

文章编号:1006-9941(2009)01-0103-04

## 高氯酸碳酰肼类配合物的比热容研究

乔小晶<sup>1</sup>, 郝志坚<sup>1</sup>, 樊帆<sup>2</sup>, 孙翠娜<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学宇航科学技术学院 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 北京空间机电研究所, 北京 100076)

**摘要:**用差示扫描量热仪(DSC)研究了高氯酸碳酰肼类配合物的比热容。测定了在50~140℃温度区间高氯酸碳酰肼合钴(II)的比热容,以及在50~200℃温度区间高氯酸碳酰肼合锰(II)、高氯酸碳酰肼合锌(II)、高氯酸碳酰肼合镍(II)的比热容,回归出比热容随温度变化的方程式, $R \geq 0.985$ ,标准方差 $SD \leq 0.060$ 。在50.1~131.2℃温度区间,高氯酸碳酰肼合锰、高氯酸碳酰肼合锌的比热容方程符合二次函数,在50.1~142.9℃高氯酸碳酰肼合镍的比热容方程符合四次函数,在其余温度范围高氯酸碳酰肼合锰、高氯酸碳酰肼合锌和高氯酸碳酰肼合镍的比热容方程符合三次函数;高氯酸碳酰肼合钴(II)比热容方程符合三次函数。对高氯酸碳酰肼合钴和高氯酸碳酰肼合镍进行了热重和红外分析。热重图谱显示仅 $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 在140℃时开始失重,而加热前后它们各自的红外图谱均不同。

**关键词:**分析化学;比热容;差示扫描量热法(DSC);高氯酸碳酰肼合钴( $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ );高氯酸碳酰肼合锰( $[\text{MnCo}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ );高氯酸碳酰肼合锌( $[\text{ZnCo}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ );高氯酸碳酰肼合镍( $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ )

中图分类号:TJ55;O642

文献标识码:A

## 1 引言

碳酰肼(CHZ)是肼的衍生物,具有很强的化学活性,白色晶体,分子式为 $\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$ ,熔点为153~157℃。由于其分子中的配位原子多,具有很强的配位能力,可作为多齿配体,形成多种配合物,可广泛用于医药、石油、国防等工业中。张同来等人<sup>[1-2]</sup>以CHZ为配体,制备得出了一系列含能化合物,对它们的分子结构、热分解特征、爆炸性能等进行了研究。

物质的比热容与物质的微观结构以及构成物质的粒子的微观运动有密切关系,通过比热容的测量来研究物质的微观结构和机理,已是近代物理的一个重要方法。对于含能化合物,比热容在计算热点爆炸的临界条件—热点温度、桥丝式火工品中的发火电流以及延期时间,以及合成工艺设计、热量计算和燃烧机理的研究中具有重要意义。炸药试验方法(GJB772A-97)中介绍比热容的测定方法有差示扫描量热法、微热量热法和激光脉冲法。差示扫描量热法具有操作简单,样品量少等优点,在测定物质的比热容方面应用最为广泛<sup>[3]</sup>。本实验采用差示扫描量热法<sup>[4-5]</sup>,研究高氯

酸碳酰肼系列配合物的比热容,对比热容随温度的变化方程进行拟合,为高氯酸碳酰肼系列配合物的研究提供基础数据。

## 2 实验

### 2.1 实验条件

采用美国Perkin-Elmer公司的pyris-1型差示扫描量热仪,配备比热容数据处理软件。实验条件:流动氮气气氛,流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,升温速率为 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ,试样量2mg左右,置于密封的铝钳坩进行测量。根据待测物质的熔点,设定一定的温度区间。

### 2.2 试样

比热容基准物<sup>[6]</sup>:蓝宝石(直径约为3mm,厚约为1mm,质量为28.56mg;125℃时比热容为 $0.940 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ ,文献值为 $0.943 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$ );锡粉(99.99%):美国PE公司提供。

高氯酸碳酰肼合锰(II)(GTM)、高氯酸碳酰肼合钴(II)(GTGU)、高氯酸碳酰肼合锌(II)(GTX)和高氯酸碳酰肼合镍(II)(GTN)经重结晶精制后干燥,置于干燥器中备用。

### 2.3 测试原理与步骤

在程序升温下,流入试样的热流速率等于样品吸收的热量,比热和吸收的热量关系如下:

收稿日期:2008-04-25;修回日期:2008-10-27

作者简介:乔小晶(1961-),女,博士,教授,研究方向为含能化学和含能材料。e-mail:lan6603@sina.com

$$C_p = \frac{dH}{dt} \times \frac{1}{m} \quad (1)$$

式中,  $m$  为样品的质量;  $C_p$  为样品的比热容。在实际测量过程中,  $dH/dt$  的绝对值难以准确测定, 故常采用间接测量的方法。先用空铝锅测出一条基线, 然后在同样条件下, 分别进行已知比热容的标准样品蓝宝石和待测样品的测试。由下式计算样品在测定温度下的比热。

$$\frac{C_p}{C'_p} = \frac{m' \Delta Y}{m \Delta Y'} \quad (2)$$

其中,  $C'_p$ 、 $m'$ 、 $\Delta Y'$  分别为蓝宝石的比热容、质量和蓝宝石与空白基线之间的  $Y$  轴量程差,  $C_p$ 、 $m$ 、 $\Delta Y$  分别是试样的比热容、质量和试样与空白基线之间的  $Y$  轴量程差。

将得到的扫描曲线利用仪器自配的比热容数据处理软件对 DSC 曲线进行处理, 得到样品在测定温度区间内的连续比热容<sup>[7]</sup>。

测试步骤: (1) 取两套质量相近的铝制空坩埚, 一套加盖但不压封的置于样品池, 另一套加盖压封后用作参比。试验起始及终了时均等温 10 min, 在温度区间内以  $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的程序升温速率为样品加热。(2) 将基准物蓝宝石准确称量后, 置于同一样品坩埚中, 同步骤(1)进行测试。(3) 准确称取待测样品, 加盖压封后置于样品池。升温速率等同步骤(1)。

### 3 结果和讨论

根据待测样品的熔点<sup>[7]</sup>, 选择测试的温度区间为  $50 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 测得 4 种样品的 DSC 热流曲线如图 1 所示。

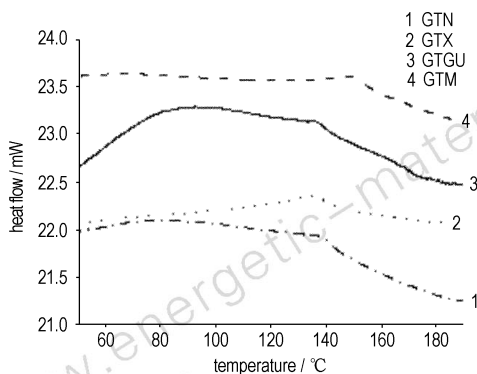


图 1 样品的 DSC 热流曲线  
Fig. 1 DSC curves of the samples

由图 1 可见, 温度约大于  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  以后, 4 种样品的热流曲线变化较大, 故对它们进行热重分析, GTGU 和 GTN 的热重曲线分别如图 2 和图 3 所示。结果表明: 除 GTGU 从  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  时开始失重外, 其余 3 种样品

在温度低于  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  时热重曲线均未发生变化。故进行连续比热容计算时, GTGU 的温度区间取  $50 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其余三种样品的温度区间取  $50 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。计算 7 次试验结果的平均值, 获得连续比热容曲线见图 4。

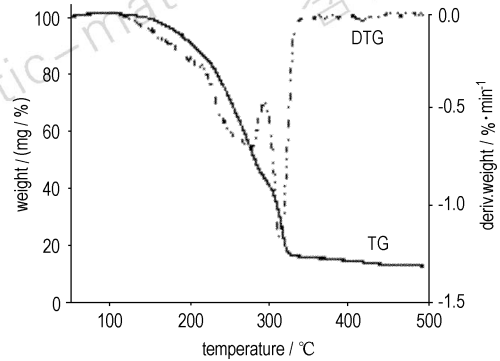


图 2 GTGU 的 TG-DTG 曲线  
Fig. 2 TG-DTG curves of GTGU

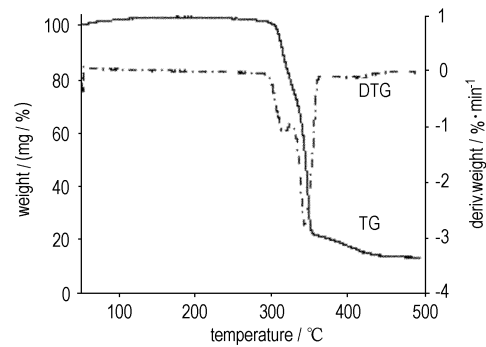


图 3 GTN 的 TG-DTG 曲线  
Fig. 3 TG-DTG curves of GTN

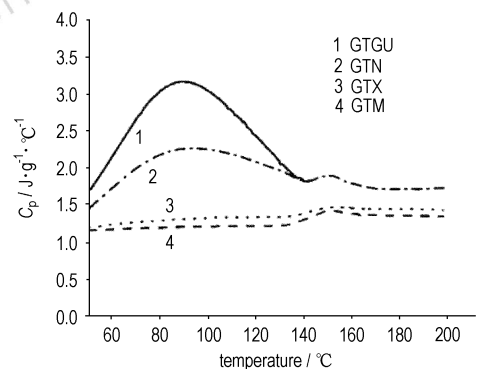


图 4 样品的比热容-温度曲线  
Fig. 4  $C_p$ - $T$  curves of the samples

由图 4 可见, 在整个温度区间内, GTM 和 GTX 的比热容变化较平缓, 随温度的升高略增加; 而 GTGU 和 GTN 的比热容变化较大, 在约  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  时出现峰值。

为了解 GTGU 和 GTN 的比热容发生较大变化的原

因,进行了室温下及加热 100 °C 后傅立叶红外光谱分析。结果表明两种状态下红外光谱有差异,变化主要产生在指纹区,如 GTGU 在 1399 cm<sup>-1</sup>附近的峰,发生了很大变化(见图 5)。变化的原因有待进一步研究。

利用 ORIGIN 软件对所得到的比热容曲线进行回归,回归方程见表 1,其中 *R* 和 *SD* 分别为相关系数和标准方差。由表 1 可见,在温度区间 50 ~ 140 °C 内,GTGU 的比热容随温度变化的方程为三次函数; GTM、GTX 的比热容在 50.1 ~ 131.2 °C 温度范围符合二次函数,GTN 的比热容在 50.1 ~ 142.9 °C 符合四次函数,在其余温度范围 GTM、GTX 和 GTN 的比热容方程均符合三次函数。部分比热容试验结果和拟合曲线的对比如图 6 所示。

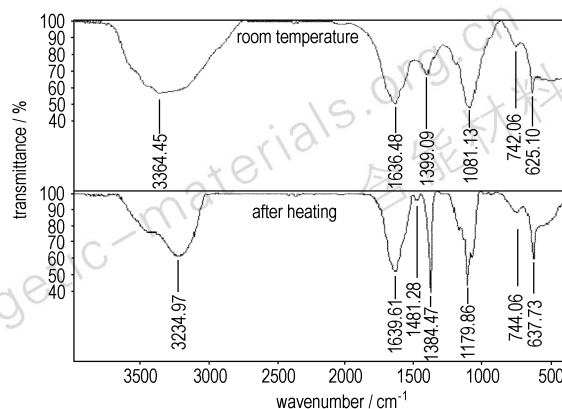


图 5 GTGU 在两种状态下的红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of GTGU under two different conditions

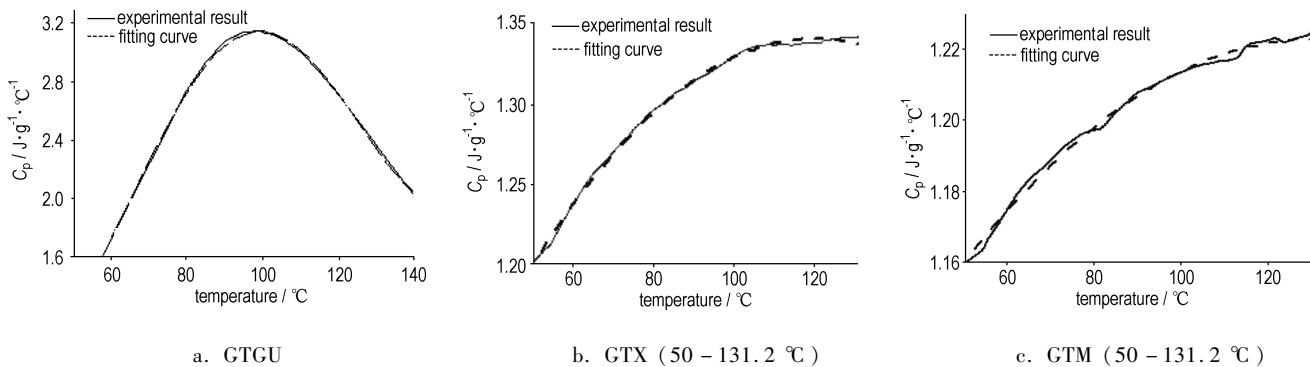


图 6 部分比热容试验结果与拟合曲线

Fig. 6 Some experimental results and fitting curves of specific heat capacity

表 1 样品的比热容方程

Table 1 Equations of specific heat capacity of the samples

samples	temperature range/°C	equations	<i>R</i>	<i>SD</i>
GTGU	50 - 140	$-8.404 + 0.269T - 0.002T^2 + 3.687 \times 10^{-6} T^3$	0.985	0.060
	50.1 - 131.2	$1.0592 + 0.0025T - 9.5659 \times 10^{-6} T^2$	0.9954	0.0013
GTM	131.2 - 156.3	$117.9454 - 2.4954T + 0.0177T^2 - 4.1617 \times 10^{-5} T^3$	0.9983	0.0029
	156.3 - 198.2	$11.5564 - 0.167T + 9.1314 \times 10^{-4} T^2 - 1.6685 \times 10^{-6} T^3$	0.9912	0.0012
GTX	50.1 - 131.2	$0.9162 + 0.0072T - 3.0509 \times 10^{-5} T^2$	0.9988	0.0014
	131.2 - 155.4	$60.9069 - 1.2749T + 0.009T^2 - 2.1243 \times 10^{-5} T^3$	0.9993	0.0013
	155.4 - 198.1	$10.9857 - 0.1592T + 8.8567 \times 10^{-4} T^2 - 1.6437 \times 10^{-6} T^3$	0.9926	$6.7698 \times 10^{-4}$
GTN	50.1 - 142.9	$-0.118 + 0.0065T + 9.8124 \times 10^{-4} T^2 - 1.1736 \times 10^{-5} T^3 + 3.649 \times 10^{-8} T^4$	0.9982	0.009
	142.9 - 156.3	$181.1619 - 3.8212T + 0.027T^2 - 6.3525 \times 10^{-5} T^3$	0.9934	0.0018
	156.3 - 198.2	$31.3465 - 0.4725T + 0.0025T^2 - 4.4159 \times 10^{-6} T^3$	0.9957	0.002

## 4 结 论

当温度约大于 140 °C 以后,四种样品的 DSC 热流曲线有较大变化,呈下降趋势,热重分析表明仅 GTGU 发生了失重,其余三种没有失重现象。GTGU 和 GTN 的比热容在约 90 °C 出现峰值,对它们进行了红外光谱

分析,结果显示加热前后红外光谱主要在指纹区发生变化。在一定温度范围内,回归出了样品的比热容变化方程式,大部分符合三次函数,部分符合二次或四次函数。拟合的相关系数  $R \geq 0.985$ ,标准方差  $SD \leq 0.060$ 。

## 参考文献:

- [1] 张同来, 吕春华, 张建国, 等.  $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  的合成、分子结构和热分解机理[J]. 无机化学学报, 2002, 18(2): 138 - 142.  
ZHANG Tong-lai, Lü Chun-hua, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition mechanisms of  $\{[\text{Cd}(\text{NTO})_2(\text{CHZ})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, 18(2): 138 - 142.
- [2] 张建国, 张同来, 魏昭荣, 等.  $\text{Mn}(\text{CHZ})_3(\text{ClO}_4)_2$  的制备、晶体结构和应用研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(6): 895 - 897.  
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, WEI Zhao-rong, et al. Studies on preparation, crystal structure and application of  $\text{Mn}(\text{CHZ})_3(\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1999, 15(3): 377 - 382.
- [3] YIN Cui-mei, LIU Zi-ru, WANG Cheng-yun, et al. Determination of explosives and related materials by DSC[C] // Combined with 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing, 1991: 515 - 521.
- [4] SUN Cui-na, QIAO Xiao-jing, ZHANG Tong-lai, et al. Determination of specific heat capacities of energetic compounds by DSC[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 181 - 183.
- [5] 乔小晶, 樊帆, 石邵美, 等. 硝酸碳酰肼类含能配合物比热容的研究[J]. 含能材料, 2008, 16(1): 80 - 82.  
QIAO Xiao-jing, FAN Fan, SHI Shao-mei, et al. Specific heat capacity of carbonylhydrazide nitric acid energetic coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 80 - 82.
- [6] 孙翠娜. 差示扫描量热法测定含能化合物比热容的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2006.  
SUN Cui-na. Research on specific heat capacities of energetic compounds by DSC[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2006.
- [7] 胡少强, 张少民. 聚丙烯保温材料连续比热容的测定[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(3): 35 - 37.  
HU Shao-qiang, ZHANG Shao-min. Determination of the continuous heat capacity of polypropylene heat isolating material[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2005, 3(3): 35 - 37.
- [8] Arthur Finch, Gardner P J. The enthalpies of 1,2,4-triazol-5-one and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one[J]. *Chem Thermodynamics*, 1991, 23: 1169 - 1173.

## Specific Heat Capacities of Carbonylhydrazide Perchloric Acid Coordination Compounds

QIAO Xiao-jing<sup>1</sup>, HAO Zhi-jian<sup>1</sup>, FAN Fan<sup>2</sup>, SUN Cui-na<sup>1</sup>

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

2. Beijing Institute of Space Mechanics &amp; Electricity, Beijing 100076, China)

**Abstract:** The specific heat capacity of carbonylhydrazide perchloric acid energetic coordination compounds was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The specific heat capacity of  $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  was measured at 50 - 140 °C and the specific heat capacity of  $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  was measured at 50 - 200 °C. The equations of the specific heat capacity changing with the temperature are fitted by the least square method, i. e.  $R \geq 0.985$ ,  $SD \leq 0.060$ . The equations of the specific heat capacity of  $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  are functions of second degree at 50.1 - 131.2 °C and that of  $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  is the function of four degree at 50.1 - 142.9 °C, however that of  $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ,  $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  are functions of three degree at the other temperature, and that of  $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  is the function of three degree.  $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  and  $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  were analyzed by method of TG and FTIR. TG curves show that only  $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$  loses weight after 140 °C. FTIR spectra of two samples heated are different from that of the originals.

**Key words:** analytical chemistry; specific heat capacity; differential scanning calorimetry (DSC);  $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ;  $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ;  $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ;  $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$