

文章编号: 1006-9941(2015)03-0208-05

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

许 诚, 毕福强, 张 敏, 葛忠学, 朱 勇, 刘 庆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑为原料, 分别与氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾反应得到 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的碱金属盐: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二锂盐(Li_2DHBT)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钠盐(Na_2DHBT)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钾盐(K_2DHBT), 收率分别为 90.6%、91.9%、90.2%。以 Li_2DHBT 为原料, 通过与盐酸羟胺的复分解反应得到 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO), 收率为 94.1%。利用激光监测技术, 采用动态法测定了 20~60 °C 下, HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 和 K_2DHBT 在水中的溶解度, 利用理想溶液模型和 Apelblat 方程对实验数据进行了关联。结果表明, 四种盐在水中的溶解度均随温度的升高而增加。理想溶液模型、Apelblat 方程的拟合值与实验值的平均相对误差在 3.5% 以内, 但 Apelblat 方程对实验数据的关联结果较优。溶解热力学计算结果表明, HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 的溶解焓分别为 27.991, 27.632, 31.125, 17.991 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 溶解熵分别为 23.431, 36.807, 41.251, 3.139 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

关键词: 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO); 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二锂盐(Li_2DHBT); 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钠盐(Na_2DHBT); 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钾盐(K_2DHBT); 溶解度; 激光监测技术

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.001

1 引 言

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)的晶体密度为 $1.877 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 生成焓为 $446.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 爆压大于 HMX, 稍低于 CL-20, 爆速大于 CL-20, 理论比冲高于 RDX、HMX 和 CL-20, 具有较高的能量水平^[1]。HATO 同时具有热稳定性好、机械感度低等优点, 是一种综合性能优良的高能不敏感含能材料, 目前受到含能材料领域的广泛关注^[2]。通常, 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的碱金属盐是利用复分解反应制备 HATO 的原料, 同时 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的碱金属盐也可用于气体发生剂, 其中 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钾盐也是一种潜在的消焰剂。作为一类新型含能材料, 不同 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的碱金属盐与 HATO 溶解度及溶解热力学参数是应用研究的基础热力学数据。因此, 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的碱金属盐与 HATO 的溶解度及溶解热力学对其应用研究具有重要的意义。

收稿日期: 2014-04-13; 修回日期: 2014-05-01

作者简介: 许诚(1985-), 女, 工程师, 主要从事含能材料研究。

e-mail: eos_xu@163.com

通信联系人: 葛忠学(1966-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: gzx204@sina.com

本研究合成了 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的四种盐, 并利用激光监测技术、采用动态法测定了不同温度下, HATO、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二锂盐(Li_2DHBT)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钠盐(Na_2DHBT)、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二钾盐(K_2DHBT)在水中的溶解度(s), 利用理想溶液模型^[3]、Apelblat 方程^[4-6]对实验数据进行了关联, 并对结果进行了分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

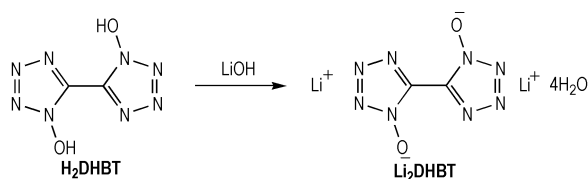
试剂: 实验所用 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(H_2DHBT)为实验室根据文献[1,7]方法制得; LiOH 、 NaOH 、 KOH 、盐酸羟胺、乙醇为分析纯; 实验用水为去离子二次蒸馏水。

仪器: 德国 Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪; 美国 Nicolet 公司 FTIR 型红外光谱仪; 瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪; 优莱博公司 F12 型恒温器; 西安赛朴林激光技术研究所 TLX-B 型激光仪、JD-1 激光二极管组件参数测量仪。

2.2 合成实验

2.2.1 Li_2DHBT 的合成

合成路线见 Scheme 1。

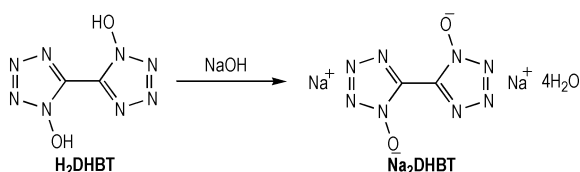


Scheme 1

向圆底烧瓶中加入 206 mg H_2DHBT 和 5 mL 水, 室温条件下搅拌, 分批加入 88 mg 氢氧化锂, 搅拌反应 2 h 后, 经浓缩、过滤、乙醇洗涤、干燥得 230 mg 白色晶体, 产率 90.6%。 ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 134.69; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3538, 3311, 1670, 1434, 1368, 1243, 1181, 1064, 1009, 748, 705, 617, 509, 470; 元素分析 $C_2H_8Li_2N_8O_6$ (%): 理论值: C 9.46, H 3.17, N 44.11; 实测值: C 9.13, H 3.13, N 44.27。

2.2.2 Na_2DHBT 的合成

合成路线见 Scheme 2。

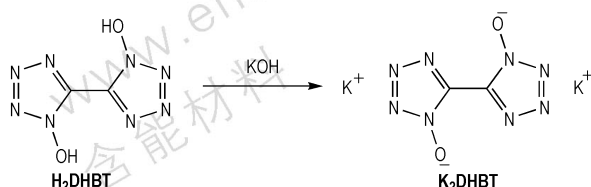


Scheme 2

向圆底烧瓶中加入 206 mg H_2DHBT 和 5 mL 水, 室温条件下搅拌, 分批加入 84 mg 氢氧化钠, 搅拌反应 2 h 后, 经浓缩、过滤、乙醇洗涤、干燥得 263 mg 白色晶体, 产率 91.9%。 ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 134.19; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3496, 3404, 3311, 1673, 1424, 1359, 1240, 1178, 1149, 1067, 1007, 755, 718, 687, 658, 623, 544, 502。元素分析 $C_2H_8Na_2N_8O_6$ (%): 理论值: C 8.40, H 2.82, N 39.16; 实测值: C 8.38, H 2.79, N 39.24。

2.2.3 K_2DHBT 的合成

合成路线见 Scheme 3。



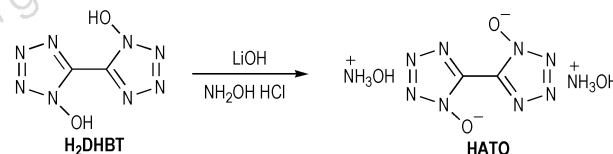
Scheme 3

向圆底烧瓶中加入 206 mg H_2DHBT 和 5 mL 水,

室温条件下搅拌, 分批加入 132 mg 氢氧化钾, 搅拌反应 2 h 后, 经浓缩、过滤、乙醇洗涤、干燥得 222 mg 白色晶体, 产率 90.2%。 ^{13}C NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$, δ): 135.36; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1638, 1510, 1408, 1356, 1286, 1233, 1164, 1058, 998, 805, 732, 715, 502; 元素分析 $C_2K_2N_8O_6$ (%): 理论值: C 9.75, N 45.50; 实测值: C 9.71, N 46.10。

2.2.4 HATO 的合成

合成路线见 Scheme 4。



Scheme 4

向圆底烧瓶中加入 206 mg H_2DHBT 和 5 mL 水, 升至 70 $^{\circ}C$, 分批加入 88 mg 氢氧化锂, 搅拌反应 30 min, 滴加含 139 mg 盐酸羟胺的水溶液 5 mL, 经浓缩、洗涤、过滤、干燥得 223 mg 白色晶体, 产率 94.1%。 1H NMR ($DMSO-d_6$, 500 MHz): 10.18 (brs, 8H); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, 125 MHz): 134.98; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3221, 3084, 2913, 2682, 2504, 1578, 1526, 1427, 1413, 1351, 1236, 1172, 1045, 1011, 997, 814, 716, 674, 499。元素分析 $C_2H_8N_{10}O_4$ (%), 计算值: C 10.17, H 3.41, N 59.31; 实测值: C 10.05, H 3.39, N 59.56。

2.3 溶解度测定

采用动态法对 HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 的溶解度进行测定, 利用激光监测技术代替人眼观察固体的溶解情况, 提高了测量的精度。具体实验装置及过程参照文献[8-9]方法进行。

为保证实验数据的准确, 同样操作重复 3 次, 取平均值。溶质在某温度下纯溶剂中的摩尔溶解度 (x) 可表示为:

$$x = \frac{m_A / M_A}{m_A / M_A + m_B / M_B} \quad (1)$$

式中, m_A 、 m_B 分别表示溶质和溶剂的质量, g; M_A 、 M_B 分别表示溶质和溶剂的分子量。

2.4 关联模型

为了更好地描述 HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 溶解度的变化规律, 选用理想溶液模型^[3] 和 Apelblat 方程^[4-6] 对实验数据进行了关联。

(1) 理想溶液模型

对于固液平衡体系, 依据热力学原理^[10], 溶解度方程可表示为:

$$\ln\left(\frac{1}{x\gamma}\right) = \frac{\Delta H_{tp}}{R}\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T}\right) - \frac{\Delta C_p}{R}\left(\ln\frac{T_p}{T} - \frac{T_p - T}{T}\right) - \frac{\Delta V}{RT}(p - p_{tp}) \quad (2)$$

式中, γ 为溶液中溶质的活度系数; R 表示气体常数, $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔH_{tp} 为三相点时的熔化焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; T_p 为三相点温度, K ; C_p 为定压摩尔热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; ΔV 为体积差, m^3 ; p 为体系的压力, Pa ; p_{tp} 为三相点压力, Pa 。

忽略影响较小的压力相和热容差相, 并用熔点代替三相点温度, 可得简化方程为:

$$\ln\left(\frac{1}{x\gamma}\right) = \frac{\Delta H_m}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

式中, ΔH_m 为熔化焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; T_m 为熔点, K 。

在远离临界区域的有限温度范围内真实溶液中组分的活度因子 γ 对温度的依赖程度较小, 即 γ 对温度不敏感, 近似为 1。因此方程可以写为以下形式:

$$\ln x = a + b/T \quad (4)$$

(2) Apelblat 方程

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (5)$$

式中, A , B 和 C 为 3 个无因次参数。

其中, 相对误差 σ 为:

$$\sigma = \left(\frac{X_{\text{exp}} - X_{\text{cal}}}{X_{\text{exp}}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

平均相对误差 ε 为:

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\sigma_i| \quad (7)$$

式中, n 为实验点数。

(3) 溶解热力学数据的计算方法^[11]

根据 Van't Hoff 方程^[12] 可知溶解度的对数值与温度呈线型关系:

$$\ln x = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \frac{\Delta S_m}{R} \quad (8)$$

式中, ΔH_m 为熔融焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; ΔS_m 为熔融熵, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 表示绝对温度, K ; R 表示气体常数。

在实际应用中, 常用混合热力学数据代替熔融热力学数据。用 ΔH_d 代替 ΔH_m , 用 ΔS_d 代替 ΔS_m , 所以方程可写为

$$\ln x = -\frac{\Delta H_d}{RT} + \frac{\Delta S_d}{R} \quad (9)$$

此方程形式与理想溶液模型相同, 因此可以利用

理想溶液模型的拟合结果求得 ΔH_d 和 ΔS_d 。

3 结果与讨论

3.1 溶解度实验数据的测定结果

HATO、 Li_2DHBt 、 Na_2DHBt 、 K_2DHBt 在水中的溶解度如表 1 所示。

表 1 四种 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑盐的溶解度

Table 1 Solubilities of four kinds salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

HATO		Li_2DHBt		Na_2DHBt		K_2DHBt	
$T/^\circ\text{C}$	s/g	$T/^\circ\text{C}$	s/g	$T/^\circ\text{C}$	s/g	$T/^\circ\text{C}$	s/g
25	0.267	25	1.222	25	0.606	20	1.226
30	0.327	30	1.418	30	0.724	30	1.668
40	0.498	40	2.144	40	1.090	45	2.152
50	0.666	50	3.026	50	1.596	50	2.379
60	0.867	60	3.791	60	2.236	60	3.142

由表 1 数据可知, HATO、 Li_2DHBt 、 Na_2DHBt 、 K_2DHBt 在水中的溶解度均随着温度的升高而增加。在 25 ~ 60 $^\circ\text{C}$ 范围内, HATO、 Li_2DHBt 、 Na_2DHBt 、 K_2DHBt 的溶解度对温度的依赖程度不相同, Li_2DHBt 的溶解度对温度依赖性较高, 即随温度变化, 其溶解度变化最大, HATO 的溶解度随温度的变化最小。

3.2 实验数据拟合结果

将 HATO、 Li_2DHBt 、 Na_2DHBt 、 K_2DHBt 理想溶液模型和 Apelblat 方程拟合参数及平均相对误差 (ε) 列于表 2 和表 3 中。

表 2 理想溶液模型拟合结果

Table 2 Parameters of the ideal solution model for four kinds of salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

compound	a	b	R^2	$\varepsilon/\%$
HATO	2.818	-3366.777	0.992	2.861
Li_2DHBt	4.427	-3323.539	0.992	2.969
Na_2DHBt	4.962	-3743.665	0.999	0.866
K_2DHBt	0.378	-2163.922	0.983	3.460

表 3 Apelblat 方程拟合结果

Table 3 Parameters of the Apelblat equation for four kinds of salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

compound	A	B	C	R^2	$\varepsilon/\%$
HATO	266.499	-15664.249	-39.044	0.997	1.468
Li_2DHBt	248.893	-14719.184	-36.203	0.994	2.108
Na_2DHBt	-17.044	-2717.896	3.259	0.999	0.846
K_2DHBt	-83.185	1699.809	12.392	0.976	3.234

从表 2 和表 3 的数据可知,选用理想溶液模型和 Apelblat 方程均能得到较好的拟合数据,相关系数均在 0.97 以上,平均相对误差在 3.5% 以内。但 Apelblat 方程的拟合精度要优于理想溶液模型,可用作处理及回归。根据 Apelblat 方程的拟合结果得到的溶解度曲线如图 1 所示。图 1 中曲线为 Apelblat 方程的拟合曲线,点为实验数据。

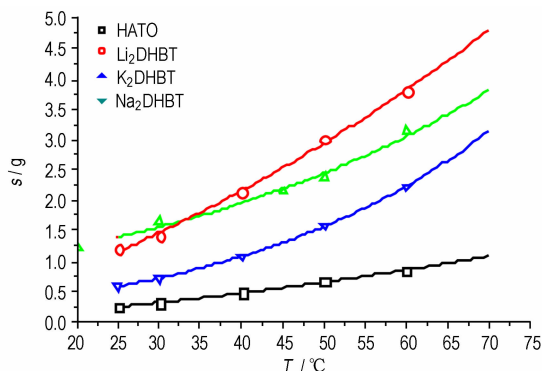


图 1 四种 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑盐的溶解度曲线

Fig.1 Solubility curves of four kinds salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

由图 1 可以看出,Apelblat 方程的拟合结果与实验数据具有较好的一致性。从溶解度曲线可以看出,当温度为 33.2 °C 时, K_2DHBT 和 Li_2DHBT 的溶解度相等。当温度小于 33.2 °C 时,溶解度大小顺序为: $K_2DHBT > Li_2DHBT > Na_2DHBT > HATO$; 当温度大于 33.2 °C 时,溶解度大小顺序为: $Li_2DHBT > K_2DHBT > Na_2DHBT > HATO$ 。

当温度为 70 °C 时,由溶解度曲线可计算得到这三种碱金属溶液的摩尔溶解度分别为: $x_{Li_2DHBT} = 4.7 \times 10^{-3}$, $x_{Na_2DHBT} = 2.6 \times 10^{-3}$, $x_{K_2DHBT} = 2.8 \times 10^{-3}$, Li_2DHBT 的摩尔溶解度最大。因此,当利用 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的碱金属盐来制备 HATO 时,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二锂盐是最佳反应原料。

3.3 溶解热力学计算结果

溶解焓及溶解熵是化合物基本溶解热力学数据,本文根据理想方程拟合结果对 HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 的溶解焓与溶解熵进行了计算,计算结果如表 4 所示。

从表 4 中数据可以看出, HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 在溶解过程中 ΔH_d 均为正值,表明这四类盐的溶解过程需要消耗能量,为吸热过程, ΔS_d 为正值,表明这四类盐的溶解过程为不可逆过程。

表 4 溶解热力学计算结果

Table 4 Thermodynamic parameters for dissolution of four kinds of salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

compound	$\Delta H_d / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_d / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
HATO	27.991	23.431
Li_2DHBT	27.632	36.807
Na_2DHBT	31.125	41.251
K_2DHBT	17.991	3.139

4 结论

(1) 以 H_2DHBT 为原料,分别与氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾反应得到 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT , 收率均大于 90%。以 Li_2DHBT 为原料,通过与盐酸羟胺的复分解反应制备得到 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO),收率为 94.1%。

(2) 采用动态法激光监测技术分别测定了 HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 的在不同温度下的溶解度。实验结果表明,这四种盐的溶解度均随温度的升高而增加。

(3) 理想溶液模型和 Apelblat 方程均能较好的关联实验数据,其拟合值与实验值的平均相对误差在 3.5% 以内,但 Apelblat 方程的溶解度数据的关联结果优于理想溶液模型。

(4) 通过 van't Hoff 方程求得实验的溶解焓和溶解熵均为正值,表明 HATO、 Li_2DHBT 、 Na_2DHBT 、 K_2DHBT 在水中的溶解过程均为不可逆吸热过程。

参考文献:

- [1] 毕福强,肖川,许诚,等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑羟胺盐的合成及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 272-273. Bi Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272-273.
- [2] Niko Fischer, Dennis Fischer, Thomas M. Klapötke, et al. Pushing the limits of energetic materials - the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418-20422.
- [3] 韩佳宾,王静康. 咖啡因在水和乙醇中的溶解度及其关联[J]. 化工学报, 2004, 55(1): 125-128. HAN Jia-bin, WANG Jing-kang. Measurement and correlation of the solubility of caffeine in water and ethanol [J]. *Journal of chemical industry and engineering*, 2004, 55(1): 125-128.
- [4] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of o-acetylsalicylic, 4-aminosalicylic, 3,5-dinitrosalicylic and, p-toluic acid, and magnesium-dl-aspartate in water from $T = (278 \text{ to } 348) \text{ K}$ [J]. *J Chem Therm*, 1999, 31(1): 85-91.

- [5] Apelblat A, Manzurola E. Solubilities of L-aspartic, dl-aspartic, dl-hydroxybenzoic, *o*-anisic, *p*-anisic, and itaconic acids in water from $T=278\text{K}$ to $T=345\text{K}$ [J]. *J Chem Therm*, 1997, 29(12): 1527–1533.
- [6] Manzurola E, Apelblat A. Solubilities of l-glutamic acid, 3-nitrobenzoic acid, *p*-toluic acid, calcium-l-lactate, calcium gluconate, magnesium-dl-aspartate, and magnesium-l-lactate in water [J]. *J Chem Therm*, 2002, 34(7): 1127–1136.
- [7] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑的合成及理论研究[J]. 火炸药学报, 2013, 36(4): 22–25.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Synthesis and theoretical study of 1, 1'-diolate-5, 5'-bistetrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(4): 22–25.
- [8] 李群生, 冯召东, 赵宇, 等. 激光动态法测定 DL-酒石酸有机溶剂中的溶解度[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(5): 6–10.
LI Qun-sheng, FENG Zhao-dong, ZHAO Yu, et al. Measurement and correlation of the solubility of DL-tartaric acid in selected solvents using a laser monitoring technique[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2012, 39(5): 6–10.
- [9] 朱勇, 葛忠学, 王伯周, 等. RDX 溶液固液平衡数据测定及模型研究[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 393–396.
ZHU Yong, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, et al. Measurement of solid-Liquid equilibrium and its model for RDX solution [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 393–396.
- [10] Walas S M. 化工相平衡[M]. (韩世钧)译. 北京: 中国石化出版社, 1991.
Walas S M. Phase Equilibrium in Chemical Engineering [M]. Translated by HAN Shi-jun. Beijing: Chinese Petrochemical Press, 1991.
- [11] 李群生, 赵宇, 秦小勇, 等. 乌洛托品在有机溶剂中溶解度的测定与关联[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(3): 24–28.
LI Qun-sheng, ZHAO Yu, QIN Xiao-yong, et al. Measurement and correlation of the solubility of hexamethylenetetramine in organic solvents [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science)*, 2012, 39(3): 24–28.
- [12] Bennema P, van Eupen J, Van der Wolf B M, et al. Solubility of molecular crystals: Polymorphism in the light of solubility theory [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, 351(1/2): 74–91.

Synthesis, Measurement and Correlation of Solubility of Dihydroxylammonium and Alkali Metal Salts of 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate

XU Cheng, BI Fu-qiang, ZHANG Min, GE Zhong-xue, ZHU Yong, LIU Qing

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Dilithium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (Li_2DHBT), disodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (Na_2DHBT) and dipotassium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (K_2DHBT) were synthesized from 5,5'-bistetrazole-1,1'-diol with high yields over 90%, while dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO) was synthesized by ion exchange reaction with lithium ions with high yield of 94.1%. Using the laser monitoring technique, the solubilities of HATO, Li_2DHBT , Na_2DHBT and K_2DHBT in water from 20 °C to 60 °C were measured by dynamic method. The experimental data were correlated with the ideal solution model and Apelblat equation. Results show that the solubilities of four kinds of salts increase with increasing temperature. The average relative deviations between experimental and calculated data by ideal solution model and Apelblat equation are less than 3.5%, while the Apelblat equation gives the better fit with the experimental data. The enthalpies of dissolution of HATO, Li_2DHBT , Na_2DHBT , K_2DHBT are 27.991, 27.632, 31.125 kJ · mol⁻¹ and 17.991 kJ · mol⁻¹, and the entropy of dissolution of HATO, Li_2DHBT , Na_2DHBT , K_2DHBT are 23.431, 36.807, 41.251 J · mol⁻¹ · K⁻¹ and 3.139 J · mol⁻¹ · K⁻¹, respectively.

Key words: dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO); dilithium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (Li_2DHBT); disodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (Na_2DHBT); dipotassium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate; solubility (K_2DHBT); laser monitoring technique

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.001