

文章编号: 1006-9941(2003)03-0155-03

CL-20 在浓硫酸中的稳定性研究

贺 芳, 方 涛, 赵信岐

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 采用比色法研究了 CL-20 在浓硫酸中的分解情况, 试验结果表明酸浓度越高, 一定时间内最多可分解的 CL-20 就越少, 在 10 ml 98% 的酸中 2 h 最多可分解 0.02 g, 生产中应尽量减少混酸中的水含量, 以提高得率, 保证安全。

关键词: 分析化学; 比色法; CL-20; 稳定性

中图分类号: TQ560.71

文献标识码: A

1 引 言

CL-20 是近年来出现的一种新型高能化合物, 属于笼型多硝胺, 由于其具有比其它单环硝胺如 RDX、HMX 等更优越的性能, 所以备受国内外学者的关注, 各国含能材料研究者相继开展了有关合成、相转变、热稳定性、物化性能、爆轰性能等方面的研究, 但目前在浓硫酸中分解研究一直未见报道。研究其在浓硫酸中的分解对于选择适当的工艺路线及其应用具有重要意义。

1956 年, Swann 等人^[1]利用比色方法测定了硝酸盐在浓硫酸中的分解, 可知用该方法测得的硝酸盐的分解完全遵循朗伯比尔定律, 其显色机理早在 18 世纪就已发现: 亚铁盐和硝酸盐在浓硫酸存在的情况下, 会产生一种棕色溶液, 颜色的形成是由于亚铁离子结合 NO 形成了一种络合离子, 反应如下^[2]:



1959 年 Stanley 等人^[3]也用此方法测定了包括 RDX 和 HMX 在内的八种物质在浓硫酸中的分解, 该方法可用于脂肪族和环状硝胺化合物, 并且测得有机硝酸盐在硫酸中完全分解, 而环状硝胺只是部分分解。

由于 CL-20 和 RDX、HMX 结构相似, 所以本实验采用比色方法测定 CL-20 在浓硫酸中的分解。

2 实 验

2.1 仪器和试剂

仪器: 722 光栅分光光度计; 试剂: 高纯度 ε 型 CL-20, 95%、99% 硫酸, 丙酮, KNO₃, 试剂均为分析纯。

0.1 M 硫酸亚铁铵硫酸溶液: 准确称量 10.0 g 的 Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O 于 500 ml 烧杯中, 加入 150 ml 蒸馏水, 待其溶解完全后, 置于冷水浴中, 缓慢加入浓硫酸 50 ml。冷到室温, 所得溶液转移至 250 ml 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释至刻度。

2.2 实验步骤

准确称量 0.4 g CL-20 溶于 500 ml 丙酮中, 分别移出 12.5, 25, 62.5, 100, 125 ml 于烧杯中, 蒸干丙酮, 加入 10 ml 不同浓度的硫酸, 在常温和 60 °C 下分别保持 2 h, 加入 25 ml 0.1 M 硫酸亚铁铵硫酸溶液显色, 置于室温下 30 min 后在 525 μm 处测其吸光度。用 KNO₃ 作标准曲线, 操作方法与样品操作方法一致。

3 结果与讨论

CL-20 开始在浓硫酸中并不马上分解, 呈现悬浮状态, 随着时间延长, 尤其当升温时母液颜色由无色到浅黄色, 至深橙色, 随着分解完成最后成浅黄色体系。

3.1 一定浓度硫酸中 CL-20 加入量与分解量的关系

一定量的硫酸中, CL-20 在硫酸中的浓度小于 0.005 M, 加入量与分解量呈线性关系(加入的 CL-20 全部溶解, 体系澄清); 当加入量大于某一值时, 随加入量的增大, 分解量不再增大(加入的 CL-20 不能完全溶解, 过滤后, 测量滤液的吸光度)。图 1 为 60 °C, 2 h 内测得的在 10 ml 95% 的酸中 CL-20 加入量与分解

收稿日期: 2002-11-27; 修回日期: 2003-01-16

基金项目: 总参装备部预研基金(12.6.4)

作者简介: 贺芳(1978-), 女, 硕士研究生, 从事含能材料的相关研究。

量的关系。

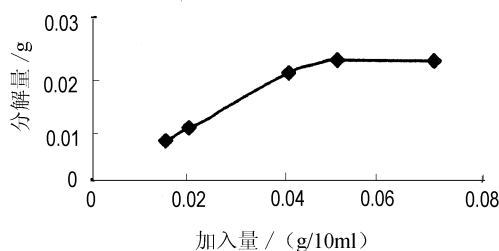


图1 60℃, 2 h内, 在10 ml 95%的酸中, CL-20加入量与分解量的关系

Fig. 1 Relation of the amount of added and decomposed CL-20 in 10 ml 95% H₂SO₄ within 2 h at 60℃

从图1中可以看出,在10 ml 95%的酸中,当加入量小于0.05 g时,加入量与分解量呈线性关系,加入量大于0.05 g时,2 h内分解量不再增大。故在10 ml 95%的硫酸中2 h最大分解量为0.0227 g。

3.2 不同浓度硫酸对微量CL-20分解的影响

实验中取微量CL-20,以便其在所测的浓度范围内可全部溶解。图2为60℃, 2 h内测得的0.01 g CL-20在10 ml不同浓度硫酸中的分解率。

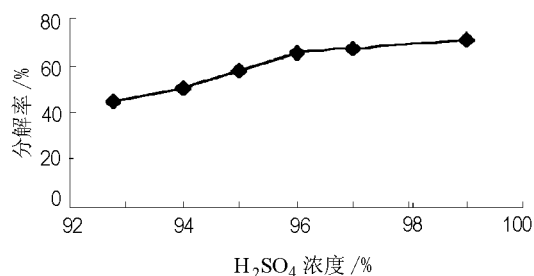
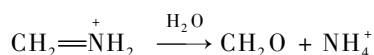
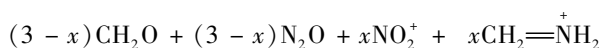
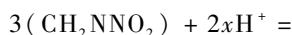


图2 60℃, 0.01 g CL-20在10 ml不同浓度硫酸中的分解率

Fig. 2 Decomposed ratio of 0.01 g CL-20 in various concentration of 10 ml H₂SO₄ at 60℃

从图2中可以看出,在所测浓度范围内,CL-20分解率随硫酸浓度的增大而增大,这与Simecek测得的RDX在浓硫酸中的分解趋势相吻合:即当硫酸浓度在92%~95%及96%~100%范围内,CL-20的分解率与硫酸浓度呈线性关系。Simecek认为RDX在浓硫酸中的分解反应为:



其中,NO₂⁺前的系数与硫酸浓度有关,浓度越大,该系数也越大,在0~100%的硫酸浓度范围内,NO₂⁺前的系数在0~2.7之间^[4]。由于CL-20和RDX结构相似,根据RDX的分解反应式和图2得到的CL-20在不同浓度酸中的分解率,可知CL-20在浓硫酸中不是完全分解,即1 mol CL-20不能完全分解产生6 mol NO₂⁺,分解的不完全程度(用分解生成NO₂⁺前系数x来表示),与硫酸浓度有关,浓度越大,此系数也越大。由2.1可知,一定体积的硫酸只能分解一定量的CL-20,所以在固定硫酸体积,加入小于该浓度下最大溶解量时,随硫酸浓度的增大,x值也增大,因此分解率也增大。

3.3 不同浓度硫酸中2 h分解CL-20的量

在10 ml不同浓度的酸中分别加入超过最大溶解量的CL-20,在60℃下保持2 h,过滤,测量滤液的吸光度。由实验结果可知在硫酸总量固定的情况下,相同时间内,不同浓度的硫酸对CL-20的分解量不同,硫酸浓度越大,分解的CL-20就越少。由2.2可知,随硫酸浓度增大,x值增大,分解相同量CL-20所需的酸量也会随即增加,所以当酸体积固定时,最多能分解的CL-20的量就会随酸浓度的增大而减少。理论推导和实测结果相吻合。图3为10 ml不同浓度的硫酸中2 h内测得的CL-20的分解量。

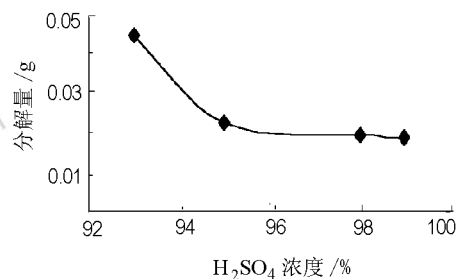


图3 10 ml不同浓度的硫酸中2 h内CL-20的分解量
Fig. 3 Amount of decomposed CL-20 in various concentration of 10 ml H₂SO₄ within 2 h

从图3中可以看出,在10 ml 93%的酸中CL-20的分解量为0.0451 g,在10 ml 98%的酸中2 h内CL-20的分解量为0.02 g,所以在实际工业生产中应使用高浓度的酸以减少分解,提高得率。

4 结论

CL-20在浓硫酸中会发生一定程度的分解,酸浓度越高一定时间内最多可分解的CL-20就越少,所以在生产中应尽量减少混酸中的水含量以提高得率,增

加安全性。

参考文献:

- [1] Swann M H, Adams M L. Rapid colorimetric method for nitrates[J]. Anal. Chem., 1956, 28: 1630.
- [2] Feigl F. Qualitative Analysis by Spot Test [M]. New York: Nordemann Publishing Co., 1939.
- [3] Laccetti M A, Stanley S, Roth M. Colorimetric determination of organic nitrates and nitramines[J]. Anal. Chem., 1959, 31: 1049 - 1050.
- [4] Simeced J. Titrimetric determination of hezahydro-1,3,5-trinitros-triazine (RDX) and octahydro-1,3,5,7-tetranitrotetrazine (HMX) with ferrous sulfate [J]. Anal. Chem., 1961, 33: 260 - 262.

Stability of CL-20 in Concentrated Sulfuric Acid

HE Fang, FANG Tao, ZHAO Xin-qi

(Beijing Institute of Technology, School of Material Science and Engineering, Beijing 100081, China)

Abstract: Colorimetric method is used to study the decomposition of CL-20 dissolved in concentrated sulfuric acid. The result show that the decomposed amount of CL-20 in a certain time is inversely proportional to the concentration of sulfuric acid. The decomposed amount of CL-20 in 10 ml 98% sulfuric acid in 2 h is at most 0.02 g. The content of water in the nitrating mixture should be diminished as much as possible in order to improve yield and guarantee safety in CL-20 production.

Key words: analytic chemistry; colorimetric method; CL-20; stability

(上接 154 页)

A New Method of RDX coated with Nitrocellulose

LIU Xiao-gang, WANG Ke-qiang, SHAO Chong-bin, YU Hong-jian, FAN Xue-zhong

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

Abstract: A new method of coating technology for NC-RDX ball-shaped powder was introduced. When a surfactant was added, the stable NC-RDX ball-shaped powder products could be obtained. The action mechanism of surfactant and characteristics of particle size distribution of coated RDX were analyzed.

Key words: material sciences; technology; surfactant; coating; nitrocellulose; RDX