

有机化合物纯度的量热测定

张志英 杨孟林
(热化学研究室)

摘要

描述了用自动绝热量热计测定有机物质纯度的原理、装置和实验数据处理方法。所用量热计曾用量热标准物质标定,验证了其可靠的工作性能。为加速样品的熔化,改进了原量热计中的样品容器,其主要特点是加热器均匀地分布在量热容器中。用一些多元醇的纯度测定为例说明了纯度分析时各种实验数据的处理方法。

关键词: 测量方法; 量热计; 纯度; 多元醇。

0 引言

一般说来,有机化合物中杂质的成分比较复杂,用一般的化学方法往往难以定性定量。然而,基于精密物理测量的量热法却是分析高纯度物质纯度的有效方法之一。这种方法有以下几个特点:(1)无需分析杂质的性质;(2)方法的理论基础是拉乌尔稀溶液定律,籍此能可靠地分析实验结果;(3)纯度测定中所需的物理量如温度、能量和时间均能高准确度地测量。在有关相变储能材料的研究中我们用量热法测定了一系列有机物质的纯度。本文将报道一种运用于纯度测定的新型量热容器的结构和一些典型的实验结果。

1 基本原理

量热法测定物质纯度的理论基础是拉乌尔稀溶液定律。根据该定律物质熔化时其主成分和杂质形成的液相同纯物质的晶相间的热力学关系式⁽¹⁾为:

$$\ln N_1 = \ln(1 - N_2) = -A(T_1^* - T)[1 + B(T_1^* - T) + \dots] \quad (1)$$

式中 N_1 和 N_2 分别为液相中物质和杂质的摩尔分数; T 是给定样品的熔化平衡温度; T_1^* 是 $N_1 = 1$, 即纯物质的熔点; A 和 B 分别为第一和第二冰点降低常数,其表示式

国家自然科学基金资助课题。

本文 1989 年 5 月 25 日收到。

分别为:

$$A = \Delta H_m / RT_1^*{}^2$$

和

$$B = (1/T_1^*) - \Delta C_p / 2 \cdot \Delta H_m$$

表示式中 ΔH_m 是纯物质的摩尔熔化热; ΔC_p 是液相和晶相的摩尔热容差。

对于高纯度物质, 实际的熔化平衡湿度 T 很接近 T_1^* , 并且 N_2 接近于零, 所以公式(1)可简化为:

$$N_2 = A(T_1^* - T) \quad (2)$$

如果样品的熔化分数为 F , 并且晶相中不包含杂质, 则在平衡温度 T 时液相中杂质的摩尔分数 N_2 与样品中杂质的摩尔分数 N_2^S 的关系式为:

$$N_2 = N_2^S(1/F) \quad (3)$$

把公式(2)和(3)相结合并整理后可得,

$$T = T_1^* - (N_2^S/A)(1/F) \quad (4)$$

在真空绝热量热计中很容易测量每次通入的电量和平衡温度。由每次通入的电能量与样品的熔化焓之比即可求得熔化分数 F 。这样, 用一系列的平衡温度 T 同对应的熔化分数的倒数 $(1/F)$ 作图, 所得直线的斜率当为 $-N_2^S/A$, 直线在 $1/F$ 等于零处的截距当为 T_1^* 。从直线的斜率和摩尔溶化焓等数据可计算得到样品中的杂质 N_2^S 。

如前所述, 量热法测定纯度的理论基础是拉乌尔稀溶液定律, 并且杂质在液相中可溶, 在晶相中不溶。这样, 该方法就仅适用于杂质同主组分物质不形成固体溶液的高纯物质的纯度测定。如果杂质的分子同主组分物质的分子在大小、形状等方面相类似时, 它们之间很容易形成固体溶液。这样, 杂质在液相中的浓度将低于公式(2)的表示值, 从而对应的熔化平衡温度将提高, 以致其 $T-(1/F)$ 图将产生上凹形曲率。Mastrnglo 等⁽²⁾ 导出了固体溶液出现时测定纯度的表示式为:

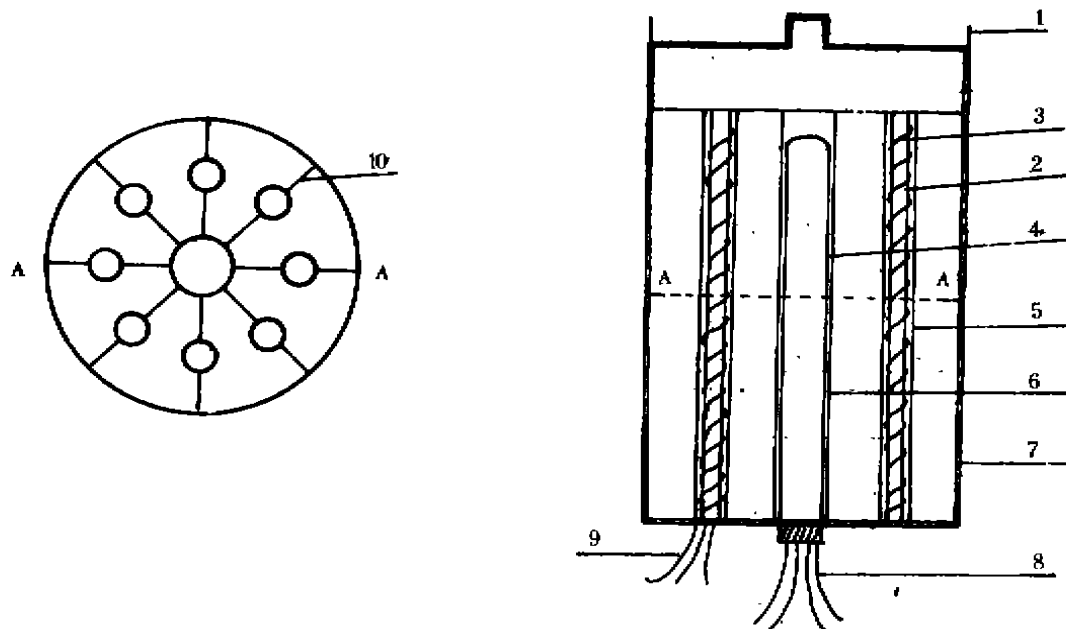
$$T = T_1^* - (N_2^S/A) \left[\frac{1}{(k/1-k) + F} \right] \quad (5)$$

式中 K 为亨利常数, 其他物理量的意义与前述公式中的相同。

2 实验

2.1 装置

一般说来, 纯度的量热测定是在真空绝热量热计中测定热容时顺便进行的, 但也有比较简单的专用于纯度测度的量热计^[3]。本实验室的 80~600K 自动绝热量热计^[4]除用于测量热容和相变焓外也能在其工作温度范围内测定物质的纯度。为使该量热计能更好地用于测定纯度, 我们制作了实验室代号为 C-2 的新型量热容器, 其结构示于附图。



附图 量热容器结构图

1 悬挂环; 2 缠加热器铜管; 3 加热线; 4 铂电阻温度计; 5 加热器井; 6 温度计井; 7 样品容器壁; 8 温度计引线; 9 加热器引线; 10 散热片。

C-2 与 C-1^[4] 的主要区别在于其加热器缠在位于温度计槽与样品容器壁中间位置的 8 个铜管上, 这样更有利于样品的熔化和量热容器内的温度平衡。装置的其他部件, 如低温恒温器, 绝热控制, 温度测量以及电能测量等均与文献^[4]中的相同。

2.2 样品

2-乙基-2-羟甲基-1, 3-丙二醇样品系将该物质的化学试剂 (上海试剂一厂生产) 用干燥乙醚重结晶而制得。

2-氨基-2-羟甲基-1, 3-丙二醇样品系将该物质的化学试剂 (SERVA 公司生产) 用二次蒸馏水重结晶两次并在真空干燥箱烘干而制得。

2-胺基-2-甲基-1, 3-丙二醇样品系将该物质的化学试剂 (Fluka 进口分装) 用绝对无水乙醇重结晶两次并在真空干燥箱中烘干而制得。

2.3 实验手续

测定纯度与测量热容的实验手续^[4]基本相同, 所不同的是需要按样品的熔化焓值预先

估算每次实验应通入的电能量,以便全部样品能在通入 4~8 次电能后全部熔化.实验从熔点以下 2~3K 开始,通入并测量电能后再准确测量熔化平衡温度.平衡温度的确定是以量热容器的温度变率为零或很小(一般为 0.0001K 以下)为准,再测定熔化平衡温度后再次通入电能并测定新的熔化平衡温度.这样,连续通入 4~8 次电能直至样品全部或绝大部分熔化为止.

3 结果和讨论

2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇和 2-胺基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的纯度测定结果分别列于表 1 和表 2.

表 1 和表 2 中各符号的物理意义均与本文前述相同,这里不再赘述.根据表 1 和表 2 中所列数据,画出 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇和 2-胺基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的 $T-(I/F)$ 关系图.除极个别实验点外所得两个图的直线性很好,说明样品中未显著地形成固体溶液.将这些图中的直线外推至 $I/F=0$ 处得到 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇和 2-胺基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的纯物质的熔点 T_1^* 分别为 333.40K 和 443.56K.再从这些直线的斜率以及 $R, \Delta H_m$ 等数据可计算出这些样品中的杂质含量,进而计算出其纯度.

在已作过的一系列有机物质的纯度测定中,其 $T-(I/F)$ 图大多显示很好的直线性,

表 1 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的纯度测定结果

NO	F	I/F	T
1	0.2954	3.3851	332.077
2	0.4038	2.4763	332.466
3	0.5163	1.9370	332.683
4	0.6297	1.5881	332.860
5	0.8592	1.1639	332.920
6	0.9737	1.0270	332.975

$T_1^* = 333.40K$
纯度 = 99.12mol%

表 2 2-胺基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的纯度测定结果

No	F	I/F	T
1	0.0500	20.000	439.42
2	0.1766	5.6620	442.39
3	0.5053	1.9789	443.25
4	0.9477	1.0550	443.84

$T_1^* = 443.56K$
纯度 = 99.97mol%

本文仅以上述两物质为例说明了当 $T-(I/F)$ 图直线性很好,无固体溶液出现时处理数据的方法.当然,也发现过 $T-(I/F)$ 图呈上凹形的情况,这里仅以 2-胺基-2-羟甲基-

1,3-丙二醇的纯度测定结果为例说明在这种情况下处理数据的方法。

2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的纯度测定结果列于表3。由于该样品的 $T-(1/F)$ 图呈上凹形状,表示样品中可能形成固体溶液,所以应用文(2)中的方法由其 $T-(1/F)$ 图读取 $T_{1.00}, T_{0.50}$

表3 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的纯度测定结果

No	F	1/F	T	1/[(k/(1-k))+F]
1	0.1895	5.277	379.40	3.241
2	0.3731	2.680	381.16	1.993
3	0.6478	1.544	382.31	1.288
4	0.9351	1.069	383.40	1.064

$K = 0.1140$
 $T_i^* = 384.08\text{K}$
 纯度 = 99.69mol%

和 $T_{0.25}$ (即 $1/F = 1, 2, 4$ 时所对应的平衡温度值)值分别为 382.80, 381.86 和 380.26K。这样,由

$$k = 2/3 \left(\frac{T_{1.00} - T_{0.50}}{T_{0.50} - T_{0.25}} - \frac{1}{2} \right)$$

可计算得 $k = 0.1140$ 。由 k 值计算所得的 $1/[k/(1-k)+F]$ 值亦列在表3中。

重画 $T-1/[(k/(1-k))+F]$ 图,得一直线,用之可得 $T_i^* = 384.08\text{K}$, $N_2^* = 0.0031\text{mol}\%$ 。这样,该样品的纯度为 99.69%。

4 结束语

本文所用 80~600K 自动绝热量计曾用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为标准物质标定过,说明了该装置可靠的工作性能。为加速样品熔化,样品容器的重新设计不影响量热计的性能。所测 2-乙基-2-羟甲基-1,3-丙二醇和 2-氨基-2-羟甲基-1,3-丙二醇的 $T-(1/F)$ 图均呈直线关系,更进一步证明了该量热计用于纯度分析的可靠性。2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的 $T-(1/F)$ 图呈上凹形主要是由于该样品中形成固体溶液的结果。

参 考 文 献

- 1 Rossini F. D. Chemical Thermodynamics. New York: Wiley, 1950
- 2 Mastrangelo S V R, Dornte R W J. Am. Chem. Soc., 1955, 77:6200
- 3 Pilcher G Anal. Chim. Acta., 1957, 17: 144
- 4 张志英. 中国科学 (B 辑), 1986 (5): 469

Calorimetric Measurement of Purity for Organic Compound

Zhang Zhiying *Yang Menglin*
(Thermochemistry Laboratory)

Abstract

The principle, apparatus and treatment of experimental data in calorimetric measurement of purity were described. An automated adiabatic calorimeter, reliability of which was examined by the measurement of heat capacity of α -Al₂O₃, was used to determine the purities of some of polybasic alcohols. A new type of calorimeter sample cell was constructed to melt rapidly the samples.

Key words: Measurement of methods purity; Calorimeters; Polyalcohols.

(上接第 28 页)

Design of Two Level Attribute Grammar

Fang Dingyi *Gu Yuanxinag*
(Department of Computer Science)

Abstract

A grammar decomposition algorithm is presented and two design models of two level attribute grammar are discussed in this paper, which is the base of the automatic generation of two level attribute evaluator(TAE) and the whole compiler.

Key words: Two level Grammar; Attribute Grammar; Grammar decomposition.