

- [20] a) G. V. Garner, O. Meth-Cohn & H. Suschitzky, J. Amer. chem. Soc. 93, 1234 (1971); b) C. H. Bushweller, J. W. O'Neil, M. H. Halford & F. H. Bisset, J. Amer. chem. Soc. 93, 1471 (1971).
 [21] J. M. Lehn & J. Wagner, Chem. Commun. 1970, 414 (1970).
 [22] J. E. Anderson & A. C. Oehlschläger, Chem. Commun. 1968, 284 (1968).
 [23] J. E. B. Randles & J. M. T. Tedder, J. chem. Soc. 73, 1218 (1955).
 [24] M. J. S. Dewar & W. B. Jennings, J. Amer. chem. Soc. 93, 401 (1971).
 [25] L. P. Hagar & F. Lipman, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 47, 1768 (1961).
 [26] H. Gawron, Nature 194, 1270 (1963).

64. Metastabile, basische Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins

von André Durtschi und Walter Rauber

Gruppe für Rüstungsdienste des
 Eidg. Militärdepartements, Technische Abteilung 6, 3602 Thun

(29. XI. 72)

Zusammenfassung. Beim Zusammengiessen einer alkalischen Lösung von 2,4,6-Trinitroresorcin mit einer Bleilösung entstehen zwei metastabile Bodenkörper, und zwar bei pH 5–9 eine neue Modifikation (I) des bereits bekannten $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ (Tric = Anion des 2,4,6-Trinitroresorcins), und bei pH 10–12,5 $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ (II). I wandelt sich in die bekannte stabile Form um, II reagiert bis pH 11 zu $\text{Pb}_5(\text{OH})_6\text{Tric}_2$, darüber zu $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$.

1. Einleitung. – Bei der Untersuchung der Bleisalze des 2,4,6-Trinitroresorcins [1] beobachteten wir, dass beim Zusammengiessen einer Lösung von 2,4,6-Trinitroresorcin in Natronlauge und einer Bleilösung ein gelber bis rotoranger, flockiger Niederschlag entsteht, der innerhalb einiger Tage bis Wochen sich je nach dem pH der Lösung in eines der bereits beschriebenen Salze des 2,4,6-Trinitroresorcins umwandelt.

Nach unseren Erfahrungen handelt es sich bei diesem metastabilen Niederschlag je nach den Fällungsbedingungen entweder um eine zweite Modifikation von $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ (Tric = Anion des 2,4,6-Trinitroresorcins) oder um eine Verbindung von der Formel $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$. Die schon bekannte stabile Form von $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ bezeichnen wir als α -, die metastabile Form als β -Modifikation.

2. Herstellungsvorschriften. – Beide Verbindungen kann man aus Bleinitrat- oder Bleiperchloratlösungen erhalten, wobei man mit Vorteil bei konstantem pH arbeitet und das Reaktionsgemisch zur Beschleunigung der Umsetzung rührt. Wegen der sonst eintretenden Bildung von basischem Bleicarbonat ist nur CO_2 -freies Wasser zu verwenden und das Luft- CO_2 strikte auszuschliessen.

Wir verwendeten: Als *Reaktionsgefäss* ein dickwandiges 300-ml-Becherglas mit plangeschliffenem Rand und einem Deckel mit Durchführungen für den Propellerrührer und die Glaselektrode, einer Zuführung für Salpetersäure von der Motorburette her sowie zu- und Ableitung für Stickstoff.

Als *pH-Stat* ein Titrator Typ TTT 1c der Firma Radiometer mit angekoppelter Motorburette Typ SBU 1a und einer Glaselektrode Metrohm Typ UX.

0,2M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung: 66,2 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. werden zu 1000 ml gelöst.

0,2M $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ -Lösung: 66,2 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. werden in einer Platinschale vorsichtig mit 60 g 70proz. HClO_4 abgeraucht. Den Rückstand löst man zu 1000 ml.

0,1M NaHTric-Lösung: 24,5 g zuvor 3mal aus Äthanol umkristallisiertes 2,4,6-Trinitroresorcin werden in 100 ml 1N NaOH gelöst. Diese Lösung wird mit Wasser auf 1000 ml verdünnt.

Die Motorbürette füllten wir mit 1N HNO₃.

2.1. β -Pb₂(OH)₂Tric. 50 ml der 0,2M Bleilösung werden nach dem Verdünnen mit ca. 150 ml Wasser mit NaOH auf pH ~ 9 gebracht. Der ausgefallene Niederschlag besteht entweder aus Pb(NO₃)₂ · 5 Pb(OH)₂ [2] oder aus Bleioxidhydrat [1] [3], je nachdem, ob man von Nitrat- oder Perchloratlösung ausgegangen ist. Weiter gibt man in einem Guss 50 ml einer zuvor auf pH ~ 9 eingestellten 0,1M NaHTric-Lösung zu. Mit dem pH-Stat hält man nun das pH bis zum Abbruch des Versuchs auf 9,0.

Das basische Bleinitrat setzt sich innerhalb 6 Std., das Bleioxidhydrat innerhalb etwa 1 Std. vollständig in β -Pb₂(OH)₂Tric um. Man nutsch den Niederschlag ab, trocknet ihn über festem NaOH und prüft ihn röntgenographisch auf seine Reinheit.

2.2. Pb₇(OH)₁₀Tric₂: Mit Ausnahme des pH, das auf 11,0 eingestellt wird, erfolgt die Darstellung gleich wie unter 2.1.

Die Bleiniederschläge setzen sich etwa innerhalb 24 Std. vollständig in Pb₇(OH)₁₀Tric₂ um, wobei das Bleioxidhydrat schneller reagiert als das Pb(NO₃)₂ · 5 Pb(OH)₂. Das Pb₇(OH)₁₀Tric₂ bleibt beim eingestellten pH meistens während mehrerer Tage unverändert. Die Weiterreaktion zu Pb₅(OH)₆Tric₂ setzt aber manchmal bereits nach wenigen Stunden ein. Unter dem Lichtmikroskop ist dieses rote Salz neben dem gelben Pb₇(OH)₁₀Tric₂ leicht zu erkennen. Auf Abwesenheit von basischem Bleinitrat, bzw. Bleioxidhydrat wird röntgenographisch geprüft.

3. Charakterisierung der beiden Verbindungen. – 3.1. *Reinheit.* Carbonat, Nitrat und Perchlorat waren nicht nachweisbar.

Prozentuale Zusammensetzung der Präparate und theoretische Werte für die berechneten Bruttoformeln

Verbindung	hergestellt aus	% Pb	% OH	% Tric	Verhältnis Pb / OH / Tric
β -Pb ₂ (OH) ₂ Tric	Pb(NO ₃) ₂	60,57	5,13 ^{a)}	33,88	2,10:2,16:1,00
		60,36	5,16 ^{b)}	34,48	2,09:2,14:1,00
	Mittelwerte	60,46	5,14	34,18	2,10:2,15:1,00
	Pb(ClO ₄) ₂	59,69	6,43 ^{b)}	33,88	2,07:2,71:1,00
		59,34	6,35 ^{b)}	34,31	2,03:2,64:1,00
		59,42	6,43 ^{b)}	34,15	2,04:2,69:1,00
		59,90	6,34 ^{b)}	33,76	2,08:2,68:1,00
	Mittelwerte	59,59	6,39	34,02	2,04:2,68:1,00
	theor. Werte	59,93	4,92	35,15	2 : 2 : 1
	Pb ₇ (OH) ₁₀ Tric ₂	Pb(NO ₃) ₂	69,42	7,43 ^{a)}	22,71
70,04			7,58 ^{a)}	22,41	3,67:4,83:1,00
69,58			7,91 ^{a)}	23,45	3,48:4,82:1,00
Mittelwerte		69,68	7,64	22,86	3,58:4,78:1,00
Pb(ClO ₄) ₂		68,38	9,37 ^{b)}	22,25	3,61:6,02:1,00
		67,39	10,43 ^{b)}	22,18	3,57:6,72:1,00
Mittelwerte		67,88	9,90	22,22	3,59:6,37:1,00
theor. Werte		68,86	8,07	23,07	3,5 : 5 : 1

^{a)} analytisch bestimmt; ^{b)} Differenz zu 100%.

3.2. *Prozentuale Zusammensetzung und Bruttoformeln.* Von mehreren Präparaten bestimmten wir ihre prozentuale Zusammensetzung nach den in [1] beschriebenen Methoden und berechneten daraus die Bruttoformeln und die zugehörigen theoretischen Zusammensetzungen (s. Tabelle).

Wie die Resultate zeigen, beeinflusst die Art der Ausgangslösung die Zusammensetzung der Produkte. Wegen der geringen Anzahl Versuche verzichteten wir auf eine statistische Analyse der Daten. Aus demselben Grunde prüften wir auch nicht, ob die Differenzen zwischen den Mittelwerten der Analysen und den aus den Bruttoformeln berechneten Zusammensetzungen signifikant seien. Allerdings sind die Differenzen zwischen den aus weiteren möglichen Bruttoformeln berechneten theoretischen Zusammensetzungen und den Analysenresultaten noch grösser.

Die relativ grossen Abweichungen zwischen den als zutreffend angenommenen theoretischen Zusammensetzungen und den analytisch bestimmten Werten sind – nebst allfälligen Analysefehlern – auf einen gestörten Gitteraufbau zurückzuführen.

3.3. *Dichten* (im Pyknometer mit *o*-Dichlorbenzol bestimmt): α - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$: 4,20 g/cm³; β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$: 4,26 g/cm³; $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$: 4,58 g/cm³.

3.4. *Aussehen.* Beide Verbindungen, die sich äusserlich nicht voneinander unterscheiden, sind sehr feine und lockere, hellgelbe Pulver.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen. Das β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ (Fig. 1) bildet sehr kleine, unregelmässig ausgebildete Kriställchen ohne charakteristische Form. Das α - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ bildet lange, zitronengelbe Nadeln, die bereits von blossem Auge sichtbar sind [1].

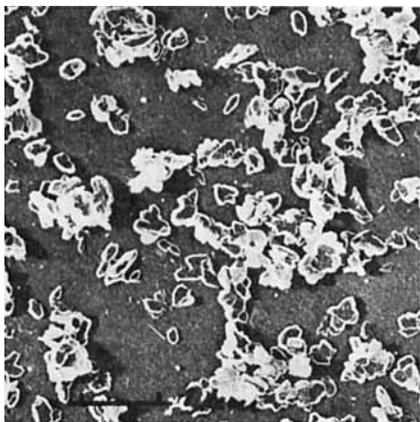


Fig. 1. β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ 10000 \times ; Kohleabdruck, mit Chrom beschattet

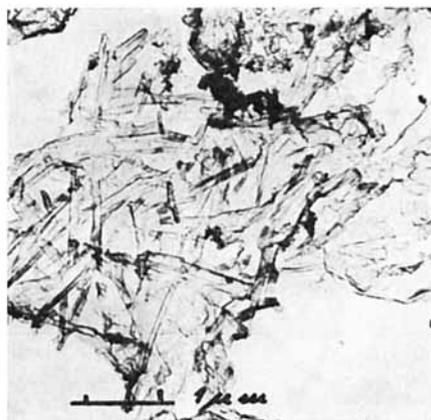


Fig. 2. $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ 10000 \times ; Kohleabdruck, mit Chrom kontrastiert

Das $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ kristallisiert in langen, dünnen Nadelchen, die sich leicht verfilzen. Gleich wie das β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ zersetzt es sich im Elektronenstrahl.

3.5. *Röntgen-Diagramme, IR.-Spektren.* Die Reflexe auf den Röntgen-Diagrammen der beiden Verbindungen (siehe Fig. 3b und c) erscheinen nur schwach und diffus. Das Diagramm von β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ unterscheidet sich deutlich von dem der α -Form

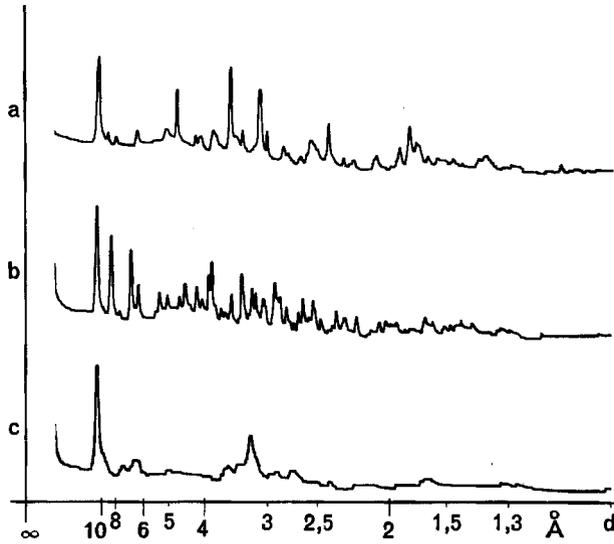


Fig. 3. Röntgen-Diagramme (mit einer Guinier-Kamera nach de Wolff mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung aufgenommen und mit einem Densitometer [Kipp & Zonen] photometriert)
 a) α - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$; b) β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$; c) $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$

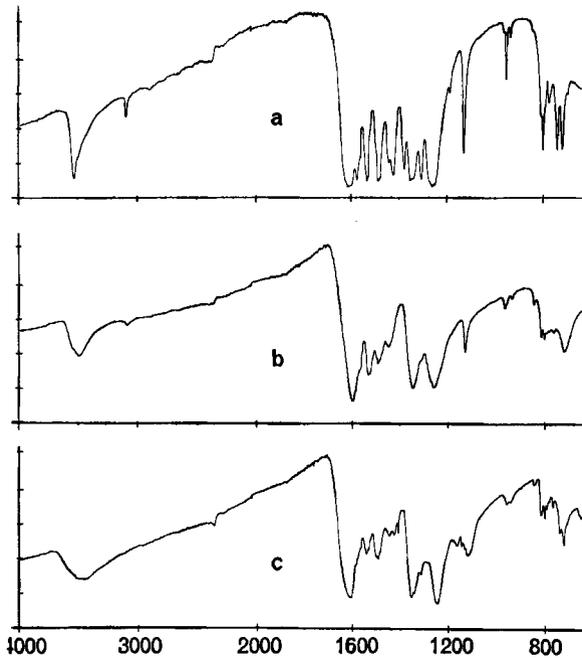


Fig. 4. IR-Spektren (KBr-Tabletten, Perkin-Elmer-Spektrometer Typ 257)
 a) α - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$; b) β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$; c) $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$

(siehe Fig. 3a) durch mehr Linien, von denen keine mit einer der α -Modifikation zusammenfällt.

Das $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ gibt ein linienarmes Diagramm.

IR.-Spektren (Fig. 4). Die beiden Modifikationen unterscheiden sich ebenfalls deutlich voneinander. Das Spektrum des $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ gleicht sehr dem – hier nicht gezeigten – Spektrum des $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$.

3.6. *Verhalten beim Kontakt mit Wasser.* Bei einer Wiederholung der in [1] beschriebenen Versuchsreihe und weiteren Präparationsversuchen stellten wir folgendes fest:

Das β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ bildet sich im pH-Bereich zwischen etwa 5 und 9. In unbewegten Lösungen bleibt es über mehrere Wochen hinweg als Bodenkörper erhalten. Rührt man hingegen die Lösung, so ist der Beginn der Umwandlung in α - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ bereits nach 24 Std. röntgenographisch feststellbar.

Im Bereich zwischen etwa 10 bis 12,5, von wo an sich Bleioxidhydrat bildet, entsteht als weiterer metastabiler Bodenkörper $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$. Bis zu etwa pH 11 reagiert dieses weiter zu $\text{Pb}_5(\text{OH})_6\text{Tric}_2$. Diese Umwandlung verläuft manchmal so rasch, dass die Umwandlung auch in unbewegten Lösungen innerhalb von 48 Std. vollständig ist. Meistens aber ist das $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ über einige Tage hinweg beständig.

Oberhalb pH 11 entsteht aus $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ das $\text{Pb}_{13}\text{O}_7(\text{OH})_8\text{Tric}_2$. Diese Reaktion ist in der Regel sehr stark verzögert, so dass der metastabile Niederschlag über mehrere Wochen hinweg bestehen bleibt.

3.7. *Verhalten beim Erhitzen.* β - $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{Tric}$ ist bis etwa 245° beständig, wo es dann verpufft. $\text{Pb}_7(\text{OH})_{10}\text{Tric}_2$ erleidet zwischen 150° und 165° eine endotherme Umwandlung in eine Substanz, die dann bei etwa 230° verpufft. Die Umwandlungsreaktion untersuchten wir nicht näher.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. F. Aebi, Chef der Technischen Unterabteilung 6, für die wohlwollende Unterstützung dieser Arbeit. Ebenso danken sie der Direktion der Technischen Abteilung der Gruppe für Rüstungsdienste für die Erlaubnis, diesen Bericht publizieren zu dürfen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Durtschi, W. Rauber & F. Aebi, *Helv.* 52, 2560 (1969).
 [2] W. Kwestroo, C. Langerereis & H. A. M. van Hal, *J. inorg. nucl. Chemistry*, 29, 33 (1967).
 [3] H. R. Oswald, J. R. Günter & W. Stählin, *Helv.* 51, 1389 (1968); V. Kohlschütter & H. Roesti, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 56, 275 (1923).

65. Aktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Blei durch Computerauswertung der Ge(Li)- γ -Spektren

von August Schubiger¹⁾ und Armin Wyttenbach
 Eidg. Institut für Reaktorforschung, 5303 Würenlingen, Schweiz

(13. XII. 72)

Zusammenfassung. Die aktivierungsanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Blei durch Computerauswertung der Ge(Li)-Spektren ergibt gute und reproduzierbare Resultate. Das entwickelte Verfahren ist sehr allgemein und schnell und lässt sich auch auf andere Probleme anwenden.

¹⁾ Adresse ab 1.3.73: Instituto de Energia Atomica, São Paulo.