

UNTERSUCHUNG DER FERROMAGNETISCHEN PRODUKTE
DER EXPLOSIVEN REAKTIONEN ZWISCHEN
AMMONIUMEISENCYANID UND KUPFERNITRAT

W. WOLSKI und J. SKRZYPCZAK

Institut für Magnetochemie der Adam Mickiewicz Universität, Poznan, Polen

(Eingegangen am 18. Januar 1972)

The wet mixtures of ammonium hexacyanoferrate, $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, and cupric nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, react explosively when heated at 220°C . Among the solid products studied by chemical analysis, magnetic measurements and X-ray diffraction there are magnetite (Fe_3O_4), iron nitride (Fe_4N), gamma iron oxide ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cuprous oxide (Cu_2O), alpha iron oxide ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), cupric oxide (CuO), cuprous ferrite and metallic copper. Furthermore cupric hexacyanoferrate ($\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) and ferric ferrocyanide ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) have been found in weakly ferromagnetic products. The presence of these phases and their quantitative contribution depend upon the proportion of the initial salts and air supply.

Explosive Eigenschaften von Gemischen der Eisencyanide mit Salzen einiger Metalle sind erst seit kurzer Zeit bekannt. Den ersten Literaturhinweis gibt ein österreichisches Patent aus dem Jahre 1953 [1], in dem von explosiven Stoffen, bestehend aus Gemischen einiger Cyanide (auch in Komplexform) mit Natrium- und Kaliumnitrit, die Rede ist. Erst im Jahre 1959 wurde eine Reihe explosiver Reaktionen von Ferri- und Ferrocyaniden des Kaliums sowie der Ammoniumferrocyanide mit Nitraten vieler zweiwertiger Metalle [2, 3] entdeckt und näher untersucht. In den Produkten solcher Reaktionen, die zwischen 180 bis 225° verliefen, sind u.a. ferromagnetische Phasen gefunden worden. In den folgenden Jahren wurden hauptsächlich in den USA weitere Patente veröffentlicht. Sie berichteten über Vielstoffgemische u.a. aus Eisencyaniden und gewissen Oxyden, die als Katalysatoren für Raketentreibstoffe oder als Sprengstoffe Verwendung finden [4–7].

Die vorliegende Arbeit, als Fortsetzung der im Jahre 1959 begonnenen Forschung, bezweckt eine nähere Kenntnis der explosiven Eigenschaften von Gemischen des Ammoniumferrocyanids mit Kupfernitrat. Die explosiven Versuchsreaktionen wurden an mit destilliertem Wasser befeuchteten Gemischen durchgeführt. Dadurch entstand – infolge Hydrolyse und nach dem Abdampfen des Wassers – ein Vierkomponentensystem, in dem Kupfercyanid und Ammoniumnitrat angereichert wurden.

Experimentelles

Die thermische Zersetzung wurde bei 220° in elektronischen Trockenkammern ausgeführt. 5 g betragende Einwaagen von Gemischen der betreffenden Salze wurden in Porzellanschalen untergebracht. Die Proben, die einen großen Bereich der Molverhältnisse beider Salze umfaßten, wurden mit je 2.5 ml dest. Wasser versetzt. Es wurden Reagenzien von hoher Reinheit verwendet.

Die explosiven Eigenschaften der Gemische wurden bei freiem, begrenztem (die Abdampfschalen mit Glasglocke bedeckt) und kontrolliertem Luftzutritt (die Luft in die mit Glasglocke überdeckte Abdampfschale, durch Glasröhrchen zugeführt) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 40, 20 und 5 l/h geprüft. Jeder Versuch wurde dreimal wiederholt. In den festen Zersetzungsprodukten aller untersuchten Gemische wurde die spezifische Magnetisierung bestimmt, ferner wurden die thermomagnetischen Kurven und die Beugungsdiagramme aufgenommen. Sie wurden auch der chemischen Analyse unterworfen.

Die Bestimmung der spezifischen Magnetisierung wurde bei Zimmertemperatur auf einer automatischen Waage für ferromagnetische Stoffe (Eigenkonstruktion des Instituts für Magnetochemie der Adam Mickiewicz Universität) durchgeführt. Die thermomagnetischen Messungen wurden auf derselben, zusätzlich mit einem elektrischen Ofen und einem Registriergerät zweier Variablen ausgestatteten Waage ausgeführt. Die Ofentemperatur änderte sich bei der Messung automatisch mit einer Geschwindigkeit von 10°/min. Zur Ermittlung der Beugungsbilder der einzelnen Präparate wurde ein TUR-M-61-Gerät verwendet (Co_{K α} -Strahlung mit Eisenfilter).

Der Gesamt-Kupfer- und Eisengehalt wurde nach Lösen der Proben in Königswasser bestimmt; das Eisen wurde als Sulfosalicylat, das Kupfer mit Natriumdiäthylthiokarbamat kolorimetrisch bestimmt. Das Eisen wurde im zweiten Fall in zitronensaurer Lösung mit Dinatriumversenat maskiert.

Der Gehalt an Fe³⁺ wurde ähnlich bestimmt wie das gesamte Eisen, mit dem Unterschied, daß die Proben in 15%iger Salzsäure in Stickstoffatmosphäre gelöst wurden. In derselben Lösung wurde auch Cu⁺ kolorimetrisch mit Kuproin bestimmt. Es wurde auch der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff auf die übliche Weise bestimmt. Qualitativ suchte man in den wäßrigen Auszügen der einzelnen Proben nach Fe³⁺, Fe²⁺, Fe(CN)₆⁴⁻, Fe(CN)₆³⁻, Cu²⁺, NO₃⁻ und NH₄⁺.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zersetzung aller geprüften Gemische verlief exothermisch, im allgemeinen heftig, mit deutlichem Glühen oder Brennen der Proben. Nur selten trat jedoch explosive Zersetzung mit hörbarem Knall auf. Bei freiem Luftzutritt detonierten Gemische von Ammoniumferrocyanid und Kupfernitrat im Verhältnis von 1 : 7. Bei Luftströmungen von 40, 20 und 5 l/h, wurden Detonationen ausschließlich

bei Gemischen mit einer Molzusammensetzung der Substrate von 1 : 3 und 1 : 4 und bei begrenztem Luftzutritt bei Gemischen von 1 : 2 und 1 : 3 beobachtet. Begrenzter Luftzutritt wirkt also hemmend auf die explosiven Eigenschaften der Gemische, den Zeitpunkt der Detonation beschleunigte und ihre Stärke steigerte er jedoch. Bei freiem Luftzutritt betrug die Zeitspanne vom Beginn der Heizung bis zum Zeitpunkt der Detonation etwa 20–30 min., bei kontrolliertem und begrenztem Luftzutritt nur 8–10 min.

Weitere kupfernitrathaltige Gemische zersetzten sich ebenfalls heftig unter längerem oder kürzerem Zischen.

Die festen Reaktionsprodukte waren meistens dunkelbraun oder schwarzbraun.

Die spezifische Magnetisierung der Präparate war, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, im allgemeinen um so größer je mehr Ammoniumferrocyanid das Ausgangsgemisch enthielt. Die höchsten Werte von Sättigungsmagnetisierung zeigten die Zersetzungsprodukte des reinen Ammoniumeisencyanids. Eine Abweichung von dieser Regelmäßigkeit ist nur bei begrenztem Luftzutritt zu verzeichnen, wo ein verhältnismäßig hohes Magnetisierungsniveau $\left(\sigma_{20^\circ} = 16.1 \frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ die Produkte der explosiven Zersetzung eines $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 - \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Gemisches von 1 : 3 Zusammensetzung besaßen. Dasselbe Gemisch im Verhältnis von 1 : 2 wies dagegen einen auffallend niedrigen Magnetisierungswert von $2.4 \frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}}$ auf.

Tabelle 1

Spezifische Magnetisierung in $\sigma_{20^\circ} \left(\frac{\text{Gs} \cdot \text{cm}^3}{\text{g}} \right)$ der einzelnen Produkte einer thermischen Zerlegung von befeuchteten Gemischen von $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

$(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	frei σ_{20°	Luftströmungsgeschwindigkeit			begrenzt σ_{20°
		40 l/h σ_{20°	20 l/h σ_{20°	5 l/h σ_{20°	
1 : 0	52.0	30.4	25.0	31.6	3.8
2 : 1	25.8	24.8	25.3	—	—
1 : 1	18.8 W	22.1	21.5	23.4	22.9
1 : 2	17.3 W	17.9	20.4	22.1	2.4 W
1 : 3	13.6 W	14.9 W	15.6 W	16.2 W	16.1 W
1 : 4	13.4 W	6.2 W	3.8 W	8.4 W	9.4
1 : 5	4.9 W	2.7	2.5	3.9	5.6
1 : 6	1.5 W	2.1	—	—	—
1 : 7	1.5 W	1.8	—	—	—
1 : 8	1.3	1.6	—	—	—

W = thermische Zerlegung von explosivem Charakter

Bemerkung: Die Tabelle enthält einige leere Stellen, hauptsächlich bei Serien mit geringerem Luftzutritt, da hier nur wenige Gemische explodierten, und erstens diese eingehender Analyse unterzogen wurden.

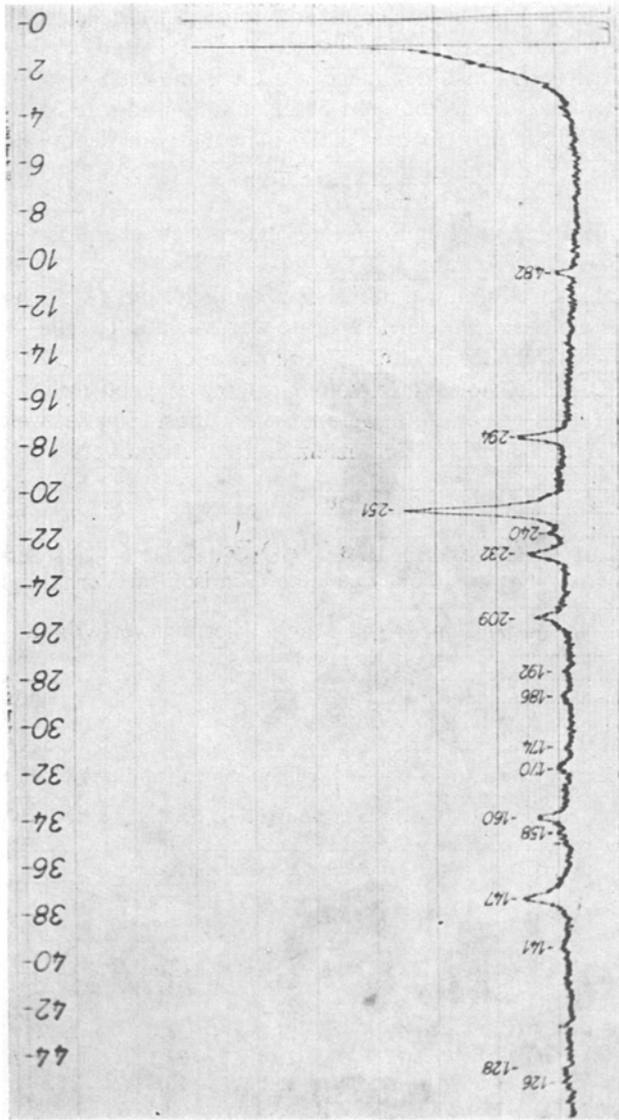


Abb. 1. Beugungsbild der Produkte einer nichtexplosiven Zerlegung des Gemisches $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
 = 2 : 1, bei freiem Luftzutritt

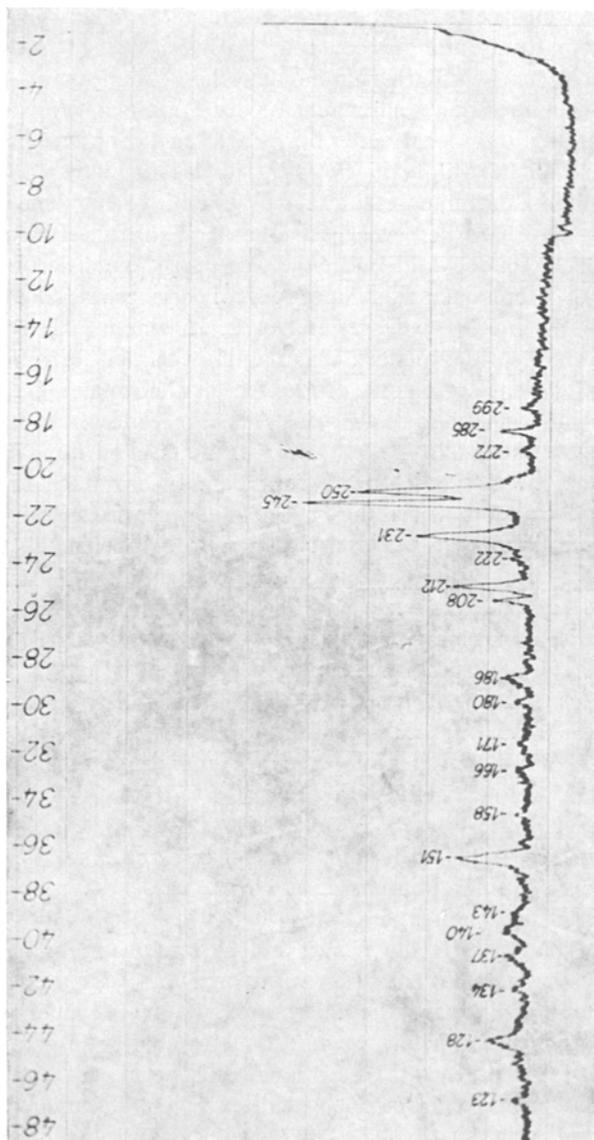


Abb. 2. Beugungsbild der Produkte einer explosiven Zerlegung eines Gemisches der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 6$, bei freiem Luftzutritt

Ebenso niedrig waren die Werte der Reaktionsprodukte bei einer nichtexplosiven Zerlegung von reinem Ammoniumferrocyanid.

Die diffraktometrischen und thermomagnetischen Analysen lieferten die meisten Informationen über den Phasenaufbau der einzelnen Präparate. Sie gestatteten die Feststellung, daß der in jeder der geprüften Proben in größerer oder kleinerer Menge befindliche Magnetit (Fe_3O_4) und das in kleinen Mengen, vor allem in Produkten der Zusammensetzung 2 : 1 bis 1 : 2 vorhandene Eisenitrid (Fe_4N), in erster Linie für den Ferromagnetismus der Proben verantwortlich ist. Die in den Proben anwesende Magnetitmenge war der Magnetisierungssättigung proportional, war also im allgemeinen um so größer je größer der Anteil des Ammoniumferrocyanids im Ausgangsgemisch war. In einem Fall wurde neben Magnetit noch γ -Eisenoxyd identifiziert. Unabhängig von den ferromagnetischen Phasen, wurden unter den Zersetzungsprodukten der einzelnen Gemische fast immer Kupferoxyd (um so mehr, je reicher das Ausgangsgemisch an Kupferrnitrat war), sehr oft α - Fe_2O_3 und auch, insbesondere in Gemischen mit Kupferrnitratüberschuß, Cu_2O und metallisches Kupfer gefunden. In einzelnen Fällen waren außerdem noch manche andere kristalline Phasen zugegen, wie z.B. CuFeO_2 (u. a. im Zerlegungsprodukt eines 1 : 6-Gemisches der Serie bei freiem Luftdurchfluß) sowie – insbesondere bei schwach ferromagnetischen Produkten – Ferrocyanide des Eisens und des Kupfers (das letzte erschien z.B. beim Präparat 1 : 2, unter begrenztem Luftzutritt). In Abb. 1 ist das Diffraktogramm des Produktes der nichtexplosiven Zersetzung eines 2 : 1-Gemisches, unter freiem Luftzutritt zu sehen. Es enthält eine Magnetitphase ($d = 4.82 \text{ \AA}; 2.94 \text{ \AA}; 2.09 \text{ \AA}$) und eine Kupferoxydphase ($d = 2.51 \text{ \AA}; 2.32 \text{ \AA}; 1.86 \text{ \AA}$). Nach explosiver Zersetzung eines Gemisches der Zusammensetzung 1 : 6, fand man dagegen neben der hier nicht vorwiegenden CuO -Phase, eine sehr starke Cu_2O - ($2.45 \text{ \AA}; 2.12 \text{ \AA}; 1.51 \text{ \AA}$) und eine schwächere Kupfer-Phase ($2.08 \text{ \AA}; 1.80 \text{ \AA}; 1.28 \text{ \AA}$) (Abb. 2). Die auf diesem Beugungsdiagramm befindlichen Spitzen von 2.86 und 1.66 \AA , lassen sich keiner der bisher genannten Phasen zuordnen. Sie passen dagegen ausgezeichnet in die Netzebenengruppe des Kupfer(I)-Ferrits (CuFeO_2). Nur die Analyse der thermomagnetischen Kurve löste die Frage, welche ferromagnetische Phase für den Ferromagnetismus dieses Präparates verantwortlich ist. Dies zeigt, wie ausgezeichnet wertvolle Informationen die Thermomagnetometrie über die primäre Zusammensetzung der Probe zu liefern vermag, auch wenn die röntgenographische Methode versagt. Die hier gezeigte thermomagnetische Kurve des Produktes eines 1 : 6-Gemisches zeigt bei etwa 560° deutlich einen Haltepunkt, der dem Curie-Punkt des Magnetits entspricht, womit dessen Anwesenheit im Präparat bewiesen ist. Ein deutlicher Haltepunkt auf dem Rückweg bei 465° deutet auf Anwesenheit von Kupferferrit hin, welches augenscheinlich in der Probe während ihrer Erwärmung bei dieser Messung, aus Magnetit und dem Kupferoxyd entstanden war (Abb. 3).

Ein zweites der hier als Beispiele gezeigten thermomagnetischen Kurven (Abb. 4) bezeugt ebenfalls, wie Identifikationsmängel einer Röntgenanalyse durch thermomagnetische Messungen behoben werden können. Es stellt ein 1 : 2-Präparat der

Serie 5 l/h nach seiner Zerlegung dar. Zwei Haltepunkte beim Temperaturanstieg der thermomagnetischen Kurve, der eine ausgeprägter bei etwa 560° , der zweite schwächer bei $630\text{--}640^{\circ}$, beweisen den Gehalt an zwei ferromagnetischen Phasen u. zw. an Magnetit und an wenig durch Magnetit stabilisiertem $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Ihre Entstehung während des Erwärmens der Probe war in diesem konkreten Fall ganz ausgeschlossen. Eine röntgenographische Unterscheidung dieser beiden

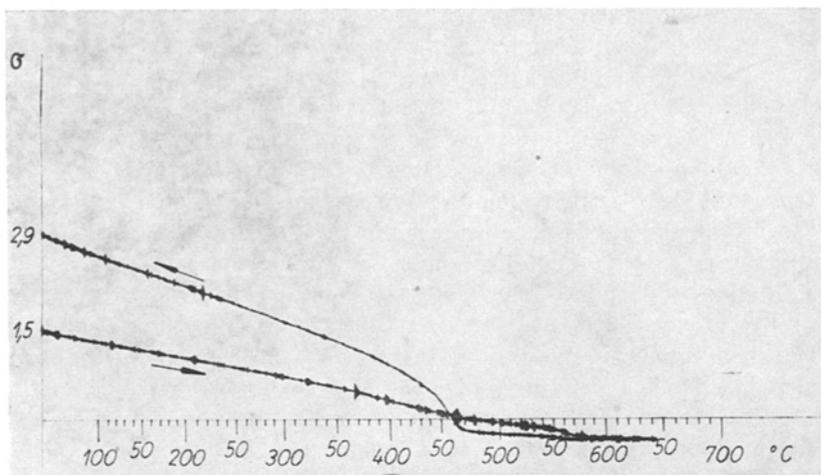


Abb. 3. Thermomagnetische Kurve der Produkte einer explosiven Reaktion des Gemisches $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 6$, bei freiem Luftzutritt

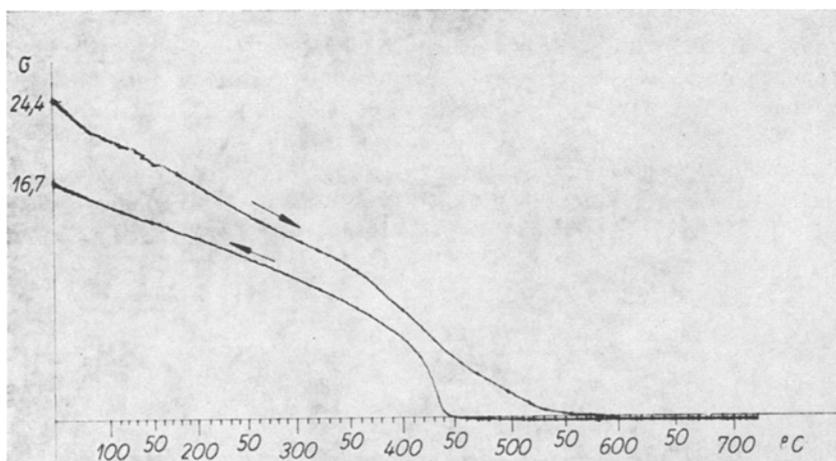


Abb. 4. Thermomagnetische Kurve der Produkte einer nichtexplosiven Zerlegung eines Gemisches der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6 : \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 1 : 2$, beim Luftdurchfluß von 5 l/h

Eisenoxyde war wegen der fast identischen Netzebenenruppen und minimalen Differenzen in den Abmessungen der Elementarzellen praktisch unmöglich. Die klassischen Methoden der quantitativen Analyse könnten in einem solchen Falle auch eindeutige Antwort geben, da aber die Ionen in Lösung nachgewiesen werden, bleibt es unklar, ob diese Ionen bereits vor dem Auflösen im Präparat vorgebildet waren oder nicht.

Die qualitativen Analysen fielen für fast jedes Präparat negativ aus; lediglich im Produkt des Ausgangsgemisches 1 : 2 wurden bei begrenztem Luftzutritt Spuren von NH_4^+ und NO_3^- gefunden. Der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt änderte sich bei den einzelnen Präparaten auf charakteristische Weise: er war besonders hoch in allen Fällen, wo trotz großer Mengen an Ammoniumferrocyanid im Ausgangsgemisch, der Ferromagnetismus des gebildeten Präparates niedrig war. Der größte Gehalt an diesen Elementen (19.6% C und 24.5% N) wurde im Zerlegungsprodukt des reinen Ammoniumferrocyanids bei begrenztem Luftzutritt gefunden. Röntgenographisch wurde in diesem Präparat die Eisencyanidphase nachgewiesen. Weniger (einige Prozente) dieser Elemente enthielten alle Präparate, die durch nichtexplosive Zerlegung erhalten wurden. In den Produkten explosiver Reaktionen wurde noch weniger (unter 1%) Kohlenstoff und Stickstoff gefunden. Der Gehalt an Wasserstoff war in allen Proben gering (unter 1%), er stammt wahrscheinlich aus dem infolge von Hygroskopizität gebundenen Wasser.

Die gesamte Eisen- und Kupfermenge war immer ihrer in das Ausgangsgemisch eingeführten Menge proportional. Ihre Summe war um so größer, je weniger Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff im Präparat gefunden wurde. Das Eisen lag hauptsächlich als Fe^{3+} vor. Nur ausnahmsweise, bei einigen Gemischen mit Kupferüberschuß betrug die Menge des dreiwertigen Eisens weniger als die Hälfte des Gesamteisens (z.B. im Zerlegungsprodukt eines 1 : 5-Gemisches wurde bei freiem Luftzutritt nur 4.5% Fe^{3+} vom 14.5%igen Gesamteisengehalt gefunden). Meistens machte das Fe^{3+} etwa 70–80% des gesamten in der Probe befindlichen Eisens aus. In den Zerlegungsprodukten von an Kupfernitrat reichen Gemischen wurde dagegen besonders viel Kupfer als Cu^+ und Cu^0 gefunden. Diese Tatsache wurde auch röntgenographisch bestätigt, da in solchen Präparaten starke Phasen des Cu_2O und Cu identifiziert werden konnten. Änderungen in den Versuchsumständen verursachten keine Unterschiede im Verhältnis des Cu^+ zum Cu^0 .

Literatur

1. K. EITEL, O. VOGL und H. MICHL, Patent Nr. 176784, Österreich, 1953.
2. W. WOLSKI, Roczniki Chemii, 33 (1959) 231.
3. W. WOLSKI, Roczniki Chemii, 33 (1959) 1237.
4. R. EIZNER und G. STANLEY, Patent Nr. 2.942.961, USA, 1960.
5. F. MORELLO, A. PROELL und J. BOWMAN, Patent Nr. 2.942.962, USA, 1960.
6. J. LINSK, Patent Nr. 2.973.256, USA, 1961.
7. A. PROELL und G. STANLEY, Patent Nr. 2.987.389, USA, 1961.

RÉSUMÉ — Les mélanges humides de $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ chauffés à 220° réagissent en détonant. Parmi les produits d'explosion solides formés, on a identifié par analyses chimique, magnétique et radiocristallographique les composés suivants: magnétite (Fe_3O_4), nitrure de fer (Fe_4N), oxyde de fer- γ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), oxyde de fer- α ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), oxyde cuivrique, oxyde cuivreux et cuivre métallique. Parmi les produits faiblement ferromagnétiques, on a trouvé $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ et $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. La présence et la teneur de ces phases dépendent de la proportion des sels initiaux et de l'arrivée de l'air.

ZUSAMMENFASSUNG — Feuchte Gemische von $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ reagieren explosionsartig beim Erhitzen auf 220° . Unter den festen Reaktionsprodukten konnten durch chemische, magnetische und röntgenographische Prüfung Magnetit (Fe_3O_4), Eisennitrid (Fe_4N), γ und α Eisenoxyd (Fe_2O_3), Kupfer(I)- und Kupfer(II)oxyd und metallisches Kupfer nachgewiesen werden. Die schwach ferromagnetischen Produkte bestanden weiterhin aus $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Das Auftreten und der quantitative Betrag dieser Phasen hängt von dem Verhältnis der Ausgangsstoffe und von der Luftzufuhr ab.

Резюме. — Влажные смеси гексацианферрата аммония $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ взрывчато реагируют при нагревании до температуры 220°C . Среди твердых продуктов реакции, исследованных посредством химического анализа, электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и рентгенографического методов, найдены магнетит (Fe_3O_4), нитрид железа (Fe_4N), гаммаокись железа ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), закись меди (Cu_2O), альфаокись железа ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), окись меди (CuO) и металлическая медь. В слабо ферромагнитных продуктах найдены гексацианферрат меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ферроцианид железа(III) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Наличие этих соединений и их количественное соотношение зависят от пропорции исходной смеси солей и от присутствия воздуха.