

文章编号: 1006-9941(2018)06-0511-06

# 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的结晶热力学

郭恒杰, 曹端林, 党鑫, 柴笑笑, 樊丽虹, 李永祥

(中北大学化学工程与技术学院, 山西太原 030051)

**摘要:** 利用重力法测定了 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)在不同溶剂中的溶解度,采用 Apelblat 方程和 vant't Hoff 方程拟合了溶解度数据,估算了 MTNP 的标准溶解焓、标准溶解熵、标准吉布斯自由能、固-液表面张力和表面熵因子。通过对比溶解度,选用苯、甲醇和无水乙醇作为溶剂分别对 MTNP 结晶并且进行产品表征。结果表明,MTNP 的溶解度随温度的升高而增加;Apelblat 方程和 vant't Hoff 方程计算的溶解度值与实验值的平均绝对百分比偏差均小于 5.18%,其中 Apelblat 方程对实验数据的关联结果较优;用电子显微镜观察无水乙醇作溶剂结晶得到的产品形貌规则且统一,其撞击感度为 68%,激光粒度仪测试产品粒度均匀性较好。

**关键词:** 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP); 溶解度; 热力学; 结晶; 表征

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.008

## 1 引言

硝基氮杂环化合物<sup>[1-2]</sup>作为新型氮杂环化合物的重要代表,具有爆炸性能高、感度低、热安定性好的特点。1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)作为一种新型高能钝感低熔点单质炸药,具有良好的爆炸性能和对冲击或点火具有较低的敏感性<sup>[3]</sup>。其熔点 91.5 °C,氧平衡-25.81%,密度 1.83 g·cm<sup>-3</sup>,爆炸热 5.25 kJ·g<sup>-1</sup>,爆速 8.65 km·s<sup>-1</sup>,爆压 33.65 GPa<sup>[4]</sup>。爆轰性能与环三亚甲基硝胺(RDX)相当,感度接近 B 炸药<sup>[4-6]</sup>(TNT 与 RDX 的混合炸药)。所有这些特征表明,MTNP 可以作为替代 TNT 和 RDX 熔铸炸药载体的潜在含能材料。

目前,许多研究都集中在 MTNP 的合成上,只有少数研究者试图建立纯化的方法来获得高纯度产物<sup>[7]</sup>。但通过合成反应获得 MTNP 纯度低、晶体形状不规则、晶体缺陷多、流散性差等,导致其直接使用时,综合性能不能完全体现出来,制约了其在炸药以及武器上的应用。而结晶对改善 MTNP 的综合性能变得尤为关键。在结晶过程中,溶剂的选择、结晶温度、过

饱和度、搅拌强度等外部因素都会影响晶体的生长,因此需要对 MTNP 的结晶过程进行研究。

本研究采用重力法测定了 MTNP 在不同溶剂中的溶解度,通过 Apelblat 方程和 vant't Hoff 方程拟合了溶解度数据,讨论了温度对溶解度的影响,并且研究其热力学行为,对产品的晶体形貌和安全性能进行了表征,筛选出结晶的最佳溶剂,为 MTNP 结晶提供了基础数据。

## 2 实验部分

### 2.1 药品及仪器

试剂: MTNP,结晶后纯度大于 99.0%(如图 1 所示),实验室自制<sup>[8]</sup>;苯,甲醇,无水乙醇,分析纯,正丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,正戊醇,异戊醇,均为分析纯,天津市福辰化学试剂厂;蒸馏水,实验室自制。

仪器:恒温水浴槽,精度±0.01 °C,巩义市予华仪器有限责任公司;磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限责任公司;水浴锅,SYD-100 型,杭州仪表电机有限公司;搅拌器,JJ-1 型,北京市永光明仪器有限公司;抽滤机,SHZ-CA 型,巩义市予华仪器有限责任公司;分析天平,精度±0.0001 g,梅特勒-托利多仪器有限公司;真空干燥箱,上海博讯实业有限公司;BT-2002 激光粒度分布仪,丹东市百特仪器有限公司;WL-1 型立式落锤仪,中北大学;电子显微镜,XSP-10A 型,上海光学仪器厂。

收稿日期: 2017-09-14; 修回日期: 2018-03-16

作者简介: 郭恒杰(1992-)男,硕士研究生,主要从事含能材料精细化工品的合成及结晶工艺的研究。e-mail: 1329971192@qq.com

通信联系人: 李永祥(1964-)男,教授,主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: 574732638@qq.com

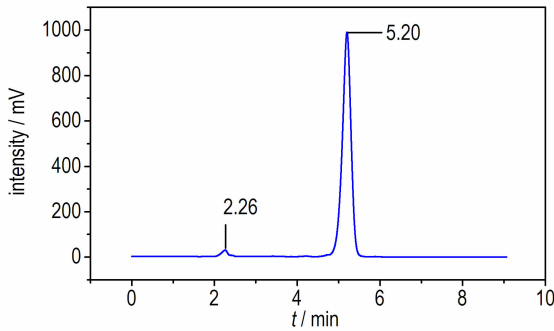


图1 MTNP 高效液相色谱图

Fig.1 High performance liquid chromatogram of MTNP

## 2.2 溶解度测定方法

重力法的原理是在恒定温度下,将过量的溶质(固体)加入到溶剂中,对体系充分搅拌直至固液相平衡,静置并待液相中未溶解的固相溶质彻底沉降到底部后,吸取上层清液,分析测定被测溶解组分含量,从而由溶剂中溶解的固体质量确定所测温度的溶解度<sup>[9-10]</sup>。

在一定温度下,将过量的 MTNP 溶于 100 mL 的被测溶剂中,在搅拌状态下保温 8 h,静置 5 h;用移液管抽取上层清液约 15 mL 移入到 3 个已知重量的 10 mL 玻璃瓶中,并立即称取其总重量,将溶剂完全蒸发,干燥并称量溶质 MTNP 的重量,计算得到该温度点 MTNP 的溶解度;重复上述步骤测定下一温度点的溶解度。

## 2.3 结晶实验步骤

在四口烧瓶中加入约 50 mL 的溶剂,根据所测溶解度数据加入相应的 MTNP;起始温度 50 °C,搅拌速率 300~400 r·min<sup>-1</sup> 下恒温搅拌 30 min;降温速率为 0.1 °C·min<sup>-1</sup> 降温至 10 °C,确保更多的 MTNP 析出;抽滤、干燥;对产品进行表征。

## 3 结果与讨论

### 3.1 溶解度的计算

MTNP 的溶解度由摩尔分数表示,如式(1)所示:

$$x_1 = \frac{m_1/M_1}{m_1/M_1 + m_2/M_2} \quad (1)$$

式中,  $x_1$  表示 MTNP 的摩尔分数;  $m_1$ 、 $m_2$  分别为 MTNP 和溶剂的质量, g;  $M_1$ 、 $M_2$  分别为 MTNP 和溶剂的相对分子质量。

### 3.2 溶解度模型

#### 3.2.1 Apelblat 方程

Apelblat 方程<sup>[11]</sup>是由 Clausius-Clapeyron 方

程<sup>[12]</sup>推导出的半经验公式,关联了溶解度与温度之间的关系,见式(2):

$$\ln x_1 = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (2)$$

式中,  $A$ 、 $B$ 、 $C$  为常数,  $T$  为开尔文温度, K。

#### 3.2.2 vant't Hoff 方程

根据固-液平衡的热力学原理, vant't Hoff 方程<sup>[13]</sup>可用于描述溶解度摩尔分数的对数与温度之间的关系,见式(3):

$$\ln x_1 = a + \frac{b}{T} \quad (3)$$

式中,  $a$ 、 $b$  为常数,  $T$  为开尔文温度, K。

### 3.3 拟合结果准确性评价方程

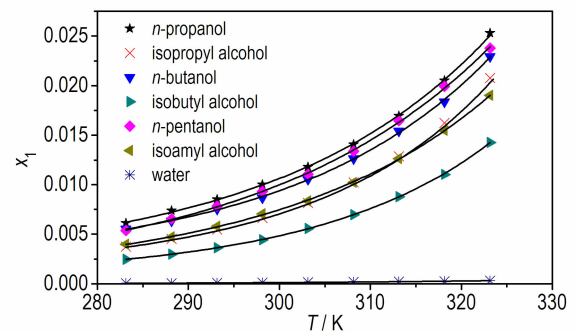
本研究采用平均绝对百分比偏差 (MAPD) 对实验数据准确性进行评价, 见式(4):

$$\text{MAPD} = \frac{100}{n} \times \sum_{i=1}^n \left| \frac{x^e - x^c}{x^e} \right| \quad (4)$$

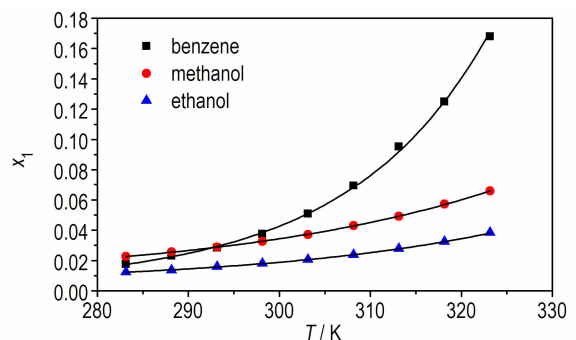
式中,  $x^e$  和  $x^c$  分别代表 MTNP 的实验值和计算值,  $n$  表示每种溶剂组成实验数据的个数。

### 3.4 溶解度拟合图

用 Apelblat 方程对不同温度下的溶解度数据拟合, 拟合结果如图 2 所示。



a. smaller solubility data



b. large solubility data

图2 不同温度下 Apelblat 模型关联 MTNP 溶解度的曲线

Fig.2 Curves of solubility data correlated by the Apelblat equation for MTNP at different temperature

图 2 显示 MTNP 在溶剂中的溶解度都是随着温度的升高而增加,且与 Apelblat 方程关联溶解度曲线较吻合。MTNP 在苯、甲醇和无水乙醇中的溶解度值随温度的升高而变化明显。

表 1 不同溶剂中 Apelblat 方程关联的模型参数

Table 1 Model parameters, MAPD and  $R^2$ , correlated by the Apelblat equation in different solvents

solvent	A	B	C	MAPD/%	$R^2$
benzene	-431.86	14867.71	66.47	1.79	0.9989
methanol	-204.85	6995.39	31.24	0.56	0.9996
ethanol absolute	-262.38	9443.06	39.79	0.63	0.9993
<i>n</i> -propanol	-294.58	10353.45	44.80	0.90	0.9992
isopropyl alcohol	-389.77	14016.35	59.28	0.34	0.9992
<i>n</i> -butanol	-347.83	12691.38	52.75	0.72	0.9995
isobutyl alcohol	-373.65	13182.66	56.87	0.34	0.9999
<i>n</i> -pentanol	-191.37	5524.89	29.52	0.82	0.9996
isoamyl alcohol	-238.41	7471.01	36.57	0.58	0.9997
water	91.19	-7817.59	-12.99	0.77	0.9997

Note: MAPD is the the mean absolute percentage deviation correlated by the Apelblat equation.

表 2 不同溶剂中 vant't Hoff 方程关联的模型参数

Table 2 Model parameters, MAPD and  $R^2$ , correlated by the vant't Hoff equation in different solvents

solvent	a	b	MAPD/%	$R^2$
benzene	14.32	-5226.19	5.18	0.9932
methanol	4.82	-2448.95	2.40	0.9931
ethanol absolute	4.68	-2583.70	2.67	0.9908
<i>n</i> -propanol	6.12	-3188.97	3.37	0.9921
isopropyl alcohol	8.13	-3903.19	4.16	0.9916
<i>n</i> -butanol	6.22	-3253.23	3.45	0.9901
isobutyl alcohol	8.08	-4009.13	3.86	0.9926
<i>n</i> -pentanol	6.74	-3397.18	2.20	0.9969
isoamyl alcohol	7.09	-3585.08	2.47	0.9960
water	4.01	-3891.18	1.17	0.9993

Note: MAPD is the mean absolute percentage deviation correlated by the vant't Hoff equation.

表 1 和表 2 显示,各溶剂中  $R^2$  接近于 1,且 MAPD 均小于 5.18%说明两个方程能较好地拟合溶解度数据。

### 3.6 标准溶解焓、标准溶解熵和标准吉布斯自由能的估算

MTNP 的溶解度和绝对温度之间的关系<sup>[14-15]</sup>见公式(5):

### 3.5 模型参数

Apelblat 方程和 vant't Hoff 方程拟合实验值的模型参数见表 1 和表 2。

$$\ln x_1 = -\frac{\Delta_{\text{dis}} H^\theta}{RT} + \frac{\Delta_{\text{dis}} S^\theta}{R} \quad (5)$$

式中, $R$ 代表气体常数, $8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{dis}} H^\theta$ 和  $\Delta_{\text{dis}} S^\theta$ 分别表示标准溶解焓和标准溶解熵。 $\Delta_{\text{dis}} H^\theta$ 和  $\Delta_{\text{dis}} S^\theta$ 分别从 vant't Hoff 方程的截距和斜率对应算出<sup>[16]</sup>。在溶剂中 MTNP 的标准吉布斯自由能为<sup>[17]</sup>:

$$\Delta_{\text{dis}} G^\theta = \Delta_{\text{dis}} H^\theta - T_{\text{mean}} \cdot \Delta_{\text{dis}} S^\theta \quad (6)$$

其中,平均温度<sup>[18]</sup>的定义式如下:

$$T_{\text{mean}} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i}} \quad (7)$$

式中, $n$ 代表测定溶解度的温度点个数; $T_i$ 为实验温度,K。

通过式(7)计算得到  $T_{\text{mean}} = 303.15 \text{ K}$ 。

溶解过程中焓变和熵变对标准吉布斯自由能的相对贡献值<sup>[19-20]</sup>由以下两式计算:

$$\% \zeta_H = \frac{\Delta_{\text{dis}} H^\theta}{|\Delta_{\text{dis}} H^\theta| + |T_{\text{mean}} \Delta_{\text{dis}} S^\theta|} \times 100 \quad (8)$$

$$\% \zeta_S = \frac{|T_{\text{mean}} \Delta_{\text{dis}} S^\theta|}{|\Delta_{\text{dis}} H^\theta| + |T_{\text{mean}} \Delta_{\text{dis}} S^\theta|} \times 100 \quad (9)$$

根据以上公式计算得到的  $\Delta_{\text{dis}} H^\theta$ 、 $\Delta_{\text{dis}} S^\theta$ 、

$\Delta_{\text{dis}} G^\theta$ 、 $\% \zeta_H$  和  $\% \zeta_S$  见表 3。

由表 3 可以看出: 在溶剂中, 标准吉布斯自由能由小到大的顺序为: 苯 < 甲醇 < 乙醇 < 正丙醇 < 正戊醇 < 正丁醇 < 异戊醇 < 异丙醇 < 异丁醇 < 水, 并且  $\Delta_{\text{dis}} G^\theta$  在所有溶剂中为正值, 表明 MTNP 的溶解是一个非自发过程, 此外  $\Delta_{\text{dis}} H^\theta$  在所有溶剂中也为正值, 表明 MTNP 的溶解是一个吸热过程。另外, 在每一种溶剂中,  $\% \zeta_H$  始终大于  $\% \zeta_S$ , 对于混合吉布斯自由能来说, 关键是焓而不是熵起作用。

表 3 MTNP 在不同溶剂中的热力学函数值

Table 3 Thermodynamic function values of MTNP in different solvents

solvent	$\Delta_{\text{dis}} H^\theta$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{dis}} S^\theta$ / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{dis}} G^\theta$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\% \zeta_H$	$\% \zeta_S$
benzene	43.45	119.09	7.35	54.62	45.38
methanol	20.36	40.07	8.22	62.64	37.36
ethanol absolute	21.48	38.88	9.70	64.57	35.43
<i>n</i> -propanol	26.51	50.92	11.08	63.20	36.80
isopropyl alcohol	32.45	67.57	11.97	61.31	38.70
<i>n</i> -butanol	27.05	51.73	11.37	63.30	36.70
isobutyl alcohol	33.33	67.19	12.96	62.07	37.93
<i>n</i> -pentanol	28.25	56.06	11.25	62.44	37.56
isoamyl alcohol	29.81	58.91	11.95	62.53	37.47
water	32.35	33.30	22.26	76.22	23.78

### 3.7 固液表面张力及表面熵因子

表面张力 ( $\gamma$ ) 是晶体物理性质的主要物理量, 决定晶体的生长机理。式 (10) 由 Meresmann<sup>[21]</sup> 推导得出, 如下:

$$\gamma = 0.414 kT (\rho_c N_A)^{\frac{2}{3}} \ln \left( \frac{\rho_c}{C_{\text{eq}}} \right) \quad (10)$$

式中,  $N_A$  表示 Avogadro 常数,  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ;  $k$  为玻尔兹曼常数,  $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $\gamma$  为晶体密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $C_{\text{eq}}$  为晶体溶解度,  $\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ 。

表面熵因子 ( $f$ ) 是用于表征晶体表面在原子水平上光滑程度的参数。Barata 等<sup>[22]</sup> 利用晶体的固液表面张力, 分子体积和温度来近似估算表面熵因子:

$$f = \frac{4V^{2/3}\gamma}{kT} \quad (11)$$

式中,  $V$  为分子体积,  $\text{m}^3$ 。

$$V = \frac{M}{\rho N_A} \times 10^{-6} \quad (12)$$

式中,  $M$  为物质的摩尔质量;  $\rho$  为密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $N_A$

为 Avogadro 常数,  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

根据实验测定的溶解度数据, 计算了 MTNP 在不同溶剂中不同温度下的表面张力和表面熵因子, 见图 3。

由图 3 可以看出: 随着温度的升高, 表面张力和表面熵因子都减小。另外, 表面张力和表面熵因子的曲线图随温度变化趋势大致相同。

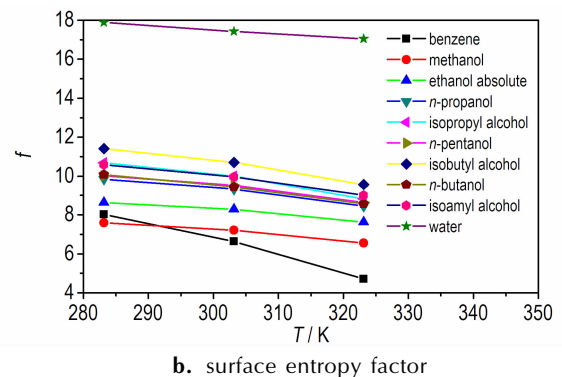
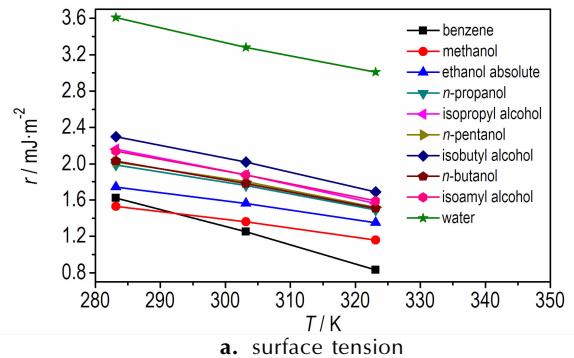


图 3 MTNP 在不同溶剂中不同温度下的晶体表面张力和晶体表面熵因子

Fig. 3 Surface tension and surface entropy factor of the crystal for MTNP at different temperatures in different solvents

### 3.8 溶剂对结晶晶体性能的影响

根据以上研究, 选取溶解度较高的苯、甲醇和无水乙醇作为 MTNP 的结晶溶剂, 研究溶剂对晶体性能的影响。

#### 3.8.1 晶体形貌表征

采用显微镜 100 倍放大后得到四种产品晶型, 如图 4 所示。

由图 4 发现粗品 (图 4a) 的晶体形状最不不规则, 棱角最多; 经无水乙醇 (图 4d) 降温结晶的晶体结构最规整, 呈类球形, 棱角少, 没有团聚现象, 表面光滑且透明; 经苯 (图 4b) 降温结晶和经甲醇 (图 4c) 降温结晶的晶型规整程度居中。

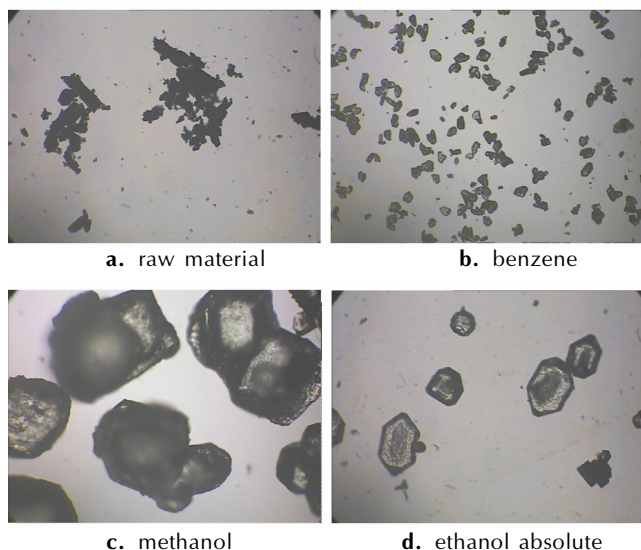


图4 不同溶剂中 MTNP 的晶体显微照片 ( $\times 100$ )

Fig. 4 The crystal micrographs of MTNP ( $\times 100$ ) in different solvents

### 3.8.2 撞击感度

参照 GJB772A-1997 的方法测试前述 4 种样品的撞击感度。测试条件为: 锤重 ( $10 \pm 0.01$ ) kg, 落高 ( $25 \pm 0.1$ ) cm, MTNP 试样量 ( $20 \pm 1$ ) mg。25 发实验为一组, 取平均值, 用爆炸百分数表示感度大小。

粗品、苯降温结晶、甲醇降温结晶和无水乙醇降温结晶的撞击感度分别为 92%、80%、76%、68%。与图 4 对照, 可以得出: 晶体结构越规整, 其撞击感度越低。

### 3.8.3 粒度分析

为考察粒度对撞击感度的影响, 利用百特激光粒度仪, 测试前述 4 种样品的粒度, 其中位径分别为 112.37, 37.78, 120.85  $\mu\text{m}$  和 330.19  $\mu\text{m}$ 。可见, 无水乙醇结晶的产品中位径最大, 苯结晶的产品中位径最小, 这与结晶时的搅拌速率和降温快慢有关。随炸药粒度的增大, 撞击感度增加。将各粒度值与撞击感度比对发现此规律并不明显, 说明晶形对 MTNP 撞击感度的影响要比粒度的影响更显著。

## 4 结论

(1) 采用重力法测定了 MTNP 在不同温度下不同溶剂中的溶解度。结果表明, MTNP 的溶解度随温度的升高而增加, 溶解度值由大到小顺序为: 苯 > 甲醇 > 无水乙醇 > 正丙醇 > 正丁醇 > 正戊醇 > 异丙醇 > 异戊醇 > 异丁醇 > 水。

(2) 用 Apelblat 方程和 vant't Hoff 方程拟合溶解

度数据, 并且建立了溶解度模型, 拟合值与实验值的平均绝对百分比偏差小于 5.18%, 但 Apelblat 方程对溶解度数据的关联结果优于 vant't Hoff 方程。

(3) 估算了 MTNP 在不同溶剂中的标准溶解焓、标准溶解熵、标准吉布斯自由能、固液表面张力及表面熵因子。结果表明, MTNP 的溶解是一个吸热、非自发的过程, 表面张力越大, 表面能越高, 表面熵因子越小, 即生长能垒越低, 晶体生长越快。

(4) 用无水乙醇结晶得到的晶体规整且棱角少, 撞击感度较粗品降低了 24%; 产品粒度分布窄。无水乙醇毒性较小且廉价可作为 MTNP 结晶的最佳溶剂。

### 参考文献:

- [1] Lebedev V R, Matyushim Y N, Inolemtcev Y D, et al. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles [C] // Int. ICT Conference on Energetic Materials. Russia, 1998: 180.
- [2] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏, 等. 氮杂环含能化合物的研究进展 [J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-480.  
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng, et al. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-480.
- [3] ZHANG Yan-qiang, GUO Yong, Joo J, et al. 3,4,5-trinitropyrazole based salts [J]. *Chemistry A European Journal*, 2010, 16(35): 10778-10784.
- [4] Ravi P, Koti R C, Saikia A K, et al. Nitrodeiodination of Polyiodopyrazoles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 167-171.
- [5] Ravi P, Grish G M, Sikder A K, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 528(2): 53-57.
- [6] Ravi P, Tewari S P. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with bismuth nitrate [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19(19): 37-41.
- [7] 薛梅. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的合成工艺研究及性能测定 [D]. 太原: 中北大学, 2016.  
XUE Mei. Study on synthetic process and properties of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole [D]. Taiyuan: North University of China, 2016.
- [8] 郭俊玲, 李永祥, 王建龙, 等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的一步法合成及热性能研究 [J]. 含能材料, 2015, 23(7): 304-306.  
GUO Jun-lin, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. One-step synthesis and thermal behavior of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(7): 304-306.
- [9] Wei Zou, Qing Xia, Wen Zhao, et al. Solubility of disodium 4,4'-dinitrostilbene-2,2'-disulfonate and sodium 4-nitrotoluene-2-sulfonate in aqueous organic solutions and its application feasibility in oxidation stage of DSD acid synthesis [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 70(2): 239-244.
- [10] Shakeel F, Haq N, Siddiqui N A, et al. Thermodynamics of the solubility of reserpine in {2-(2-ethoxyethoxy) ethanol + water} mixed solvent systems at different temperatures [J]. *The*



- Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, 85(3): 57–60.
- [11] Apelblat A, Manzurolo E. Solubility of manganese, cadmium, mercury and lead acetates in water from  $T=278.15\text{ K}$  to  $T=340.15\text{ K}$  [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2001, 33(2): 147–153.
- [12] Zhao Yan, Wang Yong-li. Measurement and correlation of solubility of tetracycline hydrochloride in six organic solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57(2): 9–13.
- [13] Schröder B, Santos L M N B F, Marrucho I M, et al. Prediction of aqueous solubilities of solid carboxylic acids with COSMO-RS [J]. *Fluid Phase Equilibria*. 2010, 289(2): 140–147.
- [14] ZHOU Li, ZHANG Pei-pei, YANG Guang-de, et al. Solubility of chrysin in ethanol and water mixtures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(7): 2215–2220.
- [15] WANG Na, FU Qiang, YANG Guang-de, et al. Determination of the solubility, dissolution enthalpy and entropy of icariin in water, ethanol, and methanol [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 324(324): 41–43.
- [16] LAN Guan-chao, WANG Jian-long, CHEN Li-zhen, et al. Determination and correlation of the solubility of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNTE) in different solvents [J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2015, 89(9): 264–269.
- [17] Ksiazczak A, Moorthi K, Nagata I, et al. Solid-solid transition and solubility of even n-alkanes [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1994, 95(389): 15–29.
- [18] ZHANG Fang, TANG Yao-cun, WANG Long, et al. Solubility measurement and correlation for 2-naphthaldehyde in pure organic solvents and methanol + ethanol mixtures [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(8): 2502–2509.
- [19] Perlovich G L, Kurkov S V, Bauer-Brandl A, et al. Thermodynamics of solutions II. Flurbiprofen and diflunisal as models for studying solvation of drug substances [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2003, 19(5): 423–432.
- [20] Perlovich G L, Kurkov S V, Kinchin A N, et al. Thermodynamics of solutions III: Comparison of the solvation of (+)-naproxen with other NSAIDs [J]. *European Journal of Pharmaceutical & Biopharmaceutics*, 2004, 57(2): 411–420.
- [21] Mersmann A. Calculation of interfacial tensions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 102(4): 841–847.
- [22] Barata P A, Serrano M L. Salting-out precipitation of potassium dihydrogen phosphate (KPD). I. Precipitation mechanism [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 160(3–4): 361–369.

## Crystallization Thermodynamics of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole

GUO Heng-jie, CAO Duan-lin, DANG Xin, CHAI Xiao-xiao, FAN Li-hong, LI Yong-xiang

(Institute of Chemical Industry and Technology, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** The solubility of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP) in different solvents was determined by the gravimetric method. The Apelblat equation and vant't Hoff equation were used to correlate the solubility data. The standard enthalpy of dissolution, standard entropy of dissolution, standard Gibbs free energy of dissolution, solid-liquid surface tension and surface entropy factor of MTNP were estimated by the experimental data. By comparing the solubility data of MTNP, benzene, methanol and ethanol absolute were used to crystallization as solvent and the product was characterized. Results show that the solubility of MTNP increases with increasing the temperature. The mean absolute percentage deviation between the fitted and experimental values of the Apelblat and vant't Hoff equation is less than 5.18%, but the experimental data correlated by the Apelblat equation is superior. The morphology of the product crystallized using ethanol absolute observed by electron microscopy is regular and uniform. The impact sensitivity of product crystallized by ethanol absolute is 68%. The size uniformity of product measured by the BT-2002 laser particle size analyzer is better.

**Key words:** 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP); solubility; thermodynamics; crystallization; characterization

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.06.008