

文章编号:1006-9941(2009)06-0694-05

钴(III)配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$ 晶体结构及激光化学感度

盛涤伦, 马凤娥, 张裕峰, 朱雅红, 陈利魁, 杨 斌

(陕西应用物理化学研究所, 陕西 西安 710061)

摘要:制备了高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP)的单晶,用 X-ray 单晶面探衍射仪测定了其晶体结构。结果表明,晶体属三斜晶系,空间群为 $P-1$ 。晶体学参数为: $a = 0.74229(9) \text{ nm}$, $\alpha = 93.244(2)^\circ$; $b = 1.21273(14) \text{ nm}$, $\beta = 100.074(2)^\circ$; $c = 1.8124(2) \text{ nm}$, $\gamma = 98.033(2)^\circ$ 。晶胞体积 $V = 1.5851(3) \text{ nm}^3$, 晶胞分子数 $Z = 6$, 计算密度 $D_c = 1.952 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-3}$, 线性吸收系数 $\mu = 1.901 \text{ mm}^{-1}$, 单胞中电子数目 $F(000) = 948$ 。该化合物对 635 nm 的激光非常敏感。

关键词:物理化学; 钴(III)配合物; 晶体结构; 激光化学感度

中图分类号:TJ55; O64

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.013

1 引 言

钴氨配位化合物含能材料的研究近年来一直比较活跃。典型代表有:高氯酸·五氨·(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)^[1-2],高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)等^[3]。BNCP的特点是结构中增加了两个功能性的配位体 5-硝基四唑(NT),从而使它的燃烧转爆轰时间、输出能量等作用性能优于 CP。BNCP耐温性能好,适用于热桥丝发火和激光点火,在美国已经应用于燃烧转爆轰雷管,半导体桥雷管,激光起爆器以及多种点火元件中^[4-7]。

笔者已经完成了对 CP 和 BNCP 的研制^[8-9]。目前, BNCP 已经试用于军用雷管和石油民爆产品中。虽然 BNCP 有诸多优点,但 BNCP 需要首先合成原料 5-硝基四唑钠(NaNT),使 BNCP 的合成路线较长,成本较高。

叠氮基也是一种性能良好的配位基团,原料易购。故设计具有如下分子结构的新含能材料,化学名称为高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III)(DACP), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$, 并完成了该化合物的合成及主要基本性能研究^[10]。

经过试验证明: DACP 性能与 BNCP 相当,属安全钝感型起爆药。DACP 可以代替 BNCP 用于军用各种钝感型雷管和工程雷管中。

为了更好地表征 DACP 的结构,充分开发 DACP 的用途,为今后理论和应用研究提供基础数据,本研究

制备了 DACP 的单晶,测定了晶体结构,并研究了它的激光化学感度。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

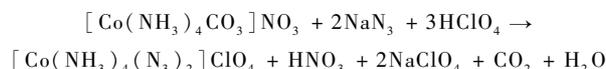
硝酸·四氨·碳酸根合钴(III)(CTCN): 自制; 叠氮化钠 NaN_3 : 工业品,含量 95%; HClO_4 : 分析纯, 70% ~ 72%。

美国 Nicolet 公司 Magna-760 红外光谱仪(4000 ~ 400 cm^{-1}), 日本 VHX-100K 三维视频显微镜; 德国 Bruker smart apex II CCD 型 X-ray 单晶面探仪, U-340 分光光度计, 半导体激光器。

2.2 DACP 单晶制备和分析

采用 CTCN 和 NaN_3 为原料合成 DACP。

合成反应原理为:



采用重结晶方法制备 DACP 的单晶。在 60 ~ 80 $^\circ\text{C}$ 下,将合成得出的 DACP 配制饱和水溶液,过滤,将滤液冷却至室温。放置若干天后得到紫黑色的 DACP 大结晶。从中挑选出适当大小的单个结晶颗粒进行 X-ray 单晶分析。

大结晶 DACP 的结晶外貌如图 1 所示,其红外分析如图 2 所示。

DACP 的结晶外貌为多棱柱体,红外图与直接合成品 DACP 红外图谱一致。主要官能团的特征吸收峰为: $\nu_{(\text{NH}_3)} = 3345 \text{ cm}^{-1}$, 3255 cm^{-1} , $\delta_{(\text{NH}_3)} = 1628 \text{ cm}^{-1}$ 。
 $\nu_{(\text{ClO}_4^-)} = 1087 \text{ cm}^{-1}$, 625 cm^{-1} , $\nu_{(\text{N}_3^-)} = 2024 \text{ cm}^{-1}$, 1288 cm^{-1} 。

收稿日期:2009-03-12; 修回日期:2009-06-07

作者简介:盛涤伦(1956-),男,研究员,硕士,主要从事新型含能材料的研究与应用开发工作。

大结晶 DACP 的化学成分分析值(%)为: Co^{3+} 18.80, NH_3 22.71, ClO_4 31.82; 分子结构计算值: Co^{3+} 18.97, NH_3 21.90, ClO_4 32.02。因而, 制备的大结晶 DACP 的分子结构、质量与合成样品一致。

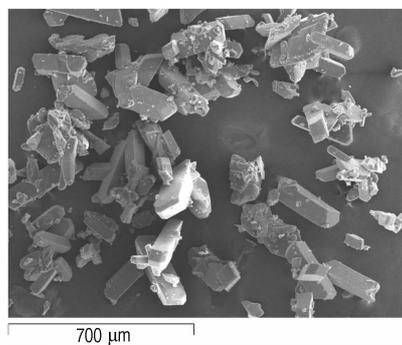


图1 DACP的结晶外貌

Fig. 1 The appearance of DACP crystal

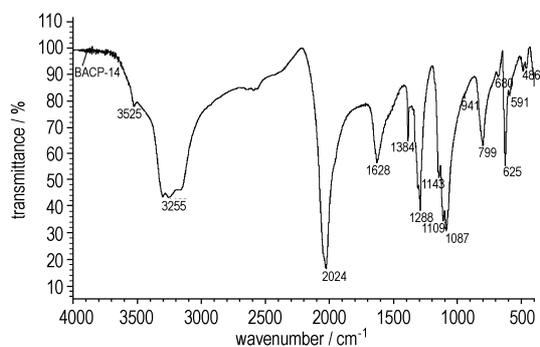


图2 DACP的红外分析

Fig. 2 IR spectrum of DACP crystal

2.3 DACP 晶体结构测定

选取 $0.34 \text{ mm} \times 0.16 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$ 单晶, 置于单晶衍射仪上进行衍射试验。用 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 扫描。衍射实验温度: $296(2) \text{ K}$, 数据收集的 θ 角范围: $1.97^\circ \sim 25.10^\circ$, 衍射指标: $-8 \leq h \leq 8$, $-14 \leq k \leq 12$, $-21 \leq l \leq 20$ 。共收集衍射点 8155 个, 其中独立衍射点 5550 个 [$R(\text{int}) = 0.0124$]。 $\theta = 25.10^\circ$ 的完整度为 98.5%。最大与最小透过率为 0.9076 和 0.5659。精修方法为基于 F^2 的全矩阵最小二乘法。数据/限制/参数的个数 5550/0/446。基于 F^2 的拟合优度 1.041。对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终残差因子 $R_1 = 0.0250$, $wR_2 = 0.0767$; 对所有数据的残差因子 $R_1 = 0.0648$, $wR_2 = 0.0843$ 。消光系数为 0.00075(5)。

3 结果与讨论

3.1 DACP 晶体结构描述

经过德国 Bruker AXS 的 SHELXTL 程序计算, DACP

晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$ 。有关晶体学数据见表 1。DACP 晶体的分子结构如图 3 所示。DACP 的键角与键长、扭转角数据分别见表 2、表 3 和表 4。

3.2 DACP 晶体结构讨论

每个 DACP 晶胞有 6 个分子。3 个分子在空间结构上有差异, 其中一个分子的阴离子 ($-\text{ClO}_4$) 与阳离子 ($-\text{Co}^{3+}$) 的距离相对于其它 2 个分子更远。

表 1 DACP 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for DACP

parameter	results
empirical formula	$\text{H}_{12}\text{ClCoN}_{10}\text{O}_4$
formula weight	310.58
color	black
habit	cubical column
crystal size/mm	$0.34 \times 0.16 \times 0.05$
θ range for data collection/ $^\circ$	1.97 to 25.10
crystal system	triclinic
space group	$P-1$
a/nm	0.74229(9)
$\alpha/^\circ$	93.244(2)
b/nm	1.21273(14)
$\beta/^\circ$	100.074(2)
c/nm	1.8124(2)
$\gamma/^\circ$	98.033(2)
volume/ nm^3	1.5851(3)
Z	6
calculated density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.952
$F(000)$	948
absorption coefficient μ/mm^{-1}	1.901
reflections collected	8155
unique	5550 [$R(\text{int}) = 0.0124$]
final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0250$, $wR_2 = 0.0767$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0648$, $wR_2 = 0.0843$
largest diff. peak and hole/ $\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$	317 and -418

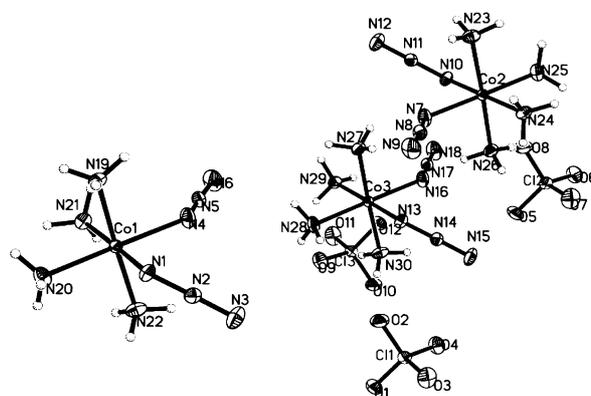


图3 DACP的晶体结构

Fig. 3 Structure of DACP crystal

表2 DACP分子的键角
Table 2 Bond angles for DACP

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(4)—Co(1)—N(20)	176.56(4)	N(7)—Co(2)—N(26)	88.79(5)	N(16)—Co(3)—N(27)	88.28(5)
N(4)—Co(1)—N(1)	88.35(4)	N(7)—Co(2)—N(25)	176.47(4)	N(16)—Co(3)—N(28)	176.64(4)
N(20)—Co(1)—N(1)	88.31(4)	N(26)—Co(2)—N(25)	90.04(5)	N(27)—Co(3)—N(28)	90.70(5)
N(4)—Co(1)—N(22)	90.46(5)	N(7)—Co(2)—N(23)	90.21(5)	N(16)—Co(3)—N(30)	90.48(5)
N(20)—Co(1)—N(22)	90.39(5)	N(26)—Co(2)—N(23)	177.43(4)	N(27)—Co(3)—N(30)	177.41(4)
N(1)—Co(1)—N(22)	90.62(4)	N(25)—Co(2)—N(23)	90.82(5)	N(28)—Co(3)—N(30)	90.42(5)
N(4)—Co(1)—N(19)	88.26(5)	N(7)—Co(2)—N(10)	88.57(4)	N(16)—Co(3)—N(13)	88.53(4)
N(20)—Co(1)—N(19)	90.76(4)	N(26)—Co(2)—N(10)	87.21(4)	N(27)—Co(3)—N(13)	87.31(4)
N(1)—Co(1)—N(19)	87.15(4)	N(25)—Co(2)—N(10)	88.05(4)	N(28)—Co(3)—N(13)	88.23(4)
N(22)—Co(1)—N(19)	177.45(4)	N(23)—Co(2)—N(10)	90.39(4)	N(30)—Co(3)—N(13)	90.39(4)
N(4)—Co(1)—N(21)	93.95(4)	N(7)—Co(2)—N(24)	93.57(4)	N(16)—Co(3)—N(29)	93.42(4)
N(20)—Co(1)—N(21)	89.36(4)	N(26)—Co(2)—N(24)	91.39(4)	N(27)—Co(3)—N(29)	91.40(4)
N(1)—Co(1)—N(21)	177.28(4)	N(25)—Co(2)—N(24)	89.78(4)	N(28)—Co(3)—N(29)	89.80(4)
N(22)—Co(1)—N(21)	90.82(4)	N(23)—Co(2)—N(24)	91.03(4)	N(30)—Co(3)—N(29)	90.94(4)
N(19)—Co(1)—N(21)	91.47(4)	N(10)—Co(2)—N(24)	177.42(4)	N(13)—Co(3)—N(29)	177.63(4)
N(2)—N(1)—Co(1)	118.30(7)	N(8)—N(7)—Co(2)	125.96(9)	N(14)—N(13)—Co(3)	118.90(8)
N(3)—N(2)—N(1)	176.83(11)	N(9)—N(8)—N(7)	174.76(13)	N(15)—N(14)—N(13)	177.41(12)
N(5)—N(4)—Co(1)	125.65(9)	N(11)—N(10)—Co(2)	118.38(8)	N(17)—N(16)—Co(3)	126.28(9)
N(6)—N(5)—N(4)	174.18(13)	N(12)—N(11)—N(10)	177.32(11)	N(18)—N(17)—N(16)	175.14(13)
Co(1)—N(19)—H(19A)	109.50	Co(2)—N(23)—H(23A)	109.50	Co(3)—N(27)—H(27A)	109.50
Co(1)—N(19)—H(19B)	109.50	Co(2)—N(23)—H(23B)	109.50	Co(3)—N(27)—H(27B)	109.50
H(19A)—N(19)—H(19B)	109.50	H(23A)—N(23)—H(23B)	109.50	H(27A)—N(27)—H(27B)	109.50
Co(1)—N(19)—H(19C)	109.50	Co(2)—N(23)—H(23C)	109.50	Co(3)—N(27)—H(27C)	109.50
H(19A)—N(19)—H(19C)	109.50	H(23A)—N(23)—H(23C)	109.50	H(27A)—N(27)—H(27C)	109.50
H(19B)—N(19)—H(19C)	109.50	H(23B)—N(23)—H(23C)	109.50	H(27B)—N(27)—H(27C)	109.50
Co(1)—N(20)—H(20A)	109.50	Co(2)—N(24)—H(24A)	109.50	Co(3)—N(28)—H(28A)	109.50
Co(1)—N(20)—H(20B)	109.50	Co(2)—N(24)—H(24B)	109.50	Co(3)—N(28)—H(28B)	109.50
H(20A)—N(20)—H(20B)	109.50	H(24A)—N(24)—H(24B)	109.50	H(28A)—N(28)—H(28B)	109.50
Co(1)—N(20)—H(20C)	109.50	Co(2)—N(24)—H(24C)	109.50	Co(3)—N(28)—H(28C)	109.50
H(20A)—N(20)—H(20C)	109.50	H(24A)—N(24)—H(24C)	109.50	H(28A)—N(28)—H(28C)	109.50
H(20B)—N(20)—H(20C)	109.50	H(24B)—N(24)—H(24C)	109.50	H(28B)—N(28)—H(28C)	109.50
Co(1)—N(21)—H(21A)	109.50	Co(2)—N(25)—H(25A)	109.50	Co(3)—N(29)—H(29A)	109.50
Co(1)—N(21)—H(21B)	109.50	Co(2)—N(25)—H(25B)	109.50	Co(3)—N(29)—H(29B)	109.50
H(21A)—N(21)—H(21B)	109.50	H(25A)—N(25)—H(25B)	109.50	H(29A)—N(29)—H(29B)	109.50
Co(1)—N(21)—H(21C)	109.50	Co(2)—N(25)—H(25C)	109.50	Co(3)—N(29)—H(29C)	109.50
H(21A)—N(21)—H(21C)	109.50	H(25A)—N(25)—H(25C)	109.50	H(29A)—N(29)—H(29C)	109.50
H(21B)—N(21)—H(21C)	109.50	H(25B)—N(25)—H(25C)	109.50	H(29B)—N(29)—H(29C)	109.50
Co(1)—N(22)—H(22A)	109.50	Co(2)—N(26)—H(26A)	109.50	Co(3)—N(30)—H(30A)	109.50
Co(1)—N(22)—H(22B)	109.50	Co(2)—N(26)—H(26B)	109.50	Co(3)—N(30)—H(30B)	109.50
H(22A)—N(22)—H(22B)	109.50	H(26A)—N(26)—H(26B)	109.50	H(30A)—N(30)—H(30B)	109.50
Co(1)—N(22)—H(22C)	109.50	Co(2)—N(26)—H(26C)	109.50	Co(3)—N(30)—H(30C)	109.50
H(22A)—N(22)—H(22C)	109.50	H(26A)—N(26)—H(26C)	109.50	H(30A)—N(30)—H(30C)	109.50
H(22B)—N(22)—H(22C)	109.50	H(26B)—N(26)—H(26C)	109.50	H(30B)—N(30)—H(30C)	109.50
O(3)—Cl(1)—O(2)	109.99(6)	O(8)—Cl(2)—O(7)	109.33(6)	O(11)—Cl(3)—O(12)	108.92(6)
O(3)—Cl(1)—O(1)	109.07(6)	O(8)—Cl(2)—O(6)	109.50(6)	O(11)—Cl(3)—O(10)	109.74(6)
O(2)—Cl(1)—O(1)	109.36(6)	O(7)—Cl(2)—O(6)	110.03(6)	O(12)—Cl(3)—O(10)	109.97(6)
O(3)—Cl(1)—O(4)	110.15(6)	O(8)—Cl(2)—O(5)	109.86(6)	O(11)—Cl(3)—O(9)	110.02(6)
O(2)—Cl(1)—O(4)	109.66(6)	O(7)—Cl(2)—O(5)	109.51(6)	O(12)—Cl(3)—O(9)	108.60(6)
O(1)—Cl(1)—O(4)	108.59(6)	O(6)—Cl(2)—O(5)	108.60(6)	O(10)—Cl(3)—O(9)	109.57(6)

表 3 DACP 分子的键长

Table 3 Bond lengths for DACP

bond	bond length/nm	bond	bond length/nm	bond	bond length/nm
Co(1)—N(4)	0.19396(11)	Co(2)—N(7)	0.19427(11)	Co(3)—N(16)	0.19420(11)
Co(1)—N(20)	0.19546(10)	Co(2)—N(26)	0.19487(10)	Co(3)—N(27)	0.19534(10)
Co(1)—N(1)	0.19643(9)	Co(2)—N(25)	0.19539(11)	Co(3)—N(28)	0.19559(11)
Co(1)—N(22)	0.19644(10)	Co(2)—N(23)	0.19555(10)	Co(3)—N(30)	0.19577(11)
Co(1)—N(19)	0.19642(10)	Co(2)—N(10)	0.19645(9)	Co(3)—N(13)	0.19628(9)
Co(1)—N(21)	0.19773(9)	Co(2)—N(24)	0.19699(9)	Co(3)—N(29)	0.19694(9)
N(1)—N(2)	0.11963(14)	N(7)—N(8)	0.11887(13)	N(13)—N(14)	0.12056(15)
N(2)—N(3)	0.11455(15)	N(8)—N(9)	0.11485(14)	N(14)—N(15)	0.11445(16)
N(4)—N(5)	0.11967(12)	N(10)—N(11)	0.12016(14)	N(16)—N(17)	0.11858(13)
N(5)—N(6)	0.11534(14)	N(11)—N(12)	0.11465(15)	N(17)—N(18)	0.11473(15)
N(19)—H(19A)	0.08900	N(23)—H(23A)	0.08900	N(27)—H(27A)	0.08900
N(19)—H(19B)	0.08900	N(23)—H(23B)	0.08900	N(27)—H(27B)	0.08900
N(19)—H(19C)	0.08900	N(23)—H(23C)	0.08900	N(27)—H(27C)	0.08900
N(20)—H(20A)	0.08900	N(24)—H(24A)	0.08900	N(28)—H(28A)	0.08900
N(20)—H(20B)	0.08900	N(24)—H(24B)	0.08900	N(28)—H(28B)	0.08900
N(20)—H(20C)	0.08900	N(24)—H(24C)	0.08900	N(28)—H(28C)	0.08900
N(21)—H(21A)	0.08900	N(25)—H(25A)	0.08900	N(29)—H(29A)	0.08900
N(21)—H(21B)	0.08900	N(25)—H(25B)	0.08900	N(29)—H(29B)	0.08900
N(21)—H(21C)	0.08900	N(25)—H(25C)	0.08900	N(29)—H(29C)	0.0900
N(22)—H(22A)	0.08900	N(26)—H(26A)	0.08900	N(30)—H(30A)	0.08900
N(22)—H(22B)	0.08900	N(26)—H(26B)	0.08900	N(30)—H(30B)	0.08900
N(22)—H(22C)	0.08900	N(26)—H(26C)	0.08900	N(30)—H(30C)	0.08900
Cl(1)—O(3)	0.14316(9)	Cl(2)—O(8)	0.14259(11)	Cl(3)—O(11)	0.14259(10)
Cl(1)—O(2)	0.14344(10)	Cl(2)—O(7)	0.14281(9)	Cl(3)—O(12)	0.14341(10)
Cl(1)—O(1)	0.14402(9)	Cl(2)—O(6)	0.14373(10)	Cl(3)—O(10)	0.14377(11)
Cl(1)—O(4)	0.14425(10)	Cl(2)—O(5)	0.14407(9)	Cl(3)—O(9)	0.14383(10)

表 4 DACP 分子中键的扭转角

Table 4 Torsion angles for DACP

bond	torsion angle /($^{\circ}$)	bond	torsion angle /($^{\circ}$)	bond	torsion angle /($^{\circ}$)
N(4)—Co(1)—N(1)—N(2)	-47.16(9)	N(26)—Co(2)—N(7)—N(8)	98.37(12)	N(16)—Co(3)—N(13)—N(14)	-46.81(10)
N(20)—Co(1)—N(1)—N(2)	133.66(9)	N(25)—Co(2)—N(7)—N(8)	169.10(7)	N(27)—Co(3)—N(13)—N(14)	-135.16(10)
N(22)—Co(1)—N(1)—N(2)	43.28(9)	N(23)—Co(2)—N(7)—N(8)	-84.00(12)	N(28)—Co(3)—N(13)—N(14)	134.06(10)
N(19)—Co(1)—N(1)—N(2)	-135.50(9)	N(10)—Co(2)—N(7)—N(8)	-174.39(12)	N(30)—Co(3)—N(13)—N(14)	43.66(10)
N(21)—Co(1)—N(1)—N(2)	165.10(8)	N(24)—Co(2)—N(7)—N(8)	7.05(12)	N(29)—Co(3)—N(13)—N(14)	167.70(10)
Co(1)—N(1)—N(2)—N(3)	-172.00(2)	Co(2)—N(7)—N(8)—N(9)	-174.90(15)	Co(3)—N(13)—N(14)—N(15)	-165.00(3)
N(20)—Co(1)—N(4)—N(5)	-172.30(7)	N(7)—Co(2)—N(10)—N(11)	47.30(9)	N(27)—Co(3)—N(16)—N(17)	-98.08(12)
N(1)—Co(1)—N(4)—N(5)	173.83(12)	N(26)—Co(2)—N(10)—N(11)	136.16(9)	N(28)—Co(3)—N(16)—N(17)	-170.40(8)
N(22)—Co(1)—N(4)—N(5)	83.23(12)	N(25)—Co(2)—N(10)—N(11)	-133.70(9)	N(30)—Co(3)—N(16)—N(17)	84.20(12)
N(19)—Co(1)—N(4)—N(5)	-98.97(11)	N(23)—Co(2)—N(10)—N(11)	-42.90(9)	N(13)—Co(3)—N(16)—N(17)	174.57(12)
N(21)—Co(1)—N(4)—N(5)	-7.62(12)	N(24)—Co(2)—N(10)—N(11)	-166.50(9)	N(29)—Co(3)—N(16)—N(17)	-6.78(13)
Co(1)—N(4)—N(5)—N(6)	162.80(13)	Co(2)—N(10)—N(11)—N(12)	-178.00(100)	Co(3)—N(16)—N(17)—N(18)	178.00(100)

由于 $-\text{N}_3$ 的影响使得以钴为中心的八面体结构不对称,产生 $2^{\circ} \sim 4^{\circ}$ 的变形。将 $-\text{N}_3$ 上两个实测的 $\text{N}-\text{N}$ 键长 $[\text{N}(1)-\text{N}(2): 0.11963(14) \text{ nm}; \text{N}(2)-\text{N}(3): 0.11455(15) \text{ nm}]$ 与标准键长($\text{N}=\text{N}: 0.125 \text{ nm}; \text{N}\equiv\text{N}: 0.110 \text{ nm}$)对比可知: $-\text{N}_3$ 上的键合性能处于双键与三键之间, $\text{N}(1)-\text{N}(2)$ 更具有双键性能, $\text{N}(2)-\text{N}(3)$ 更具有三键性能。并且,每个分子中的2个 $-\text{N}_3$ 与 Co 键合后,键角的弯曲程度不同,例如: $\text{N}(2)-\text{N}(1)-\text{Co}(1): 118.30(7)^{\circ}$, $\text{N}(3)-\text{N}(2)-\text{N}(1):$

$176.83(11)^{\circ}$; 而 $\text{N}(5)-\text{N}(4)-\text{Co}(1): 125.65(9)^{\circ}$, $\text{N}(6)-\text{N}(5)-\text{N}(4): 174.18(13)^{\circ}$ 。

所有 $\text{N}-\text{H}$ 键长相等(0.08900 nm),并且所有以 $-\text{NH}_3$ 中的 N 为顶点与相邻两个原子构成的空间角度相等(109.5°),所以 $\text{Co}-\text{NH}_3$ 形成了对称性四面体。所有 $-\text{ClO}_4$ 中的 $\text{Cl}-\text{O}$ 键长不相等, $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ 的键角也不相等,所以 $-\text{ClO}_4$ 是非对称四面体结构。

钴原子与4个氨、2个叠氮基中的6个氮原子连接的键长均较长,达到 $0.19396 \sim 0.19773 \text{ nm}$,键合较

弱。因此,DACP的分解反应是先解离放出氨、叠氮,然后再与高氯酸根进行小分子的氧化还原反应。

3.3 DACP激光化学感度

利用U-340分光光度计,60 mm直径球形积分仪,对比测定了BNCP、DACP的光吸收性能。

BNCP的主要吸收峰为:可见455.4 nm,近红外2054.6 nm,2162.1 nm和2432.4 nm

DACP的主要吸收峰为:紫外有宽吸收,可见527.8 nm,642.0 nm处有宽吸收,近红外1556.9 nm,1865.6 nm,2036.9 nm,2164.4 nm和2467.0 nm。

由于DACP在可见光527.8 nm,642.0 nm有连续吸收,而BNCP仅在455.4 nm有单峰吸收。因此,在可见光的单色激光范围内,用635 nm波长的激光器作用于DACP,更容易引起DACP发生外层电子跃迁而发生激发分解反应,也就是说DACP的激光感度比BNCP高。DACP与BNCP激光化学感度对比见表5。

通过对比,DACP对635 nm波长的单色激光的化学反应敏感程度要比BNCP高一个数量级。因而,DACP可以作为激光特征敏感化合物优良样品之一应用于激光点火与起爆装置。

表5 激光化学感度的验证试验结果(激光器:635 nm)

Table 5 The laser sensitivities of DACP and BNCP with a wavelength of 635 nm

sample name	50% firing energy density /J · cm ⁻²	99% firing energy density /J · cm ⁻²	0.01% firing energy density /J · cm ⁻²	SD /J · cm ⁻²
DACP	1.45	2.118	0.793	0.220
BNCP	10.66	12.120	9.820	0.650

参考文献:

- [1] 盛涤伦,于天义,许碧英,等.安全钝感药剂—高氯酸五氮[2-(5-氰基四唑)]合钴(Ⅲ)[J].火工品,1989,4:4-8.
SHENG Di-lun, YU Tian-yi, XU Bi-ying, et al. The safety insensitiv-

ity initiating explosive — 2-(5-cyanotetrazolato) pentaammiuecobalt (Ⅲ)[J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 1989, (4): 4-8.

- [2] Lieberman M L, Fronabarger J W. Status of development of 2-(5-cyanotetrazolato) pentaamine cobalt(Ⅲ) perchlorate for DDT devices[R]. SAND 80-0204G, 1980 (CONF-800713-10).
- [3] Fronabarger J, Schuman A, Chapman R D, et al. Chemistry and development of BNCP, A novel DDT explosive[C] // International Symposium Energetic Materials Technology, March 21-24, 1994, Florida, USA.
- [4] Fronabarger J W, Sanborn W B, Massis T. Recent activities in the development of the explosive—BNCP[C] // Twenty-second International Pyrotechnics Seminar, Fort Collins Colorado, 15-19 July, 1996.
- [5] Fyfe D W, Fronabarger J W, Bickes R W. BNCP prototype detonator studies using a semiconductor bridge initiator[C] // Proceedings Twentieth International Pyrotechnics Seminar, 25-29 July 1994, Colorado, USA. 341-344.
- [6] Marx K D, Ingersoll D, Bickes R W. Electrical modeling of semiconductor bridge (SCB) CP detonators with electrochemical capacitor firing sets[C] // 24 th International Pyrotechnics Seminar Monterey, California, 27-31 July, 1998.
- [7] Ewick D W, Bateas G, Riley S P, et al. Laser-ignitable ignition composition and initiator devices and assemblies comprising the same. WO99/00343, PCT/US98/12583[P].
- [8] 盛涤伦,刘晓慧,于天义,等.高氯酸五氮·[2-(5-氰基四唑酸根)]合钴(Ⅲ)的制备[J].火工品,1991(4):1-6.
SHENG Di-lun, LIU Xiao-hui, YU Tian-yi, et al. The preparation of 2-(5-cyanotetrazolato) pentaammiuecobalt (Ⅲ)[J]. *Initiator & Pyrotechnics*, 1991(4): 1-6.
- [9] 盛涤伦,马凤娥,孙飞龙,等. BNCP起爆药的合成及其主要性能[J].含能材料,2000,8(3):100-103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [10] 盛涤伦,马凤娥.新型起爆药DACP的合成及其主要性能[J].含能材料,2006,14(3):161-164.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 161-164.

Crystal Structure and Laser Sensitivity of Cobalt(Ⅲ) Complex [Co(NH₃)₄(N₃)₂]ClO₄

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

(Shaanxi Applied Physics and Chemistry Research Institute, Xi'an 710061, China)

Abstract: The single crystal of tetraamminediazido cobalt (Ⅲ) perchlorate (DACP) was prepared, and its crystal structure was determined by a X-ray single crystal diffractometer. The results show that the crystal is triclinic belonging to space group of *P*-1 with crystal parameters of the unit cell dimensions: $a = 0.74229(9)$ nm, $\alpha = 93.244(2)^\circ$, $b = 1.21273(14)$ nm, $\beta = 100.074(2)^\circ$, $c = 1.8124(2)$ nm, $\gamma = 98.033(2)^\circ$, volume $V = 1.5851(3)$ nm³, $Z = 6$, calculated density $D_c = 1.952$ mg · mm⁻³, absorption coefficient $\mu = 1.901$ mm⁻¹, $F(000) = 948$. The compound is very sensitive to laser with a wavelength of 635 nm.

Key words: physical chemistry; cobalt(Ⅲ) complex; crystal structure; laser sensitivity