IR-Spektrum des Stoffes zeigt Banden bei 3411, 1625, 1465, 1382, 1370, 1165, 1078, 1025 und 801 cm^{-1} . Danach liegt ein ungesättigtes Glykosid vor. Bei der Hydrolyse der Substanz nach Mannich-Siewert läßt sich ein Produkt mit Chloroform ausschütteln, das dünnstichtchromatographisch (Chloroform/Äthanol 9+1) denselben R_f -Wert wie β -Sitosterin hat, sich aber nach Silylierung im Gaschromatographen (Säule SE 30/3%, Säulentemp. 240°C , isotherm, Einspritzblocktemp. 290°C , Trägergas N_2) als ein Gemisch aus 82,1% β -Sitosterin, 13,1% Stigmasterin und 4,8% Campesterin erweist. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch das Massenspektrum*, das über die Molekülpeaks 400, 412 und 414 sowie 382, 394 und 396, entsprechend $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$, außerdem die für Cholesterin-Abkömmlinge typischen Fragmente 231, 213 und 145 verfügt.

* Für die Aufnahme des Massenspektrums danken wir Herrn Dr. SENN, Chemisches Institut der Universität Heidelberg, für das Protonenresonanz-Spektrum Herrn Dr. SCHILLING, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg.

Der bei der Säurehydrolyse anfallende Zuckeranteil erweist sich sowohl dünnstichtchromatographisch (Benzol/n-Butanol/Pyridin/Wasser 2+5+4+2) als auch nach Silylierung gaschromatographisch (Säule SE 52/5%, Säulentemp. 150°C , Einspritzblocktemp. 200°C , Trägergas N_2) als Glukose. Die Glukoside haben β -glukosidische Bindung. Dies ergibt sich aus dem Protonenresonanz-Spektrum*. Lage und Kopplungskonstante für das Proton am Kohlenstoff 1 des Zuckeranteils (4,59 ppm, 7,6 Hz) sprechen für diese Konfiguration⁴ und damit eine axial-axiale Anordnung für die Protonen an C-1 und C-2.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

¹ R. BRANDES, Arch. Pharmaz. **69**, 52 [1839], Liebig Ann. Chem. **32**, 311 [1839].

² E. JAHNS, Ber. dtsch. chem. Ges. **14**, 2385, 2807 [1881].

³ G. TESTONI, Gazz. chim. ital. **30**, II, 327.

⁴ J. M. VAN DER VEEN, J. org. Chemistry **28**, 564 [1963].

Neue ternäre Phasen von Platinmetallen mit Lithium und Elementen der 4. Hauptgruppe

New Ternary Phases of the Platingroup-metals with Lithium and Elements of the 4 b-Group

C.-J. KISTRUP und H.-U. SCHUSTER

Anorganisch-chemische Institute der Universitäten Kiel und Köln

(Z. Naturforsch. **27 b**, 324—325 [1972]; eingeg. am 23. Dezember 1971)

Unsere Versuche zur Synthese ternärer intermetallischer Verbindungen des Lithiums mit Platinmetallen und den Elementen der 4. Hauptgruppe hatten in einigen Fällen Erfolg. Durch kurzes Zusammenschmelzen der stöchiometrischen Elementgemenge in Tantalfingertiegeln unter Argon bei 1000°C und anschließendes Tempern bei 750°C konnten folgende Phasen in röntgenhomogener Form dargestellt werden:

Li_2PdGe (hellgelb), LiPd_2Ge (braungelb), Li_2PdSn (hellgelb), LiPd_2Sn (hellrötlich-braun), Li_2PdPb (gelbbraun), Li_2PtSn (hellgelb), Li_2IrSn (silberweiß).

Zur Analyse wurden die Präparate, mit Ausnahme des Li_2IrSn , dessen Aufschluß in einer Zinkschmelze erfolgte, in Königswasser gelöst. Platin und Iridium wurden durch Reduktion mit Ameisensäure gefällt und ausgewogen, das Palladium wurde gravimetrisch als Diacetyldioxim-Komplex bestimmt. Nach der Fällung des Zinns bzw. Bleis mit Schwefelwasserstoff wurde der Lithiumgehalt aus dem Filtrat flammenphotometrisch ermittelt, das Zinn und das Blei kamen als SnO_2 bzw. PbSO_4 zur Auswaage.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H.-U. SCHUSTER, Institut für anorganische Chemie der Universität D-5000 Köln, Zulpicher Str. 47.

In Tab. 1 sind die Analysenergebnisse den berechneten Gehalten der Elemente in den Verbindungen ge-

Formel nach Einwaage	ber. (Gew.-%)			gef. (Gew.-%)		
	Li	Me (Pd, Pt, Ir)	X (Ge, Sn, Pb)	Li	Me	X
Li_2PdGe	7,23	55,13	37,64	7,1	54,0	38,9
LiPd_2Ge	2,37	72,80	24,83	2,6	71,6	25,8
Li_2PdSn	5,81	44,52	49,67	5,7	44,8	49,5
LiPd_2Sn	2,05	62,88	35,07	2,1	62,8	35,1
Li_2PdPb	4,24	32,49	63,27	3,9	32,5	63,6
Li_2PtSn	4,24	59,54	36,22	3,9	60,2	35,9
Li_2IrSn	4,27	59,18	36,55	3,5	58,5	38,0

Tab. 1. Analysenergebnisse der Phasen LiPd_2X (mit $\text{X}=\text{Ge}$ oder Sn) und Li_2MeX (mit $\text{Me}=\text{Pd}$, Pt oder Ir , $\text{X}=\text{Ge}$, Sn oder Pb); Angaben in Gewichts-%.

genübertgestellt. Da nur geringe Mengen der Präparate, insbesondere des Li_2IrSn , zur Verfügung standen, sind die Lithiumwerte z. T. noch unbefriedigend.

Die dargestellten Verbindungen sind metallisch-glänzende, meist farbige Stoffe, die wegen ihres Lithiumgehaltes von Luftfeuchtigkeit angegriffen werden. Die Arbeiten an den Präparaten wurden unter scharf getrocknetem Argon durchgeführt.

Wegen unseres Ortswechsels konnten die Röntgenuntersuchungen bisher nur an Pulvern erfolgen, Einkristalluntersuchungen sind jedoch vorgesehen. Die Indizierung der Debye-Scherrer- und Zählrohrgoniometer-Aufnahmen ergab für das LiPd_2Sn tetragonale Symmetrie, alle übrigen Phasen haben kubisch-flächenzentrierte Struktur. Die Gitterkonstanten wurden aus Zählrohrgoniometeraufnahmen bestimmt, die

Dichten in einem Mikropyknometer mit Petroleum als Sperrflüssigkeit. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Phase	Gitterkonstanten [Å]		Dichten [g/cm ³]		Zahl der Formel- einheiten pro Ele- mentar- zelle
	a	c	exp.	theo- ret.	
Li ₂ PdGe	6,03 ₂	—	5,82	5,83	4,0
LiPd ₂ Ge	6,01 ₁	—	9,02	8,94	4,0
Li ₂ PdSn	6,31 ₄	—	6,30	6,30	4,0
LiPd ₂ Sn	6,2 ₅	6,3 ₃	9,11	8,85	4,1
	c/a = 1,01				
Li ₂ PdPb	6,44 ₅	—	8,32	8,12	4,1
Li ₂ PtSn	6,27 ₈	—	8,83	8,79	4,0
Li ₂ IrSn	6,24 ₃	—	8,97	8,86	4,1

Tab. 2. Kristallographische Daten.

¹ H.-U. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **370**, 149 [1969].

² H.-U. SCHUSTER, D. THIEDEMANN u. H. SCHÖNEMANN, Z. anorg. allg. Chem. **370**, 160 [1969].

Die Phasen der allgemeinen Zusammensetzung Li₂MeX sind, nach den Pulveraufnahmen beurteilt, sehr wahrscheinlich einer größeren Zahl bereits untersuchter analoger Phasen mit anderen Elementen ^{1, 2} isotyp. Der dort schon beobachtete Textureffekt tritt bei den Platinphasen besonders stark auf, so daß die Diffraktometerintensitäten für eine Strukturanalyse ungeeignet sind. Entsprechendes gilt für die Phase LiPd₂Ge, die nach ihrer Zusammensetzung dem LiCu₂Ge ² bzw. LiNi₂Ge ³ entspricht, und deren Pulverdiagramm mit dem des LiNi₂Ge nahezu identisch ist.

Das Homogenitätsgebiet der Verbindungen der Zusammensetzung Li₂MeX (Me = Pd oder Pt; X = Ge, Sn oder Pb) ist eng, während das LiPd₂Ge im quasibinären Schnitt Li₂PdGe–LiPd₂Ge bis zu einer Zusammensetzung Li_{1,4}Pd_{1,6}Ge (a = 5,99₆ Å) stabil ist. Die Zinnphasen des Palladiums und Platins (Li₂MeSn) sind in jedem Verhältnis mischbar.

Dem Verband der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

³ H.-U. SCHUSTER u. A. MEWIS, Z. Naturforsch. **24b**, 1190 [1969].

NMR-spektroskopische Ermittlung der Lage des Gleichgewichtes Salpetersäure–Nitrylion in wasserfreier Schwefelsäure

Estimation of the Equilibrium between Nitric Acid and Nitryl Ions by NMR Measurements

FRITZ SEEL, VOLKER HARTMANN und WILLY GOMBLER

Institut für Anorganische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **27 b**, 325–326 [1972]; eingeg. am 22. Dezember 1971)

Den klassischen Untersuchungen von INGOLD ¹ und seiner Schule verdanken wir die Erkenntnis, daß die Nitrierung mittels Salpetersäure–Schwefelsäure-Mischungen nicht auf einer Kondensation beruht, bei der H₂SO₄ lediglich als wasserentziehendes Mittel wirkt, sondern auf einer elektrophilen Substitutionsreaktion des Nitrylions, das durch die Umsetzung

gebildet wird. Auf die Lage dieses Gleichgewichtes bei wechselnder Zusammensetzung der Nitriersäure läßt sich bisher nur aus systematischen Untersuchungen von CHÉDIN ² schließen, der den Gehalt der Säuremischung an „entwässerter“ Salpetersäure durch photographische

Messung der Intensität der Raman-Bande bei 1406 cm⁻¹ zu bestimmen suchte. CHÉDIN dachte, daß diese Bande charakteristisch für die N₂O₅-Molekel sei. Tatsächlich handelt es sich aber um die $\nu_1(\Sigma_g^+)$ -Bande des Nitrylions ³.

Nachdem die Lage des Protolysegleichgewichtes der Salpetersäure nicht nur Raman-spektroskopisch ⁴, sondern auch ¹H- und ¹⁴N-kernresonanzspektrometrisch ^{5, 6} bestimmt worden ist, erschien es angebracht, ebenso die Lage des Dissoziationsgleichgewichtes zu ermitteln, das zu Nitrylionen führt. Auch das ¹⁴N-Kernresonanzspektrum der Nitriersäure zeigt nur ein einziges Signal, dessen Position offensichtlich durch das Gleichgewicht zwischen HNO₃ und NO₂⁺ bestimmt wird. Es gilt für die chemische Verschiebung des ¹⁴N-Isotops die Beziehung

$$\delta = (x - 1) \delta_{\text{HNO}_3} + x \delta_{\text{NO}_2^+}$$

in der x der Anteil des Nitrylions, δ_{HNO_3} die chemische Verschiebung des ¹⁴N-Isotops in reiner Salpetersäure und $\delta_{\text{NO}_2^+}$ der Grenzwert von δ bei hoher Schwefelsäurekonzentration ist. (Vgl. hierzu Tab. 1 und Abb. 1.)

In der Literatur findet man (bezogen auf den Stickstoff verdünnter Nitrat-Lösungen) für HNO₃ den Wert $\delta(^{14}\text{N}) = 52 \text{ ppm}$ ^{6, 7}, für $\delta(^{14}\text{N})$ in Salpeter–Schwefelsäure-Mischungen 125 ppm ⁷ (Lösung 100-proz. Salpetersäure in rauchender Schwefelsäure), bzw. 65 ⁸ und 46 ppm ⁹ (1 : 2-Mischung von „konzentrierter“ Salpeter- und Schwefelsäure). Die von uns benutzte, durch

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. SEEL, Institut f. Anorgan. Chemie d. Univ. d. Saarlandes, D-6600 Saarbrücken.