

- [3] J. J. VAVRA, C. DEBOER, A. DIETZ, L. J. HANKA & W. SOKOLSKI, Antibiotics Ann. 1959–1960, 230.
- [4] R. R. HERR, T. E. EBLE, M. E. BERGY & H. K. JAHNKE, Antibiotics Ann. 1959–1960, 236; D.P. 1090823 (1960) und F.P. 1434920 (1966) der UPJOHN Co.
- [5] E. R. GARRETT, J. Amer. pharmaceut. Assoc., Sci. Ed. 49, 767 (1960).
- [6] M. BERGMANN & L. ZERVAS, Ber. deutsch. chem. Ges. 64, 975 (1931).
- [7] E. OLIVERI-MANDALÀ, Gazz. chim. ital. 43, I, 514 (1913).
- [8] M. S. NEWMAN & A. KUTNER, J. Amer. chem. Soc. 73, 4199 (1951).
- [9] T. P. JOHNSTON, G. S. McCaleb & J. A. MONTGOMERY, J. med. Chemistry 6, 669 (1963).
- [10] CH. J. MOREL, Helv. 44, 403 (1961).
- [11] Organic Reactions 2, 251 (1944).
- [12] F. FEIGL & C. C. NETO, Analyt. Chemistry 28, 1311 (1956).
- [13] L. GATTERMANN & G. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 244, 34 (1888).
- [14] Organic Reactions 3, 382 (1946).
- [15] O. WESTPHAL & H. HOLZMANN, Chem. Ber. 75, 1274 (1942).

256. Über die Stabilitätsbereiche der Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins in wässriger Lösung

von A. DURTSCHI, W. RAUBER und F. AEBI

Gruppe für Rüstungsdienste des Eidg. Militärdepartementes
Technische Unterabteilung 6, 3602 Thun

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum siebzigsten Geburtstag gewidmet

(15. X. 69)

Zusammenfassung. Das 2,4,6-Trinitroresorcin (= H₂Tric) bildet ausser den bereits bekannten Bleisalzen PbTric·H₂O und Pb₂(OH)₂Tric noch die Verbindungen Pb₅(OH)₆Tric₂ und Pb₁₃O₇(OH)₈Tric₂. Diese Niederschläge wurden aus Pb(ClO₄)₂-Lösungen durch Zugabe von NaOH und Trinitroresorcin erzeugt. Die überstehenden Lösungen waren 0,2M an NaClO₄. Nach zehnmonatiger Versuchsdauer wurde in ihnen – log [Pb]_{total}, – log [Tric]_{total} und – log [H⁺] bestimmt. Daraus wurden für die Löslichkeitskonstanten

$$-\log *L_{\text{Pb}_q(\text{OH})_2(q-s)x_s} = -\log [\text{Pb}^{2+}] - s/q \log [\text{Tric}^2]^- + 2(1 - s/q) \log [\text{H}^+]$$

folgende Werte bestimmt:

| Bodenkörper | – log *L | Bodenkörper | – log *L |
|---|--------------|---|---------------|
| PbTric·H ₂ O | 5,35 ± 0,06 | Pb ₅ (OH) ₆ Tric ₂ | –1,26 ± 0,16 |
| Pb ₂ (OH) ₂ Tric | –0,40 ± 0,25 | Pb ₁₃ O ₇ (OH) ₈ Tric ₂ | –7,96 ± 0,19 |
| Pb ₅ (OH) ₆ Tric ₂ | –2,36 | PbO·Pb(OH) ₂ | –12,33 ± 0,09 |

Die Werte der linken Spalte sind nur im Bereich – log [H⁺] < 8,5, die der rechten nur im Bereich – log [H⁺] > 11,0 gültig.

Aus diesen Daten wurde das Prädominanzdiagramm mit den Achsen – log [H⁺], – log [Pb]_{total} und – log [Tric]_{total} gezeichnet. Das Diagramm wird bei höheren pH-Werten durch das PbO·Pb(OH)₂ abgeschlossen.

1. Einleitung. – Vom 2,4,6-Trinitroresorcin (= H₂Tric) sind ein sogenanntes «normales» Bleisalz PbTric·H₂O und ein «basisches» Bleisalz Pb₂(OH)₂Tric bekannt. Beide Salze detonieren auf Schlag. Wegen dieser Eigenschaft werden sie als Initialsprengstoffe verwendet.

Die Bereiche, in denen diese Verbindungen im Kontakt mit der überstehenden Lösung beständig sind, hängen von der Konzentration der Wasserstoff-, Blei- und Trinitroresorcin-Ionen in der Lösung ab. Um diese Salze rein darstellen zu können, ist es notwendig, ihre Stabilitätsbereiche zu kennen. Darüber sind in der Literatur keine genügend genauen Angaben zu finden. Die an sich sehr nützlichen Vorschriften von ZINGARO [1] für die Herstellung des normalen und des basischen Salzes und von WALLBAUM [2] für die Darstellung des $\text{PbTric} \cdot \text{H}_2\text{O}$ geben über die Ausdehnung der Existenzbereiche keine Auskunft, ebenso die Untersuchungen von MILES [3] und von ROSEN [4].

Unsere eigenen Bemühungen richteten sich darauf, über diese Frage etwas gründlichere Kenntnisse zu erhalten. Die bis heute erzielten Ergebnisse geben über die Stabilitätsbereiche der im System $\text{Pb}^{2+}/\text{Tric}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ vorkommenden Bodenkörper bereits einen guten Überblick.

2. Experimentelles. – 2.1. *Versuchsmethodik.* Zur Konstanzhaltung der Ionenstärke wurden die Versuche in Lösungen durchgeführt, die 0,2 M an NaClO_4 waren.

Je 25 ml einer 0,2 M Lösung von $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ wurden in 250-ml-Messkolben nach dem Verdünnen mit etwa 120 ml 0,2 M NaClO_4 -Lösung mit 0,25 M NaOH in Mengen zwischen 2,5 und 29 mMol versetzt. Dann wurden 25 ml 0,1 M NaHTric-Lösung zugegeben. Nach dem Auffüllen mit 0,2 M NaClO_4 -Lösung bis zur Marke und gutem Durchmischen wurde der Inhalt der Kolben in Polyäthylenflaschen umgeschüttet. Diese Flaschen wurden 43 Wochen bei 20° bis 25° gelagert, wobei die Niederschläge alle zwei Wochen aufgewirbelt wurden. Nach 20 Wochen und am Ende der Versuche wurden die Bodenkörper röntgenographisch untersucht. Gleichzeitig wurden in den überstehenden Lösungen nach den im folgenden Abschnitt beschriebenen Methoden die Gehalte an Blei und an Trinitroresorcin und die H-Ionenkonzentrationen bestimmt.

0,2 M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung: 33,12 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. (MERCK) wurden in einer Platinschale vorsichtig mit 30 g 70-proz. HClO_4 abgeraucht. Der Rückstand wurde mit 0,2 M NaClO_4 -Lösung zu 500 ml gelöst.

0,1 M NaHTric-Lösung: 12,26 g zuvor dreimal aus Alkohol umkristallisiertes 2,4,6-Trinitroresorcin puriss. (FLUKA) wurden in 50 ml 1 M NaOH gelöst. Diese Lösung wurde mit 0,2 M NaClO_4 -Lösung auf 500 ml verdünnt.

2.2. *Analytische Methoden.* – 2.2.1. *Bestimmung des pH:* Dazu wurden eine kombinierte Glaselektrode (METROHM, Typ UX) und ein Röhrenvoltmeter (METROHM, Typ E 322) verwendet. Die Elektrode wurde mit Bezugslösungen geeicht, die nach den Vorschriften des National Bureau of Standards hergestellt worden waren.

2.2.2. *Bestimmung des 2,4,6-Trinitroresorcins:* Diese Methode wurde sowohl zur Analyse von Salzen wie auch zur Untersuchung von Lösungen angewandt.

Salze: Die abgewogene Menge Salz, die etwa 50 mg H_2Tric entsprach, wurde in einem 250-ml-Messkolben in 50 ml Komplexonpuffer (s. unten) gelöst. Dann wurde mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung wurden nochmals auf 250 ml verdünnt. Die Extinktion dieser Lösung wurde in einer 1-cm-Quarzküvette im Vergleich zu einer Blindlösung mit Zusatz von Komplexonpuffer bei 330, 340, 410, 420, 430 und 440 nm gemessen. Zur Berechnung der molaren Konzentration wurden die gemessenen Extinktionen durch die molaren Extinktionskoeffizienten dividiert. Aus dem arithmetischen Mittel dieser sechs Messungen wurde die prozentuale Zusammensetzung der Probe berechnet. Die molaren Extinktionskoeffizienten wurden durch Messung der Extinktionen einer in gleicher Weise zubereiteten Lösung von Trinitroresorcin bestimmt.

Lösungen: Es wurde ähnlich wie für Salze vorgegangen, unter Anpassung der Ausgangsvolumina und der Schichtdicken an die jeweiligen Verhältnisse.

Komplexonpuffer: 7,442 g Komplexon III wurden mit $1/10$ Äquivalent NaOH versetzt und nach dem Lösen auf 1000 ml aufgefüllt.

2.2.3. *Bestimmung des Bleis:* Für Salze wurde eine komplexometrische, für Lösungen eine kolorimetrische Methode angewandt.

Die eingewogene Menge *Salz*, die etwa 80 mg Blei enthielt, wurde unter leichtem Erwärmen in 10 ml 0,1M Salpetersäure gelöst. Die mit etwa 100 ml Wasser verdünnte Lösung wurde auf 40° erwärmt und nach der Zugabe von 10 ml 20-proz. Urotropinlösung und drei Tropfen einer 0,2-proz. Lösung von Pyridin-(2-azo)-4-resorcin in Wasser mit 0,02M Komplexon bis zum Umschlag von Rotorange nach Gelborange titriert.

Bei der Konzentrationsbestimmung in *Lösungen* wurden diese mit Wasser auf etwa 10⁻⁴ bis 10⁻⁵ Mol Pb/l verdünnt. Von diesen Verdünnungen wurde jeweilen ein aliquoter Teil (5 bis 20 ml) in einen Scheidetrichter abpipettiert, wenn nötig auf 20 ml verdünnt und nach Zugabe von zwei Tropfen Methylorange-Indikator mit Pufferlösung (s. unten) auf den Umschlag nach Gelb titriert. Nach der Zugabe von 30 ml Pufferlösung und 5 ml Dithizonlösung (s. unten) wurde mit 50 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde in einen ERLENMEYER-Kolben mit Schliffstopfen abgelassen. Nach dem Trocknen mit Na₂SO₄ wurde die Extinktion der Lösung bei 520 nm gemessen. Die Blindlösung enthielt mit Ausnahme der zu untersuchenden Lösung alle Reagenzien. Die Eichung wurde mit einer Lösung von Pb(NO₃)₂ *p.a.* bekannter Konzentration vorgenommen.

Pufferlösung: 335 ml NH₃ konzentriert wurden nacheinander mit 170 ml Wasser, 100 ml 1-proz. Na₂SO₄-Lösung und 20 ml 10-proz. KCN-Lösung vermischt.

Dithizonlösung: 0,1 g Dithizon wurden in 200 ml CHCl₃ gelöst. Über die weiteren Vorbereitungen der Lösung siehe bei [5].

2.2.4. *Bestimmung des OH-Gehaltes*: 400 bis 500 mg Salz wurden in 10 ml einer 0,2M Lösung von vierfach neutralisiertem Komplexon III (s. unten) gelöst. Nach dem Verdünnen mit 50 ml

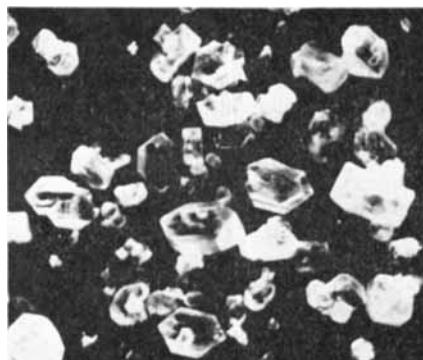


Fig. 1 a

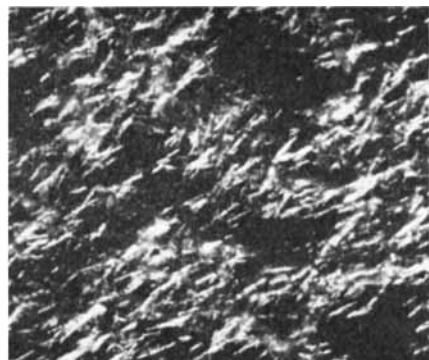


Fig. 1 b

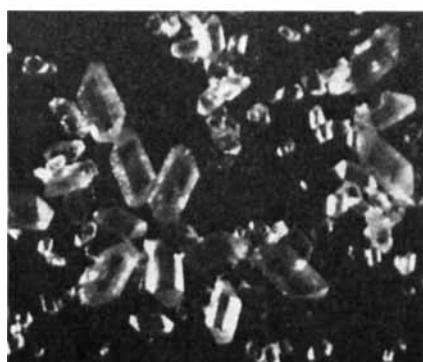


Fig. 1 c

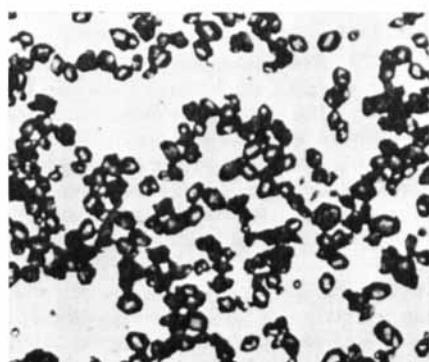


Fig. 1 d

Fig. 1. *Mikrophotographien der Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins*

a) PbTric · H₂O (50×); b) Pb₂(OH)₂Tric (100×); c) Pb₅(OH)₆Tric₂ (100×); d) Pb₁₃O₇(OH)₈Tric₂ (180×)

Wasser wurde potentiometrisch mit 0,1M Salpetersäure auf den vierten Umschlagspunkt der Äthyldiamintetraessigsäure, der bei pH ~ 11 liegt, titriert.

Neutralisierte Komplexonlösung: 74,42 g Komplexon III wurden in 100,0 ml 1M NaOH gelöst und mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

3. Die stabilen festen Phasen des Systems $\text{Pb}^{2+}/\text{Tric}^{2-}/\text{H}_2\text{O}$. – 3.1. *Allgemeine Beobachtungen.* Beim Zusammengießen der Lösungen entstanden pulvri ge Niederschläge, die bis zu pH ~ 10 gelb, zwischen 10 und 12,5 rotorange und darüber weiß waren. Aus den gelben Niederschlägen bildeten sich innerhalb einiger Tage bei pH $\sim 4,2$ die rotorangen Kristalle des $\text{PbTric}\cdot\text{H}_2\text{O}$ oder – bei pH-Werten zwischen 4,1 und 7,1 – die zitronengelben, flockigen Niederschläge des $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$. In Lösungen mit einem pH bis etwa 4,3 entstand daneben noch $\text{PbTric}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Die rotorangen, pulvri ge Niederschläge wurden innerhalb der ersten drei Monate unter Farbvertiefung kompakter. Bei einigen dieser Versuche waren stark glänzende Kristallchen zu sehen. Die weißen Niederschläge veränderten sich während der ganzen Versuchsdauer nicht.

Die röntgenographische Untersuchung der roten Niederschläge zeigte, dass je nach den Umständen zwei Verbindungen entstanden waren, die beide unseres Wissens

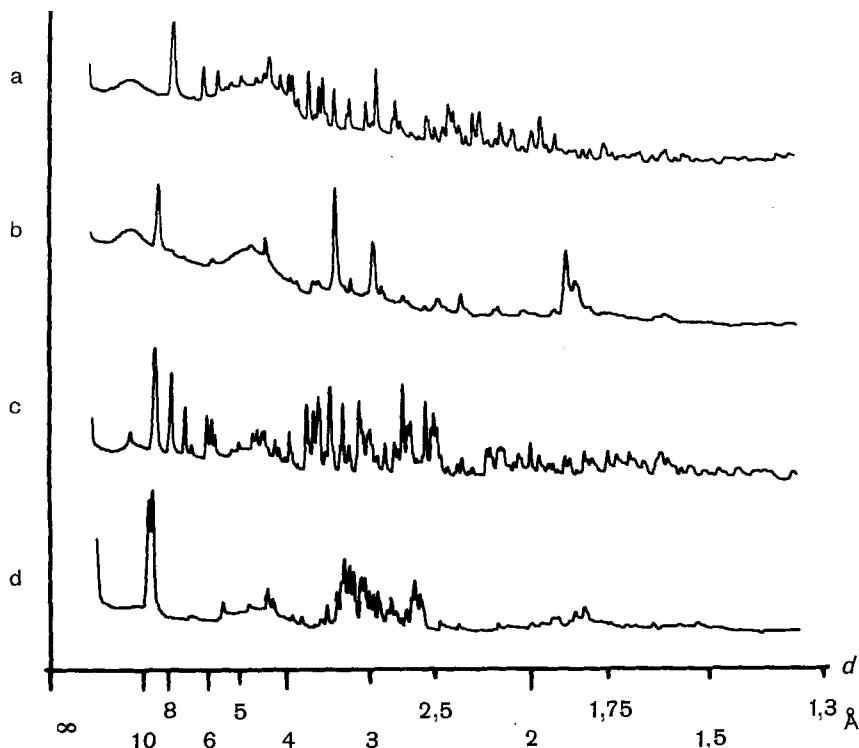


Fig. 2. RÖNTGEN-Diagramme der Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins
a) $\text{PbTric}\cdot\text{H}_2\text{O}$; b) $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$; c) $\text{Pb}_5(\text{OH})_6\text{Tric}_2$; d) $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_8\text{Tric}_2$

Alle Diagramme wurden mittels einer GUINIER-Kamera nach DE WOLFF mit $\text{Cu}-K_{\alpha}$ -Strahlung aufgenommen und mit einem Densitometer (KIPP & ZONEN) photometriert.

noch nicht beschrieben worden sind. Aus den Analysenzahlen berechneten wir die Formeln $Pb_5(OH)_6Tric_2$ und $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2$.

Die weissen Niederschläge wurden als $PbO \cdot Pb(OH)_2$ identifiziert.

Es sind Anhaltspunkte für die Existenz von weiteren Bodenkörpern vorhanden. Nach unseren Erfahrungen sind diese jedoch als metastabil anzusehen.

3.2. Die Verbindungen $Pb_5(OH)_6Tric_2$ und $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2$. Nach Beendigung der Versuche wurde bei allen roten Niederschlägen deren Gehalt an Blei und Trinitroresorcin und bei einigen an OH-Ionen bestimmt. Auch wurden Niederschläge, die bei Wiederholungsversuchen entstanden waren, analytisch untersucht. Die Resultate einiger dieser Untersuchungen sind mit den daraus berechneten Formeln der Verbindungen in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. *Analysen der roten Niederschläge*

| Verbindung | Versuch | % Pb | % OH | % Tric | Pb:OH:Tric |
|--------------------------|---------|-------|---------------------|--------|----------------|
| $Pb_5(OH)_6Tric_2$ | 11 | 63,52 | 6,68 ^{a)} | 29,80 | 2,50:3,20:1,00 |
| | C 14 | 63,57 | 6,33 ^{a)} | 30,02 | 2,48:3,01:1,00 |
| $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2$ | 14 A | 78,72 | 10,82 ^{b)} | 14,15 | – – – |
| | 14 B | 78,37 | 7,04 ^{a)} | 14,59 | 6,18:6,89:1,00 |
| | 15 | 78,30 | 7,58 ^{a)} | 14,12 | 6,45:7,60:1,00 |

^{a)} Differenz zu 100,00%; ^{b)} Analytisch bestimmt.

Den Niederschlägen aus den Versuchen 11 und C 14 kann eindeutig die Formel $Pb_5(OH)_6Tric_2$ zugeschrieben werden. Die theoretische Zusammensetzung dieser Verbindung beträgt 63,80% Pb, 6,28% OH und 29,93% Tric.

Die analytischen Daten für das Präparat 14 A verlangen die Annahme, dass im Kristall O-Ionen eingebaut sind, die beim Auflösen in OH-Ionen übergehen. Auf Grund dieser Annahme wurde berechnet, dass dieses Präparat 3,28% O und 3,85% OH enthält. Aus diesen Zahlen und aus den in der Tabelle aufgeführten Analysendaten wurde die Summenformel $Pb_{6,53}O_{3,52}(OH)_{4,08}Tric_{1,00}$ berechnet. Verdoppelt man die Koeffizienten und rundet auf ganze Zahlen, so erhält man die Formel $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2$. Theoretisch enthält diese Verbindung 78,57% Pb, 3,27% O, 3,97% OH und 14,19% Tric. Auch hier kann die Summenformel angesichts der befriedigenden Übereinstimmung zwischen der theoretischen und der praktisch ermittelten Zusammensetzung als gesichert gelten.

Das Salz $Pb_5(OH)_6Tric_2$ bildet prismaförmige, relativ grosse, orangerote Kristalle (siehe Figur 1c). Die dunkelroten Kristalle des Salzes $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2$ fallen stets bedeutend kleiner an (s. Figur 1d), gleichen aber den Kristallen des $Pb_5(OH)_6Tric_2$. Beide Verbindungen geben sehr linienreiche RÖNTGEN-Diagramme (siehe Figuren 2c und 2d).

Gegenüber reinem Wasser ist das $Pb_5(OH)_6Tric_2$ beständig. Das $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2$ hingegen wandelt sich innerhalb weniger Tage zum Teil in $PbO \cdot Pb(OH)_2$ um. Kombinierte Differentialthermoanalyse-Thermogravimetrie-Messungen zeigten, dass beide Verbindungen bis 200°C stabil sind. Bei etwa 240°C verpuffen sie sehr heftig. Ebenso detonieren beide beim Reiben mit rauen Oberflächen.

3.3. Das $PbO \cdot Pb(OH)_2$. Neben den erwähnten Blei-Trinitroresorcin-Verbindungen kommt bei Bedingungen, unter denen diese Salze nicht mehr beständig sind, als feste Phase das $PbO \cdot Pb(OH)_2$ vor. Bereits HÜTTIG & STEINER [6] fanden, dass im System Pb^{2+}/H_2O einzig diese Verbindung stabil ist. Demgegenüber berichten CLARK & TYLER [7], sowie TODD & PARRY [8] von einer Verbindung $3PbO \cdot 2Pb(OH)_2$. Bei der Berechnung der Summenformeln aus den Resultaten der analytischen Untersuchung von Niederschlägen, die wir aus Bleiperchloratlösungen mit grossem Alkaliüberschuss isoliert hatten, erhielten wir eindeutig die Zusammensetzung $PbO \cdot Pb(OH)_2$. Die RÖNTGEN-Diagramme dieser wie auch der aus den Versuchen mit Trinitroresorcin erhaltenen weissen Niederschlägen sind mit den von CLARK & TYLER, sowie von TODD & PARRY angegebenen Diagrammen für das $3PbO \cdot 2Pb(OH)_2$ identisch. Ebenso decken sie sich mit dem Diagramm eines nach den Angaben von HÜTTIG & STEINER hergestellten Präparates.

4. Die Stabilitätsbereiche der festen Phasen. – 4.1. *Allgemeine Zusammenhänge zwischen Löslichkeitskonstanten und dem Prädominanzdiagramm.* Die Stabilitätsbereiche von Hydroxidsalzen unter sich und von normalem Salz neben Hydroxidsalz können in einem Prädominanzdiagramm mit den Achsen $-\log[H^+]$, $-\log[Me^{z+}]$ und $-\log[X^{z-}]$ oder – wenn die Hydrolysereaktionen des Kations und des Anions berücksichtigt werden – mit den Achsen $-\log[Me]_{\text{total}}$ und $-\log[X]_{\text{total}}$ dargestellt werden [9]. Wenn nur eine einzige feste Phase vorkommt, wird im Diagramm das Gleichgewicht Bodenkörper/Lösung durch eine Fläche dargestellt, deren Lage durch die Löslichkeitskonstante des Bodenkörpers festgelegt wird. Die Koexistenz von zwei festen Phasen mit ihrer Lösung wird durch eine Kurve repräsentiert, die, geometrisch gesehen, die Schnittlinie der angrenzenden Gleichgewichtsflächen ist. Der Verlauf dieser Kurve wird durch zwei Gleichungen festgelegt, die für den allgemeinen Fall wie folgt lauten:

$$-\log[Me^{z+}] = \frac{1}{st - qv} (qv \log^* L_A - st \log^* L_B) - (z+) \log[H^+] \quad (1)$$

$$-\log[X^{z-}] = \frac{q - t}{st - qv} (\log^* L_B - \log^* L_A) + (z-) \log[H^+] \quad (2)$$

Darin ist $A = Me_q^{z+}(OH)_rX_s^{z-}$ und $B = Me_t^{z+}(OH)_uX_v^{z-}$ mit $r = (z+)q - (z-)s$ und $u = (z+)t - (z-)v$. Die Löslichkeitskonstante *L_A (und analog *L_B) wird definiert als:

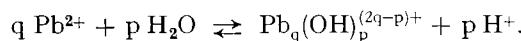
$$-\log^* L_A = -\log[Me^{z+}] - \frac{s}{q} \log[X^{z-}] + \left\{ (z+) - (z-) \frac{s}{q} \right\} \log[H^+] \quad (3)$$

4.2. Einfluss von Hydrolyse- und Komplexbildungsreaktionen im vorliegenden System. Bei den Bleusalzen des Trinitroresorcins ist sowohl die Hydrolyse des Kations wie diejenige des Anions zu berücksichtigen. Analytisch sind stets nur die Gesamtgehalte an Blei ($= [Pb]_{\text{total}}$) und an Trinitroresorcin ($= [\text{Tric}]_{\text{total}}$) erfassbar. Zur Berechnung der Löslichkeitskonstanten muss zuerst auf die Konzentrationen der Pb^{2+} -Ionen und Tric^{2-} -Ionen umgerechnet werden. Anderseits müssen diese Rechnungen bei der Konstruktion des Prädominanzdiagramms mit den Achsen $-\log[Pb]_{\text{total}}$ und $-\log[\text{Tric}]_{\text{total}}$, welches für den Gebrauch praktischer ist als das Diagramm mit den Achsen $-\log[Pb^{2+}]$ und $-\log[\text{Tric}^{2-}]$, wieder rückwärts durchgeführt werden.

Das Pb^{2+} -Ion bildet nach den Untersuchungen von OLIN [10], die sich auf den pH-Bereich bis 8,5 erstreckten, in Perchloratmilieu die Komplexe PbOH^- , $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$, $\text{Pb}_3(\text{OH})_4^{2+}$ und $\text{Pb}_6(\text{OH})_8^{4+}$. Demzufolge ist

$$[\text{Pb}]_{\text{total}} = [\text{Pb}^{2+}] \left(1 + \sum q \beta_{p,q} \frac{[\text{Pb}^{2+}]^{q-1}}{[\text{H}^+]^p} \right). \quad (4)$$

$\beta_{p,q}$ ist die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion



Wenn ausser dem PbOH^+ auch die höheren Komplexe berücksichtigt werden müssen, kann die Gleichung (4) nicht mehr nach $[\text{Pb}^{2+}]$ aufgelöst werden. Deshalb wurde die Umrechnung von $[\text{Pb}]_{\text{total}}$ auf $[\text{Pb}^{2+}]$ und umgekehrt graphisch durchgeführt.

Im Gebiet über $\text{pH} = 11$ entstehen, wie CARELL & OLIN [11] fanden, die Komplexe $\text{Pb}(\text{OH})_2$ und $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$. In diesem Fall ist

$$[\text{Pb}]_{\text{total}} = [\text{Pb}^{2+}] \left(1 + \beta_2 \frac{K_w^2}{[\text{H}^+]^2} + \beta_3 \frac{K_w^3}{[\text{H}^+]^3} \right)$$

für die Hydrolysereaktion $\text{Pb}^{2+} + p \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_p^{(p-2)-}$.

$-\log K_w$ wurde von uns in 0,2M NaClO_4 -Lösung zu 13,66 bestimmt. Im Gebiet zwischen $\text{pH} = 8,5$ und 11,0 konnten, wie die zitierten Autoren berichten, wegen experimenteller Schwierigkeiten die Gleichgewichtskonstanten der Hydrolyse-

Tabelle 2. Ergebnisse der analytischen Untersuchungen mit den daraus berechneten Löslichkeitskonstanten $-\log^* L$

| $-\log [\text{H}^+]$ | $-\log [\text{Pb}]_{\text{total}}$ | $-\log [\text{Tric}]_{\text{total}}$ | Bodenkörper | $-\log^* L$ (Einzelw.) | $-\log^* L \pm s$ (Mittelw.) |
|----------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--|---------------------------|---------------------------------|
| 4,25 | 2,020 | 2,964 | | 5,34 | |
| 4,15 | 2,158 | 2,765 | | 5,30 | 5,35 |
| 4,30 | 2,248 | 2,729 | | 5,41 | $\pm 0,06$ |
| 4,15 | 2,158 | 2,765 | | -0,44 | |
| 4,30 | 2,248 | 2,729 | | -0,42 | |
| 4,27 | 2,288 | 2,664 | | -0,48 | |
| 4,38 | 2,419 | 2,747 | $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ | -0,44 | -0,40 |
| 4,73 | 2,638 | 3,038 | | -0,82 | $\pm 0,25$ |
| 5,78 | 2,275 | 4,117 | | -0,19 | |
| 7,10 | 2,842 | 4,355 | | -0,00 | |
| 8,45 | 5,597 | 2,857 | | -2,36 | -2,36 |
| 11,15*) | 5,414*) | 2,726*) | $\text{Pb}_5(\text{OH})_6\text{Tric}_2$ | -0,98 | -1,26 |
| 11,15 | 5,100 | 2,614 | | -1,54 | $\pm 0,16$ |
| 11,75 | 5,780 | 2,168 | | -8,17 | |
| 11,75 | 4,140 | 2,354 | $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_8\text{Tric}_2$ | -7,78 | -7,96 |
| 12,60*) | 2,952*) | 2,147*) | | -7,93 | $\pm 0,19$ |
| 12,90*) | 2,568*) | 2,006*) | | -12,24 | |
| 12,60 | 2,678 | 2,012 | $\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | -12,41 | -12,33 |
| 12,50 | 2,658 | 2,012 | | -12,35 | $\pm 0,09$ |

Die mit *) bezeichneten Werte wurden nach 140 Tagen, die übrigen nach 300 Tagen gemessen. Wegen der bereits erwähnten Diskrepanz in der Hydrolyse der Pb^{2+} -Ions zwischen $\text{pH} = 8,5$ und 11 sind die Löslichkeitskonstanten je nachdem nur für den oberen oder unteren pH-Bereich gültig.

reaktionen nicht bestimmt werden. Deswegen kann in diesem pH-Gebiet nur der mutmassliche Verlauf des Prädominanzdiagramms gezeichnet werden. Ebenso sind die Löslichkeitskonstanten der Bodenkörper je nachdem für den Bereich von $\text{pH} \leq 8,5$ oder $\geq 11,0$ gültig.

Die Dissoziation des Trinitroresorcins ist in ähnlicher Weise zu berücksichtigen. $[\text{Tric}]_{\text{total}}$ und $[\text{Tric}^{2-}]$ stehen miteinander in folgender Beziehung:

$$[\text{Tric}^{2-}] = \frac{[\text{Tric}]_{\text{total}} K_{s1} K_{s2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_{s1} + K_{s1} K_{s2}}.$$

Die Dissoziationskonstanten des 2,4,6-Trinitroresorcins betragen nach den Messungen von WILLI & MÖRI [12], auf die Ionenstärke $I = 0,200$ interpoliert: $K_{s1} = 7,35 \cdot 10^{-1}$ und $K_{s2} = 4,30 \cdot 10^{-5}$.

Zu beachten wäre im weiteren die Komplexbildung zwischen den Pb^{2+} -Ionen und dem Trinitroresorcin. Versuche, bei denen die Extinktionen gleichkonzentrierter Lösungen von Trinitroresorcin bei paarweisen gleichen pH-Werten einmal mit und einmal ohne den Zusatz von Blei gemessen wurden, zeigten, dass keine Komplexe gebildet werden. Dies wurde erwartet, denn die grosse NO_2 -Gruppe zwischen den beiden OH-Gruppen verhindert die Bildung einer Chelatstruktur.

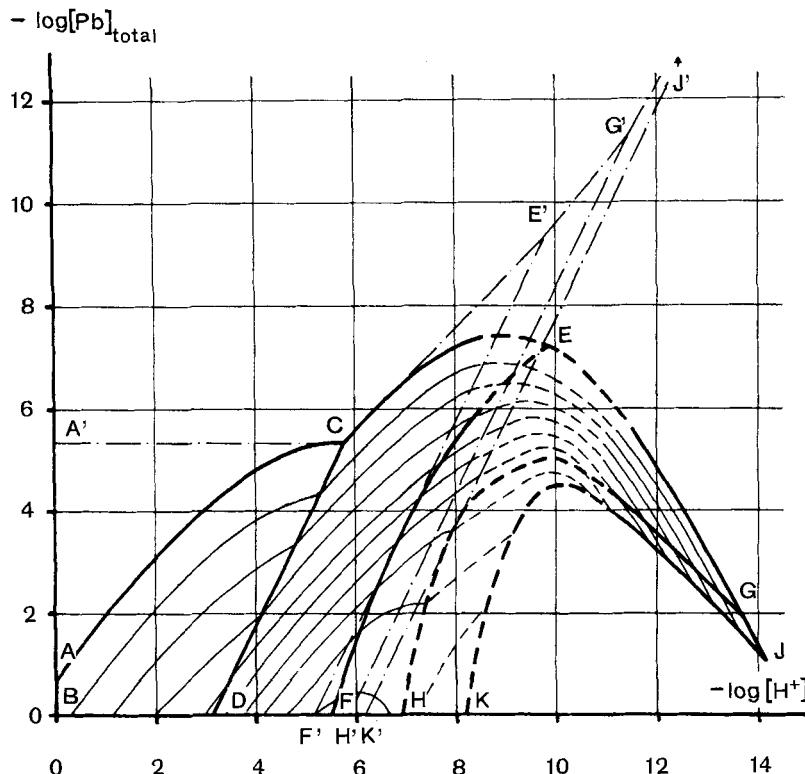


Fig. 3. Prädominanzdiagramm der Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins mit $-\log [\text{Tric}]_{\text{total}}$ als Parameter

Erklärungen siehe Text

4.3. *Experimentell bestimmte Löslichkeitskonstanten.* In Tabelle 2 sind die Resultate der analytischen Untersuchungen und die nach der Definitionsgleichung (3) berechneten Löslichkeitskonstanten (Einzelwerte und arithmetische Mittelwerte mit den Streuungen s) aufgeführt.

4.4. *Das Prädominanzen-Diagramm.* Die Figur 3 zeigt das aus den Daten der Tabelle 2 mit Hilfe der Gleichungen (1) und (2) berechnete Prädominanzen-Diagramm als eine Projektion des dreidimensionalen Gebildes auf die von den Achsen $-\log[H^+]$ und $-\log[Pb]_{\text{total}}$ eingeschlossene Ebene. $-\log[Tric]_{\text{total}}$ erscheint in dieser Darstellung als Parameter, und zwar haben die Kurven einen Abstand von je einer logarithmischen Einheit. Entlang den Kurven AC, CE, CG und GJ ist $-\log[Tric]_{\text{total}} = 0$. Wie bereits erwähnt wurde, kann im pH-Bereich von 8,5 bis 11,0 nur der mutmassliche Verlauf angegeben werden.

Die verschiedenen Gleichgewichte werden im Diagramm durch folgende Teile dargestellt:

| Gleichgewicht | Diagrammteil | Gleichgewicht | Diagrammteil |
|--|------------------------|---|--------------|
| $PbTric \cdot H_2O/\text{Lösung}$ | Fläche ABCD | $PbTric \cdot H_2O/Pb_2(OH)_2Tric/\text{Lösung}$ | Kurve CD |
| $Pb_2(OH)_2Tric/\text{Lösung}$ | Fläche CDEF | $Pb_2(OH)_2Tric/Pb_5(OH)_6Tric_2/\text{Lösung}$ | Kurve EF |
| $Pb_5(OH)_6Tric_2/\text{Lösung}$ | Fläche EFGH | $Pb_5(OH)_6Tric_2/Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2/\text{Lösung}$ | Kurve GH |
| $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2/\text{Lösung}$ | Fläche GHJK | $Pb_{13}O_7(OH)_8Tric_2/PbO \cdot Pb(OH)_2/\text{Lösung}$ | Kurve JK |
| $PbO \cdot Pb(OH)_2/\text{Lösung}$ | Fläche senkrecht zu JK | | |

Im weiteren sind im Diagramm strichpunktiert die Stabilitätsbereiche eingezeichnet, wenn keine Hydrolysereaktionen vorkämen. Die Stabilitätsbereiche der drei Hydroxidsalze werden durch die Hydrolyse des Pb^{2+} -Ions bedeutend erweitert. Besonders ausgeprägt ist dies beim $Pb_5(OH)_6Tric_2$ der Fall. Dies erklärt auch, warum bei später durchgeführten präparativen Versuchen diese Verbindung innerhalb eines grossen pH-Bereiches erhalten wurde.

Die Autoren danken der Direktion der Technischen Abteilung der Gruppe für Rüstungsdienste für die Erlaubnis, diese Arbeit veröffentlichen zu dürfen. Ferner danken sie Herrn lic. phil. nat. H. R. BRÄNDLI (Institut für anorganische Chemie der Universität Bern) für die Durchführung der DTA-TG-Messungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. A. ZINGARO, J. Amer. chem. Soc. **76**, 816 (1954).
- [2] K. WALLBAUM, Z. Schiess- und Sprengstoffw. **34**, 128 (1939).
- [3] F. D. MILES, J. chem. Soc. **1931**, 2532.
- [4] B. ROSEN, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6517 (1955).
- [5] G. IWANTSCHEFF, «Das Dithizon und seine Anwendung in der Mikro- und Spurenanalyse», p. 60, Verlag Chemie, Weinheim, 1958.
- [6] G. F. HÜTTIG & B. STEINER, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 237 (1931).
- [7] G. L. CLARK & W. P. TYLER, J. Amer. chem. Soc. **61**, 58 (1939).
- [8] G. TODD & E. PARRY, Nature **202**, 386 (1964).
- [9] R. GRAUER & W. FEITKNECHT, Corros. Sci. **7**, 629 (1967); A. DURTSCHI, in «Symposium on Chemical Problems Connected with the Stability of Explosives, Stockholm, May 22-23, 1967», pp. 7-20, Research Institute of National Defence, S-104 Stockholm 80, 1968.
- [10] A. OLIN, Acta chem. scand. **14**, 126 (1960).
- [11] BIRGITTA CARELL & A. OLIN, Acta chem. scand. **14**, 1999 (1960).
- [12] A. V. WILLI & P. MÖRI, Helv. **47**, 55 (1963).