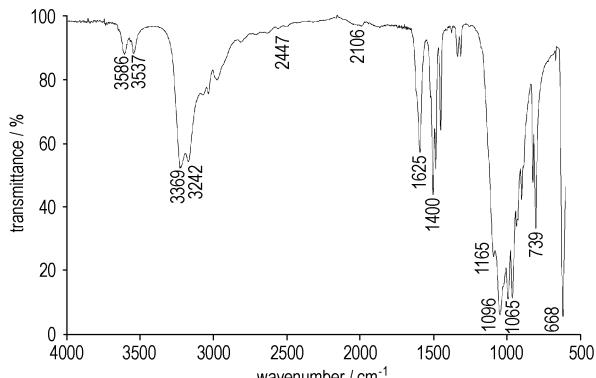


图 2 5,5'-偶氮四唑钠的红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of sodium 5,5'-azotetrazolate

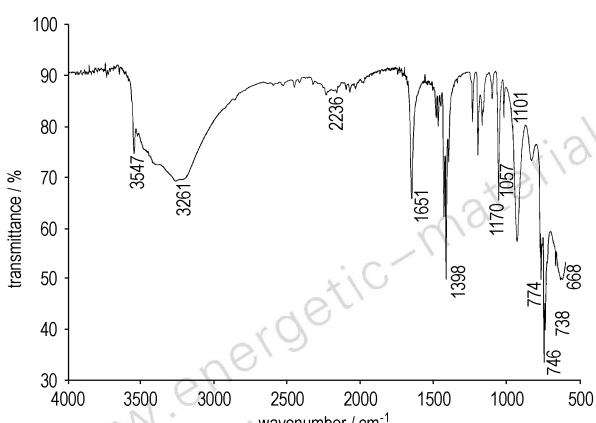


图 3 ZnATZ 的红外光谱图

Fig. 3 IR spectrum of ZnATZ crystal

5,5'-偶氮四唑钠红外峰值( $\text{cm}^{-1}$ )为：3586, 3536, 3369, 3242, 2447, 2106, 1682, 1625, 1400, 1165, 1096, 1065, 1044, 774, 739, 730；文献值<sup>[10]</sup>

为：3544, 3435, 3389, 3248, 2443, 2106, 1685, 1628, 1401, 1165, 1096, 1065, 1044, 776, 741, 732；产物分析结果和文献值一致。ZnATZ 峰值( $\text{cm}^{-1}$ )为 3547, 3261, 2236, 1651, 1398, 1170, 1101, 1057, 1021, 774, 746, 738。其中 1400, 735  $\text{cm}^{-1}$ 附近分别为非对称环 C—N 键的伸缩振动、偶氮基的非对称 C—N 伸缩振动波长，是偶氮四唑离子存在的特征峰值。668  $\text{cm}^{-1}$ 为四唑环的面外变形振动。在 ZnATZ 峰值( $\text{cm}^{-1}$ )中 3547 和 3261 为 N—H 的不对称伸缩和对称伸缩振动；1651  $\text{cm}^{-1}$ 为  $=\text{N}^+-\text{H}$  弯曲振动峰；1398  $\text{cm}^{-1}$  四唑环碳的 C—N 伸缩振动峰；1170, 1101, 1057  $\text{cm}^{-1}$  为 C—N 伸缩振动峰；774, 746, 738  $\text{cm}^{-1}$  四唑环骨架振动。

### 3.2.2 元素分析及 $\text{Zn}^{2+}$ 的含量的测定

ZnATZ 中 C、N、H 含量通过元素分析仪测量(%)：计算值(实测值)C 9.06(9.13), N 52.26(53.26), H 1.51(1.4)；由于 ZnATZ 没有合适的溶剂，难以提纯，使测试数据与计算值有一定偏差，据此可以推断产物中 C、N、H 原子个数比例为 1:5:4。 $\text{Zn}^{2+}$  的含量通过乙二胺四乙酸(EDTA)容量法滴定，首先用足量稀硝酸将 ZnATZ 溶解，过量硝酸用氨水中和，加 HAc-NaAc 缓冲溶液调 pH 至 5~6，以二甲酚橙作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)滴定，结果计算产物中 Zn 含量为 19.95%，计算值为 19.38%，相对误差 2.9%。由此推断其分子组成为  $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

### 3.3 热分析及动力学研究

ZnATZ 的 DSC 和 TG-DTG 曲线分别如图 4 和图 5 所示。

在 DSC 曲线上(图 4)，在 60 °C 至约 180 °C 之间有一个缓慢的吸热峰，即 ZnATZ 中吸附水的脱去过程，在 180 °C 至 188 °C 之间是一个较剧烈的脱水吸热峰，紧跟在 193 °C 至 238 °C 之间又一个分解放热峰，放出大量热，ZnATZ 部分分解，从 284 °C 开始，在 284 °C 至 340 °C 之间又有一分解放热峰，放热量小于前一个放热峰，ZnATZ 完全分解，分解后的残渣为浅黄色固体粉末。

在 DT-DTG 曲线上(图 5)，在 50 °C 至约 183 °C 之间有一个缓慢的质量损失过程，脱水峰不明显，质量损失量约为 2.1%，与理论上脱去 0.3 个水分子相当。在 183 °C 左右有一个明显的质量损失台阶，质量损失量为 38.75%，此处为 5,5'-偶氮四唑基团部分分解质量损失，从 300 °C 左右开始又有一质量损失台阶，质量损失率为 27.75%，ZnATZ 完全分解，DTG 图显示质

量损失速率前者高于后者。

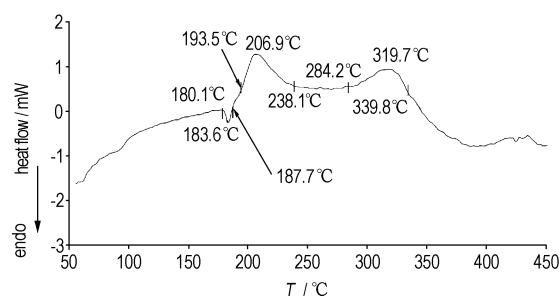


图 4 ZnATZ 的 DSC 曲线(升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fig.4 DSC curve of ZnATZ at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

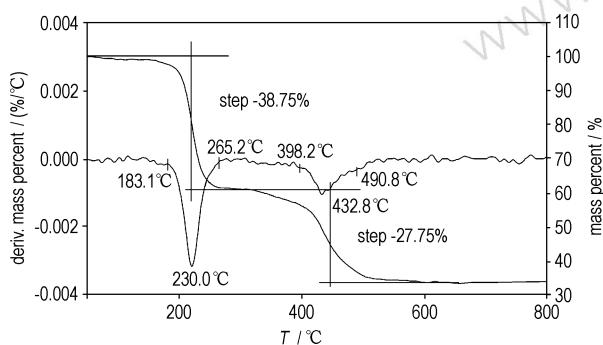


图 5 ZnATZ 的 TG-DTG 曲线(升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ )

Fig.5 TG-DTG curves of ZnATZ at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

上述 DSC 和 TG-DTG 分析结果表明, ZnATZ 样品的分解过程有一个明显的脱水吸热峰和两个分解放热峰。ZnATZ 经过一个缓慢脱水和快速脱水的过程, 由于两个结晶水跟 5,5'-偶氮四唑基团结合方式的不同, 脱水速度不同, 小吸热峰为结晶水的脱去。ZnATZ 在  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右快速脱除结晶水后 5,5'-偶氮四唑基团变得不稳定, 进而发生不完全分解, 因此, ZnATZ 在较高温度下热稳定性差。对比前后两个分解放热峰, 第一处分解放热快于第二处分解放热, 放热量主要集中于第一个分解峰。参考文献[13]推测 TG 两次质量损失后残留物可能分别为  $\frac{1}{2}[\text{Zn}(\text{ATZ}) \cdot \text{ZnO}]$  和  $\text{ZnO}$ , 计算残渣率分别为 58.5% 和 30.6%。

### 3.4 感度测试

燃烧实验: 在大气环境下, 将 ZnATZ 置于报纸上点燃。观察实验现象表明, ZnATZ 敞开状态下点燃会发生爆炸, 有显著的起爆药特征, 且爆炸产生少许白烟, 燃烧完全, 仅有少量浅黄色氧化锌残渣。

ZnATZ 的爆发点按照 GJB5891.20-2006<sup>[14]</sup> 采用 5 s 延滞期法测定; ZnATZ 的爆发点为  $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 低于斯蒂酚酸铅(LTNR)和叠氮化铅(LA)。

参照文献[16]所述方法测试 ZnATZ 和 LTNR 的火焰感度。称取 ZnATZ 样品 20 mg 于  $\Phi_{内}=4.72\text{ mm}$ ,  $\Phi_{外}=5.58\text{ mm}$ ,  $h=4.40\text{ mm}$  的镍铜壳体, 20 MPa 压力压制试样, 共压制 30~40 份试样, 置于玻璃导管下端口的 2 cm 处, 切长  $10.5\sim11.0\text{ cm}$  导火索在一定高度上进行点火。取 0.5 cm 作步长, 采用升降法进行实验, 测试 50% 发火的特征高度, 测得结果为  $47.3\text{ cm}$ 。该结果表明 ZnATZ 的火焰感度高。

撞击感度按照 GJB5891.22-2006<sup>[15]</sup> 测试, 测试条件: 400 g 落锤, 装药 20 mg, 以 50% 发火高度表示其撞击感度。ZnATZ 的 50% 发火高度为  $37.0\text{ cm}$ , 撞击感度较高。

静电感度按照 GJB5891.27-2006<sup>[17]</sup> 测试, 测试条件: 电容容量为  $500\text{ pF}$ , 电极间隙为  $0.12\text{ mm}$ , 20 mg 装药量, 不加电阻, 以被测药剂 50% 发火能量作为被测药剂的静电火花感度值。ZnATZ 的 50% 发火能量为  $0.6\text{ mJ}$ , 静电火花感度较为敏感。

ZnATZ 爆炸性能参数与斯蒂酚酸铅(LTNR)和 LA 比较, 所得结果见表 3, 其中斯蒂酚酸铅(LTNR)和 LA 的爆发点、撞击感度和静电感度均来自文献[18]。

表 3 几种起爆药爆炸性能参数

Table 3 Explosive properties of some primary explosives

sample	thermal explosion temperatures for 5 seconds / °C	flame sensitivity / cm	electrostatic sensitivity / mJ	impact sensitivity / cm
ZnATZ	235	47.3	0.6	37.0
LTNR	275 <sup>[18]</sup>	45.7	0.4 <sup>[18]</sup>	37.9 <sup>[18]</sup>
LA	315 <sup>[18]</sup>	<17 <sup>[18]</sup>	0.7 <sup>[18]</sup>	20.3 <sup>[18]</sup>

表 3 结果表明, ZnATZ 爆发点比 LTNR、LA 低; 火焰感度高, 与斯蒂芬酸铅相当, 可用作点火药; 撞击感度与斯蒂芬酸铅相当, 低于氮化铅, 可用作击发药组分。实验击发药配方取代了斯蒂芬酸铅, 取消了四氮烯, 并减少了玻璃粉的含量, 效果良好, 同原以斯蒂芬酸铅为起爆药的配方相比具有明显的优势; ZnATZ 静电火花感度比 LA 高, 同 LTNR 相当, 与 LTNR 在同一数量级。

## 4 结 论

(1) 合成 ZnATZ 的最佳反应条件为  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{NaATZ}$  浓度为  $0.2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  浓度为  $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 配料比为  $1:1.5$ 。

(2) 用自制 5,5'-偶氮四唑钠和锌盐 A 为原料合

成出 ZnATZ, 红外光谱分析及元素分析表明, 目标化合物分子式为  $\text{ZnATZ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

(3) ZnATZ 合成原料毒性小、工艺较简单, 不含有毒金属, 爆炸产气能力高, 固体产物无黑色残渣, 且残渣量少, 少烟。

(4) ZnATZ 具有良好的火焰感度, 撞击感度与斯蒂芬酸铅相当, 可以用作点火药和击发药组分。

#### 参考文献:

- [1] My Hang V Huynh, Michael A Hiskey, Thoms J Meyer, et al. Green primaryies: Environmentally friendly energetic complexes [J]. *PNAS*, 2006, 103(14): 5409–5412.
- [2] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000(39): 1791.
- [3] 牛群钊, 王新德, 崔小军, 等. 四唑含能材料研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 7–11.  
NIU Qun-zhao, WANG Xin-de, CUI Xiao-jun, et al. Research progress of energetic materials derived from tetrazole [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2010, 8(1): 7–11.
- [4] Reddy G OM, Chaterjee A K. A thermal study of the salts of azo-tetrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 1983, 66: 231–244.
- [5] Warner Kirstin F, Granholm Richard H. Synthesis of insensitive 5,5'-azotetrazolate salts [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29: 1–6.
- [6] Klapotke Thomas M, Sabate Carles Miro. New energetic com-pounds based on the nitrogen-rich 5,5'-azo tetrazolate anion ( $[\text{C}_2\text{N}_{10}]_2$ ) [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 1605–1617.
- [7] Klapotke Thomas M, Sabate Carles Miro. Nitrogen-rich tetrazoli-um azotetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. *Chem Mater*, 2008, 20: 1750–1763.
- [8] 贝茨. 起爆药中四唑类的潜力 [J]. 火工品, 1988(1): 42–47.  
BEI CI. The application of tetrazole in initiator [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 1988(1): 42–47.
- [9] Hammerl Anton, Holl Gerhard, Klapotke Thomas M, et al. Salts of 5,5'-azotetrazole [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2002: 834–845.
- [10] Tao Guo-Hong, Twamley Brendan, Shreeve Jean'ne M. Energetic nitrogen-rich Cu(II) and Cd(II) 5,5'-azobis(tetrazolate) complexes [J]. *Inorg Chem*, 2008, 48: 9918–9923.
- [11] Thiele J. Ueber nitro- und amidoguanidin [J]. *Eur JOC*, 1892, 270(1): 54–63.
- [12] GJB5891.9–2006. 吸湿性测定 [S].
- [13] JIAO Bao-Juan, CHEN San-ping, ZHAO Feng-qi, et al. A new high-nitrogen compound  $[\text{Mn}(\text{ATZ})(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Synthesis and characterization [J]. *Hazardous Materials*, 2006: 550–554.
- [14] GJB5891.20–2006. 起爆药爆发点测定 5s 延滞期法 [S].
- [15] GJB5891.22–2006. 机械撞击感度实验 [S].
- [16] 熊宇. 起爆药叠氮肼镍的钝感技术研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
- [17] GJB5891.27–2006. 静电火花感度实验 [S].
- [18] 蒋荣光. 起爆药 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 45–105.

## Synthesis and Characterization of Zinc 5,5'-Azotetrazolate

**SUN Yan-ling<sup>1</sup>, YAN Dong-lin<sup>2</sup>, ZHU Shun-guan<sup>1</sup>, ZHANG Lin<sup>1</sup>, MA Peng<sup>1</sup>**

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Hunan Shenfu Group Xianghong Co. Ltd., Yueyang 414100, China)

**Abstract:** A new high-nitrogen compound zinc 5,5'-azotetrazolate(ZnATZ) was synthesized by mixing the solution of  $\text{Zn}^{2+}$  and sodium 5,5'-azotetrazolate(NaATZ), which was prepared via alkaline oxidation reaction using 5-aminotetrazole as a starting materials. The optimal conditions obtained by orthogonal experiments were reaction temperature, 65 °C; concentration of NaATZ, 0.2 mol·L<sup>-1</sup>; concentration of  $\text{Zn}^{2+}$ , 0.5 mol·L<sup>-1</sup>; NaATZ/zinc salt (mole ratio), 1:1.5. The structure was characterized by IR and elemental analysis and then the molecular formula  $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was confirmed. The results of TG and DSC show that, the initial decomposition temperature of ZnATZ is 192 °C, the peak temperature is 219 °C and the thermal stability of ZnATZ is good. The results of sensitivity show that ZnATZ is sensitive to flame and impact, having important characteristics for ignition or percussion composition.

**Key words:** inorganic chemistry; primary explosive; azotetrazole; characterization; sensitivity

**CLC number:** TJ55; O61

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.007