

zusättigen. Eine thermische Vorbehandlung des Metalls im Vakuum, wie sie beim Cer erforderlich ist, war nicht notwendig.

Um einen Einblick in die Phasenverhältnisse zu gewinnen, wurden die Bildungsenthalpien von Produkten verschiedenen Wasserstoff-Gehaltes kalorimetrisch bestimmt, und zwar über die Lösungswärmen in 2-n. Salzsäure. Die Ergebnisse sind aus der Abb. 1 zu sehen, in die auch die graphisch ermittelten differen-

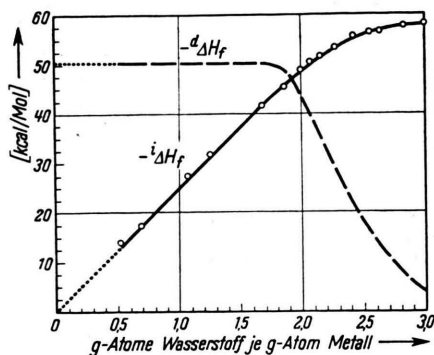


Abb. 1. Bildungsenthalpien in Abhängigkeit vom Wasserstoffgehalt.

¹ R. N. R. MULFORD u. C. E. HOLLEY jr., J. phys. Chem. **59**, 1222 [1955]; R. N. R. MULFORD, C. E. HOLLEY jr., F. H.

tiellen Bildungsenthalpien eingezeichnet sind. Im Bereich von kleinen Wasserstoffgehalten bis etwa 1,8 g-Atom H/g-Atom Metall bleibt die differentielle Bildungsenthalpie konstant. Dies deutet darauf hin, daß in diesem Gebiet zwei Phasen — Metall (legierungs)phase und Dihydridphase — vorliegen. Dementsprechend findet man auch einen vom Wasserstoffgehalt unabhängigen Dissoziationsdruck^{1,2}. Steigt der Wasserstoffgehalt über die Zusammensetzung $\text{MeH}_{1,8}$ an, so nimmt die differentielle Bildungsenthalpie stetig ab. Es ist also ein Freiheitsgrad mehr vorhanden, d. h. der bis zum Trihydrid weiter eingebaute Wasserstoff bildet mit dem Dihydrid eine einzige Phase. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den tensimetrischen und röntgenographischen Ergebnissen von MULFORD und Mitarbeitern¹.

Bemerkenswert ist noch, daß die Bildungsenthalpien außer vom Wasserstoffgehalt auch noch von der Temperatur abhängen, bei der die Hydrid-Präparate dargestellt wurden. So ergibt ein bei Raumtemperatur hergestelltes Dihydrid-Präparat eine Bildungswärme von nur 40 kcal/Mol; erst bei Temperaturen von über 250 °C werden Produkte erhalten, die den konstanten Wert von 49 kcal/Mol aufweisen. Nimmt man die Wasserstoffbeladung also bei niedrigen Temperaturen vor, so bildet sich das Hydrid in einem energiereicheren aktiven Zustand aus.

ELLINGER, W. C. KOEHLER u. W. H. ZACHARIASEN, J. phys. Chem. **59**, 1226 [1955].

² R. STRECK, Diplomarbeit, Hannover 1957.

Yttriumhydrid

VON K. DIALER und B. FRANK *

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforsch. **15 b**, 58 [1960]; eingeg. am 15. Dezember 1959)

Erste Beobachtungen über das Verhalten von Yttrium gegenüber Wasserstoff hatten WINKLER¹ zur Annahme einer Verbindung Y_2H_3 geführt. Neuere Untersuchungen über Yttrium-Wasserstoff-Verbindungen sind bisher nicht bekannt geworden. Wir haben nun Yttriummetall, das durch Reduktion des wasserfreien Chlorids mit Kaliummetall nach der Methode von KLEMM und BOMMER² dargestellt worden war, mit reinstem Wasserstoff behandelt. Die Metallproben, die in fein verteilter Form zusammen mit KCl vorlagen, nahmen ohne Vorbehandlung schon bei Raumtemperatur Wasserstoff auf. Sie reagierten rasch und unter starker Wärmetönung bis zur Zusammensetzung YH_2 . Über die Stufe des Dihydrides hinaus wurde weiterer Wasserstoff nur langsam und nur bei erhöhter Temperatur (einige hundert Grad Celsius) aufgenommen. Auf diese Weise ließen sich unter Atmosphärendruck Sättigungswerte erzielen, die maximal der Formel $\text{YH}_{2,7}$ entsprechen. Daß es nicht möglich war, das stöchiometrische

Trihydrid darzustellen, führen wir auf die Notwendigkeit, bei höheren Temperaturen arbeiten zu müssen und den damit verbundenen höheren Dissoziationsdruck zurück, der in unserer Anordnung (Quarz-Glas-Apparat) nicht zu erreichen war. Für das Vorliegen des von WINKLER geforderten Sesquihydrides ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigten, daß die Metallatome im Yttriumdihydrid ein kubisch-flächenzentriertes Gitter bilden. YH_2 ist somit isomorph mit den bisher untersuchten Dihydriden der Seltenen Erden, für die CaF_2 -Struktur angenommen wird³. Auf Grund der gefundenen Gitterkonstanten von 5,199 Å ordnet sich das YH_2 in der Reihe der Lanthaniden-Dihydride unterhalb des Gadoliniums ein. Dies entspricht der Einordnung nach den Ionenradien, wie sie auch in den Eigenschaften anderer Yttriumverbindungen zum Ausdruck kommt. Man darf darin wohl einen Hinweis auf den ionischen Bindungscharakter im Yttriumdihydrid erblicken. Die Verbindung verhält sich im übrigen auch hinsichtlich Aussehen, Luftempfindlichkeit und Reaktionsfähigkeit wie die Lanthaniden-Hydride.

Herrn Prof. Dr. W. FISCHER sind wir für die Überlassung einer Yttriumlegierung und Herrn Doz. Dr. K. MEISEL für seine Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

* Auszug aus der Diplomarbeit B. FRANK, Hannover 1956.

¹ Cl. WINKLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1896 [1891].

² W. KLEMM u. H. BOMMER, Z. anorg. allg. Chem. **231**, 141 [1937]; H. BOMMER u. E. HOHMANN, Z. anorg. allg. Chem. **248**, 359 [1941].

³ C. E. HOLLEY jr., R. N. R. MULFORD, F. H. ELLINGER, W. C. KOEHLER u. W. H. ZACHARIASEN, J. phys. Chem. **59**, 1226 [1955]; G. E. STURDY u. R. N. R. MULFORD, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1083 [1956].