

vakuum aufgedampfte Titanfilme von etwa 150 Å Schichtdicke untersucht. Diese Filme lassen sich bei Raumtemperatur selbst unter Gleichgewichtsdrücken $< 10^{-5}$ Torr bis zur Zusammensetzung $\text{TiH}_{1,9}$ mit Wasserstoff beladen.

Die differentiellen Sorptionswärmen betragen bei sehr geringer Wasserstoffbeladung 35 kcal/Mol Wasserstoff, nehmen mit zunehmender Wasserstoffkonzentration stark ab und erreichen bei $\text{TiH}_{0,06}$ einen Minimalwert von ca. 22 kcal/Mol H_2 . Von etwa $\text{TiH}_{0,3}$ ab sind sie von der Wasserstoffkonzentration fast unabhängig und betragen im Mittel 27,5 kcal/Mol H_2 .

Der elektrische Widerstand der Titanfilme nimmt mit der Wasserstoffbeladung zunächst zu, und zwar bis $\text{TiH}_{0,07}$ um 2,4 %, bezogen auf den Widerstand des reinen Titanfilms. Bei weiterer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration sinkt der Widerstand zunächst linear, dann stärker als linear. Bei $\text{TiH}_{1,9}$ beträgt er nur noch 64 % des Wertes für den reinen Titanfilm.

Aus dem Verhalten des elektrischen Widerstandes können die Existenzbereiche der einzelnen Phasen erkannt werden. Für die obere Grenzkonzentration der hexagonal dichtest gepackten α -Phase ergibt sich $\text{TiH}_{0,07}$, für die untere Grenzkonzentration der kubisch-flächenzentrierten γ -Phase $\text{TiH}_{0,6}$. Die dazwischenliegende Mischungslücke ist durch einen linearen Zusammenhang zwischen Wasserstoffkonzentration und elektrischem Widerstand ausgezeichnet.

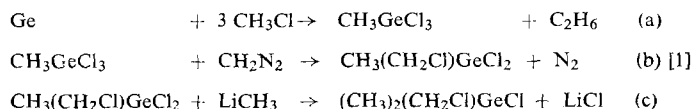
Demnach nehmen die differentiellen Sorptionswärmen im Existenzbereich der reinen α -Phase mit zunehmender Wasserstoffbeladung stark ab, während sie im Bereich der γ -Phase nur wenig von der Wasserstoffkonzentration abhängen.

42

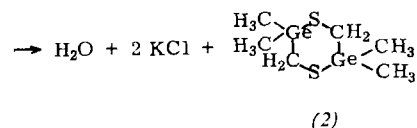
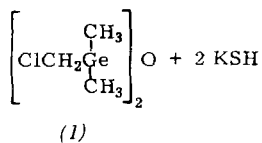
Darstellung und Reaktionen von Chlormethyl-dimethylchlorgerman

M. Wieber und C. D. Frohning, Marburg

Chlormethyl-dimethylchlorsilan $(\text{ClCH}_2)(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ ist ein Ausgangsmaterial zur Synthese von Siloxanen mit funktionellen Gruppen. Die homologe Germaniumverbindung wurde nach den Gleichungen (a)–(c) dargestellt:



Dabei wurde für die Reaktion (a) ein Verfahren ausgearbeitet, das es ermöglicht, reines Methylgermaniumtrichlorid in einer Ausbeute von 70 % (bezogen auf eingesetztes Ger-

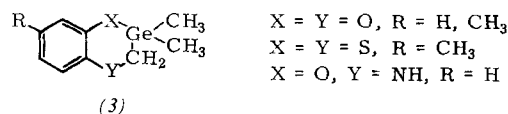


[1] D. Seyferth u. E. G. Rochow, J. Amer. chem. Soc. 77, 907 (1955).

manium) zu erhalten. Die Umsetzung des Chlormethyl-methyldichlorgermans mit Methylolithium nach Gleichung (c) verläuft mit etwa 50 % Ausbeute bei -30°C .

Durch Hydrolyse des Chlormethyl-dimethylchlorgermans erhält man 1,3-Bis-(chlormethyl)-tetramethyldigermoxan (1), das seinerseits mit Kaliumhydrogensulfid zum 2,2,5,5-Tetramethyl-2,5-digermä-1,4-dithian (2) umgesetzt werden kann.

Die Reaktion des Chlormethyl-dimethylchlorgermans mit aromatischen 1,2-Diolen liefert bei Anwesenheit von Triäthylamin als Chlorwasserstoffacceptor zweikernige, germaniumhaltige Heterocyklen der Struktur (3).



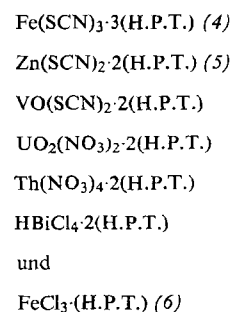
43

Phosphor-, Antimon-, Schwefel- und Selenverbindungen in der Flüssig-flüssig-Extraktion von Übergangsmetall-Ionen

M. Ziegler, Göttingen

Substituierte Oniumverbindungen $[\text{R}_n\text{M}]\text{X}$ (1), substituierte Säureamide $(\text{R}_2\text{N})_3\text{MO}$ (2) und substituierte Oxyde R_nMO (3) ($\text{M} = \text{P}, \text{Sb}, \text{S}$ oder Se) eignen sich zur Flüssig-flüssig-Extraktion von Übergangsmetallen.

Hexamethylphosphorsäuretriamid $\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{PO}$ (H.P.T.) liefert die kristallinen Koordinationsverbindungen:



Als Verbindung (4) läßt sich Eisen von verschiedenen Übergangsmetallen und von Zink trennen. Als Verbindung (5) isoliertes Zink läßt sich mit ÄDTA volumetrisch bestimmen. Als Verbindung (6) extrahiertes Eisen kann in Mengen ab 5 µg photometrisch bestimmt werden.

Tetraphenylstiboniumsalze (1), $\text{M} = \text{Sb}$, ermöglichen die selektive Extraktion geringer Mengen Molybdat sowie die Extraktion und photometrische Bestimmung von Eisen über den Ferron-Komplex.

Unter den substituierten Sulfoxiden (3), $\text{M} = \text{S}$, gestattet Dibenzylsulfoxyd die Extraktion und photometrische Bestimmung geringer Eisenmengen als $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{OS}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$. Mit Thioxan (Thiox.) gelingt die Extraktion und photometrische Bestimmung von Palladium als $\text{Pd}(\text{Thiox}_2)\text{Cl}_2$. Triphenylsulfoniumsalze (1), $\text{M} = \text{S}$, erlauben die selektive Extraktion von $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

Diphenylselenoxyd ermöglicht die selektive Extraktion von Rhodium als $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{OSe}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, Triphenylselenoniumsalze die Isolierung geringer Mengen ReO_4 . [VB 946]