

文章编号: 1006-9941(2007)03-0224-04

碳酰肼的溶解度、溶解焓及其在溶剂中的溶解反应

杨利¹, 裴琴², 曹允玲¹, 张同来¹, 何伟¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 天津医科大学临床医学院, 天津 300270)

摘要: 本文测试且分析了碳酰肼(CHZ)在去离子水、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、冰乙酸和三氯甲烷5种溶剂中的溶解度及其溶解性, 并利用 Calvet 微热量计分别对碳酰肼在去离子水和冰乙酸中的积分溶解焓进行了测试, 计算了碳酰肼在这两种溶剂中的溶解热效应, 推算出其微分溶解焓分别为 19.60 和 -6.88 kJ·mol⁻¹, 其标准热效应分别为 2.79 × 10⁻² 和 1.16 × 10⁻² J; 同时研究了它在溶解过程中的热动力学, 得到了其溶解反应的表现速率常数分别为 2.721 × 10³ 和 1.888 × 10³ s⁻¹, 表现反应级数分别为 0.778 和 0.610。

关键词: 应用化学; 碳酰肼(CHZ); 溶解度; 溶解热; 热动力学; 微热量热仪

中图分类号: O642

文献标识码: A

1 引言

碳酰肼(CHZ)是一种重要的化工原料, 白色结晶体, 分子式为 CH₆N₄O, 分子量为 90.08。在含能材料研究领域, 它可用作推进剂的交联剂、液体炸药组分, 也可以进一步化合制成高能炸药。CHZ 与性能稳定的无机分子结合起来能形成耐热性能好、起爆能力强的起爆药。因此, 对 CHZ 的研究具有非常重要的意义^[1]。它的制备、性能及应用已有文献报道^[1-4], 然而在水溶剂尤其是有机溶剂中的溶解性、溶解焓及其热动力学的研究尚未见报道。本实验选择了有机溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇(EtOH)、冰乙酸(HOAc)、三氯甲烷(CCl₃)和水(H₂O)5种溶剂分别对 CHZ 的溶解度及其溶解热进行了测试, 分析研究了它的溶解性以及溶解过程的热动力学, 以便为 CHZ 在溶解化学中的应用提供基础热力学数据。

2 实验部分

2.1 溶质和溶剂

按文献[5]报道方法制备 CHZ 并精制, 实验前将其反复研磨, 过 200 目, 置于真空干燥器中备用。实验中所用去离子水的电阻在 18 Ω 以上, 溶剂 DMF、EtOH、HOAc 和 CCl₃ 均为分析纯。

2.2 仪器及分析方法

溶解度测试按兵器工业部部标准 WJ1626 - 85^[7]

进行。量热实验在法国 Setaram 公司生产的 C80 II 型 Calvet 微热量计上进行。采用溶剂和溶质分开装填的体积约为 6 mL 的不锈钢薄膜混合搅拌池(见图 1), 薄膜用聚四氟乙烯(约 0.05 mm)为材料。达到热平衡后, 用搅拌杆同时将参比池和测量池的薄膜捅破, 使反应物混合, 记录量热曲线。操作温度为 (298.15 ± 0.01) K, 实验温度下仪器的量热常数为 30.50 μV·mW⁻¹。测定 298.15 K 下光谱纯 KCl 在去离子水中的摩尔溶解焓为 (17.201 ± 0.052) kJ·mol⁻¹ 与相同条件下的文献报道值 (17.241 ± 0.018) kJ·mol⁻¹^[8] 十分接近, 两者相差在 0.1% 以内, 证明量热系统是可靠的。

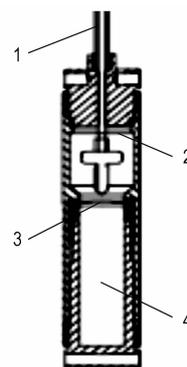


图 1 薄膜混合搅拌池的构造

1—推杆, 2—上腔体, 3—薄膜, 4—下腔体

Fig. 1 Sketch of the mixing cell with membrane vessel

1—common rod, 2—upper volume, 3—membrane, 4—lower volume

3 结果与讨论

3.1 CHZ 的溶解度

CHZ 的溶解度测试结果列于表 1, 溶液的颜色变化

收稿日期: 2006-07-26; 修回日期: 2006-09-14

基金项目: 北京理工大学优秀青年教师资助(000Y02-8)

作者简介: 杨利(1972-), 女, 博士后, 研究方向为绿色化学技术。

e-mail: yangli_buct@sina.com

以及在水和无水乙醇中的 pH 值也同时记录在表中。结果显示: CHZ 极易溶于 H_2O , 在 HOAc 中溶解性也很好, 可溶于 CCl_3 , 微溶于 DMF 和 EtOH; 由 pH 值可知 CHZ 在 H_2O 中显中性, 而在 EtOH 中呈酸性; 颜色均为无色。

表 1 298.15 K 时 CHZ 在不同溶剂中的溶解度

Table 1 The solubility of CHZ in different solvent at 298.15 K

solvent	solubility / $g \cdot 100 mL^{-1}$	solvency	pH	color
H_2O	∞	vs	7	ach.
EtOH	0.50	vsl. s	6	ach.
HOAc	20.08	vs	-	ach.
DMF	0.34	vsl. s	-	ach.
CCl_3	1.36	misc	-	ach.

Note: vs, misc and vsl. s mean the solubilities very good, average and slight, respectively.

3.2 CHZ 溶解热的研究

由于受量热实验中盛装溶剂容器的限制, 为避免实验所配溶液达到饱和, 选择溶解性较好的反应作为测试反应。因此, 利用 Calvet 微热量计测试了 298.15 K 时 CHZ 在 H_2O 和 HOAc 中的溶解反应。实验测得的积分溶解焓分别以特定溶解焓 ($\Delta_{sol}H$) 和摩尔溶解焓 ($\Delta_{sol}H_m$) 两种标准表达方式表示^[9], 结果列于表 2。

表 2 298.15 K 时 CHZ 在 H_2O 和 HOAc 中的积分溶解焓

Table 2 Integral enthalpy of dissolution in H_2O and HOAc of CHZ at 298.15 K

solvent	$a^{2)}$ / $10^{-6} mol$	$m^{2)}$ / $10^{-3} mol \cdot kg^{-1}$	$Q^{2)}$ /J	enthalpy of integral solution	
				$\Delta_{sol}H$ / $J \cdot g^{-1}$	$\Delta_{sol}H_m$ / $kJ \cdot mol^{-1}$
H_2O	0.000	0.000	-0.02789	-	-
	57.279	22.911	1.1471	222.32	20.027
	57.279	22.911	1.1552	223.88	20.169
	59.943	23.977	1.2043	223.02	20.091
	61.497	22.526	1.2330	222.57	20.050
	62.385	22.827	1.2460	221.71	19.972
	66.048	26.419	1.3250	222.69	20.060
		mean ¹⁾		222.70 \pm 0.31	20.061 \pm 0.076
HOAc	0.000	0.000	0.01162	-	-
	22.42	7.125	-0.1405	-69.55	-6.266
	32.52	10.34	-0.2110	-72.01	-6.487
	31.97	10.196	-0.2102	-72.99	-6.575
	28.86	9.171	-0.1861	-71.58	-6.448
	19.76	6.279	-0.1264	-71.01	-6.397
	34.63	11.00	-0.2273	-72.85	-6.563
		mean ¹⁾		-71.67 \pm 0.55	-6.456 \pm 0.049

Note: 1) Uncertainties are twice the standard deviation of the mean.

2) Q , heats of solution, J; m , molality for solute in solution, $mol \cdot kg^{-1}$; a , amount of substance of solute, mol.

通过 Origin 软件对 CHZ 的测量溶解热效应 (Q) 和它的物质的量 (a) 作图, 进行拟合后得图 2, 所得直线符合线性关系, 从而推算出微分溶解焓值 (直线斜率) 以及标准溶解热效应 (Q^θ) (溶液浓度为零时), 结果列于表 3 中。

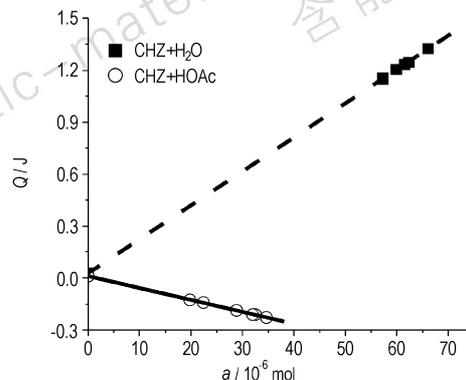


图 2 CHZ 在 H_2O 和 HOAc 溶剂中的溶解热效应与物质的量的关系

Fig. 2 Relationship between the heat effect of dissolution of CHZ in H_2O and HOAc and amount of substance

表 3 CHZ 的溶解热效应和溶质物质的量的关系

Table 3 Relationship between the heat effect of dissolution and amount of substance of CHZ

solvent	linear equation	R	$\Delta_{dif}H$ / $kJ \cdot mol^{-1}$	Q^θ /J
H_2O	$Q = -0.02789 + 1.960 \times 10^4 n$	1.000	19.60	-2.79×10^{-2}
HOAc	$Q = 0.01162 - 6.880 \times 10^3 n$	0.9998	-6.880	1.16×10^{-2}

Note: R , correlation coefficient; $\Delta_{dif}H$, differential enthalpy of solution, value of the linear slope, $kJ \cdot mol^{-1}$; Q^θ , the standard of heat of solution, value of Q when $n = 0, J$.

由表 2 和表 3 可见, 实验中配比的溶液质量摩尔浓度 m 很小, 溶液稀释热也小, 测得的热焓值均可视为无限稀释状态时的溶解焓。实验条件下, CHZ 的溶解焓与 m 几乎无关。摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m$ 与微分溶解焓 $\Delta_{dif}H$ 相差不大, 这是因为溶液浓度较低, 加入的溶质受溶液浓度影响极小, 因此产生的热效应受浓度影响很小。

3.3 CHZ 溶解过程的热动力学研究

通过微热量热仪分别读取到 CHZ 在 H_2O 和 HOAc 中的典型热力学曲线 (见图 3)。由图 3 可见 CHZ 在 H_2O 中发生了吸热反应, 而在 HOAc 中为放热反应, 说明 CHZ 分子在 H_2O 中被拉开, 表现为吸热; 而在 HOAc 中与乙酸分子发生了缔合作用, 有热量放出。

由曲线获得的热力学数据列于表 4, 可知反应体系的能量随反应进程的不同而异。用最小二乘法将

数据进行回归,即可根据方程(1)求出反应速率常数 k (截距)和反应级数 n (斜率)^[10],结果列于表5。

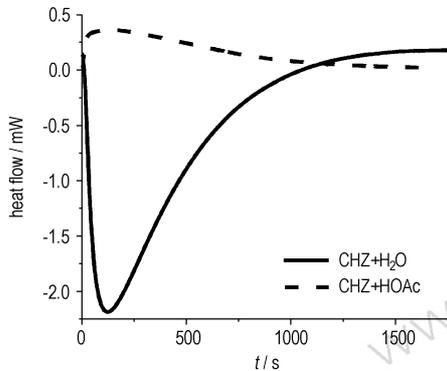


图3 CHZ在298.15 K下H₂O和HOAc溶剂中的溶解反应热动力学曲线

Fig.3 Thermokinetic curves of dissolution reactions in H₂O and HOAc of CHZ at 298.15 K

表4 298.15 K时CHZ在H₂O和HOAc中的溶解反应热动力学数据

Table 4 Thermokinetic data of dissolution reactions in H₂O and HOAc of CHZ at 298.15 K

t/s	H ₂ O		HOAc	
	(dH _i /dt) / 10 ⁴ J · s ⁻¹	H _i /H ₀ [*]	(dH _i /dt) / 10 ⁴ J · s ⁻¹	H _i /H ₀
150	-	-	-	-
200	22.4	0.321	-3.40	0.270
250	20.6	0.413	-3.28	0.343
300	18.6	0.493	-3.12	0.411
350	16.6	0.564	-2.92	0.476
400	14.6	0.629	-2.74	0.536
450	12.8	0.685	-2.54	0.592
500	11.2	0.733	-2.34	0.643
550	9.76	0.777	-2.14	0.690
600	8.42	0.813	-1.92	0.732
650	7.29	0.844	-1.72	0.770
700	6.24	0.872	-1.54	0.804

Note: H₀^{*} = 1.147 J, H₀ = -0.2273 J.

表5 298.15 K时CHZ在H₂O和HOAc中溶解反应的热动力学参数

Table 5 Thermokinetic parameters of dissolution reactions in H₂O and HOAc of CHZ at 298.15 K

parameters	H ₂ O	HOAc
k / 10 ³ s ⁻¹	2.721	1.888
n	0.778	0.610
R	1.000	0.9966

Note: k, the rate constant of reaction, s⁻¹; n, the reaction order; R, correlation coefficient.

$$\ln\left[\frac{1}{H_0} \frac{dH_i}{dt}\right] = \ln k + n \ln\left[1 - \frac{H_i}{H_0}\right] \quad (1)$$

式中, H₀为总反应热(对应于曲线下的曲面面积), H_i

为一定时间段的反应热(对应于t时刻曲线下的部分面积), dH_i/dt为t时刻的放热速率。

结果表明, CHZ在H₂O中的反应速率常数比在HOAc中的大,说明它在H₂O中的反应速率快,主要是因为H₂O的介电常数比HOAc大,CHZ溶解时与溶剂间产生的相互作用力较小,导致溶解速率较大。

4 结论

通过对CHZ在H₂O、DMF、EtOH、HOAc和CCl₃这5种溶剂中的溶解性、溶解热及其溶解过程的热动力学的研究,得到了以下几点结论。

(1) CHZ极易溶于H₂O,在HOAc中溶解性也较好,可溶于CCl₃,而在DMF和EtOH中的溶解性较差。

(2) CHZ在H₂O中为中性,而在EtOH中显酸性,证明它具有增大EtOH溶剂的特征阳离子(C₂H₅OH₂⁺)的能力。

(3) 由溶解热的测试数据表明,实验条件下,溶解热与浓度几乎无关。由于使用了低浓度值,稀释热小,测得的溶解热值可视为无限稀释状态时的溶解热。CHZ在H₂O和HOAc中的溶解热效应与物质的量满足线性关系。求得的微分溶解焓Δ_{diff}H近似等于摩尔溶解焓Δ_{sol}H_m,这与溶液的浓度较低有关。H₂O和HOAc中的标准溶解热效应分别为-0.02789 J和0.01162 J。

(4) CHZ在H₂O中是吸热反应,而在HOAc中为放热反应,说明CHZ分子在H₂O中被拉开,需要吸热,而它在HOAc中主要通过氢键作用形成离子缔合体,放出大量的热。

(5) CHZ在H₂O中的溶解速率比在HOAc中的快,这与溶剂的介电常数有关,H₂O的介电常数要大,导致了在其中的溶解速率较大。

参考文献:

- [1] 魏昭荣,吕春华,张建国,等. 碳酰肼及其在含能材料中的应用[J]. 火工品, 1998, 1: 38-42.
WEI Zhao-rong, LÜ Chun-hua, ZHANG Jian-guo, et al. Carbohydrazide and its applications in energetic materials [J]. *Initiators and Pyrotechnics*, 1998, 1: 38-42.
- [2] 王正平,杨淑华. 碳酰肼制备及应用[J]. 应用科技, 2002, 29(8): 57-58.
WANG Zheng-ping, YANG Shu-hua. Preparation of carbohydrazide and its applications [J]. *Application Science and Technology*, 2002, 29(8): 57-58.
- [3] 梁芳珍,李学英,朱丽,等. 浅谈碳酰肼及其应用[J]. 山东师范大学学报自然版, 1995, 10(2): 229-231.
LIANG Fang-zhen, LI Xue-ying, ZHU Li, et al. Carbohydrazide and its applications [J]. *J Shandong Norm Univ (Natural Science)*, 1995, 10(2): 229-231.

- [4] 盛梅, 阎武敏. 碳酰肼的合成及其缓蚀性能[J]. 精细石油化工, 2004, (4): 44-47.
SHENG Mei, YAN Wu-min. Synthesis of carbonylhydrazide and its corrosion inhibiting performance [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2004, (4): 44-47.
- [5] 魏昭荣. 碳酰肼及其含能配合物研究[D]. 北京: 北京理工大学, 1998.
WEI Zhao-rong. Researcher on carbonylhydrazide and its complexes [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1998.
- [6] 王世华. 无机化学教程[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
WANG Shi-hua. Inorganic Chemistry Tutorial[M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [7] 全国军用火工品标准化技术委员会. 火工品专业标准汇编[M]. 第二分册. 1989.
The Standard Technical Committee on Initiators & Pyrotechnics China. The Standard Compilation in the field of Initiators & Pyrotechnics China (Part 2)[M]. 1989.
- [8] Marthada V K. The enthalpy of solution of SRM 1655 (KCl) in H₂O [J]. *J Res NBS of Standards*, 1980, 85: 467-474.
- [9] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学上册[M]. 第四版. 北京: 高等教育出版社, 1990.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical Chemistry [M]. 4th Edition. Beijing: Higher Education Press, 1990.
- [10] 高胜利, 陈三平, 胡荣祖, 等. 化学反应的热力学方程及其应用[J]. 无机化学学报, 2002, 4(18): 362-366.
GAO Sheng-li, CHEN San-ping, HU Rong-zu, et al. Derivation and application of thermodynamic equations [J]. *Inorganic Chemistry Transaction*, 2002, 4(18): 362-366.

Solubility, Enthalpies of Dissolution and Thermokinetics of the Dissolution Reaction in Solvent of Carbonylhydrazide

YANG Li¹, PEI Qin², CAO Yun-ling¹, ZHANG Tong-lai¹, HE Wei¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Clinical College of Tianjin Medical University, Tianjin 300270, China)

Abstract: The solubility of carbonylhydrazide (CHZ) in deionized water, *N,N*-dimethylformamide, absolute ethanol, acetic acid and chloroform at 298.15 K were studied. Integral enthalpies of dissolution and thermokinetics of the dissolution reactions of CHZ in deionized water, acetic acid glacial were measured by using a SETARAM C80 II microcalorimeter, the differential enthalpies of solution, the standard heat effects, the rate constants and the reaction orders were all obtained; 19.60 and -6.880 kJ · mol⁻¹; -2.79 × 10⁻² and 1.16 × 10⁻² J; 2.721 × 10³ and 1.888 × 10³ s⁻¹; 0.778 and 0.610.

Key words: applied chemistry; carbonylhydrazide (CHZ); solubility; enthalpy of dissolution; thermokinetics; microcalorimeter

(上接 219 页)

- [6] Hafenrichter E S, Marshall W W, Fleming K J. Fast laser diode ignition of confined CP and BNCP[A]. 41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit[C], 2003. Reno, NV: AIAA-2003-0245.
- [7] 郭仁生, 苏君, 卢洪胜. 优化设计应用[M]. 北京: 电子工业出版社, 2003.
GUO Ren-sheng, SU Jun, LU Hong-sheng. Application of optimization design[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2003.
- [8] 冯长根, 项仕标, 王丽琼, 等. 激光强度对含能材料点火的影响[J]. 激光应用, 1999, 8: 154.
FENG Chang-gen, XIANG Shi-biao, WANG Li-qiong, et al. Effect of laser intensity on ignition of energetic materials[J]. *Applied Laser*, 1999, 8: 154.
- [9] 项仕标, 冯长根, 华光, 等. 粒度对激光感度的影响分析[J]. 兵工学报, 2000, 2(21): 80-82.
XIANG Shi-biao, FENG Chang-gen, HUA Guang, et al. A study on the effect of particle size upon laser sensitivity[J]. *Acta Armamentarii*, 2000, 2(21): 80-82.

Effects of Particle Size of BNCP on the Laser Initiation Sensitivity and Delay Time

CHEN Li-kui, SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHU Ya-hong, YANG Bing, ZHANG Yu-feng

(The 213th Research Institute of China Ordnance Industry, Xi'an 710061, China)

Abstract: Effects of particle size of BNCP on Laser initiation sensitivity and delay time were investigated with BNCP doped with 3% carbon black by weight. The results show that with the decrease of the mean particle size of BNCP, the laser initiation threshold value and initiation explosive delay time are reduced to 2.17 mJ and 326.7 μs, respectively.

Key words: applied chemistry; initiating explosive; tetraamine bis(5-nitrotetrazolato) cobalt(III) perchlorate (BNCP); particle size; laser initiation