

Article of dr. Jan Sterba-Böhm and his
wife dr. Anna Sterba-Böhm (born as Anna Jenko)

ZEITSCHRIFT FÜR ELEKTROCHEMIE
UND ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE.

Z. f. Elektroch. Bd. **20.**

15. Mai 1914.

Nr. 10 (S. 289—316).

EIN BEITRAG ZUR KENNTNIS DES SKANDIUMS.

* Von *Johann Sterba-Böhm.*

In einer sehr gründlichen und interessanten Arbeit hat G. Eberhard¹⁾ den Beweis geliefert, daß Skandium verbreiteter ist, als man bis jetzt annahm, und daß dieses Element, allerdings in geringen Mengen, auch in solchen Mineralien vorkommt, welche die übrigen seltenen Erden entweder gar nicht oder nur in unbedeutenden Mengen enthalten.

Hauptsächlich war es Wolframit aus Zinnwald, in welchem Eberhard spektrographisch die Anwesenheit des Skandiums nachgewiesen hat, und aus welchem J. R. Meyer²⁾ durch neu ausgearbeitete Methoden seine Verbindungen in größerer Menge gewonnen hat.

Da die Eigenschaften der Verbindungen dieses Elementes bis jetzt nicht gut bekannt und vom theoretischen Standpunkte aus äußerst interessant sind³⁾, habe ich ihr Studium unternommen.

J. R. Meyer gibt folgendes Verfahren zur Gewinnung von Skandium aus Wolframit an: Durch Schmelzen des Wolframits mit Alkalien wird Wolfram entfernt. Das rückständige Gemisch von Eisen- und Manganoxiden enthält neben Skandium etwas Thoroxyd bezw. Yttriumoxyde. Er laugt das Gemisch mit konzentrierter Salzsäure aus und schlägt in möglichst neutraler

Lösung die Edelerden bei Siedehitze durch Kieselfluorsäure oder durch Flußsäure nieder. Die Niederschläge werden in Chloride übergeführt, diese in Lösung mit konzentrierter Na_2CO_3 -Lösung bei Siedehitze behandelt, wodurch bloß das Skandium als schwerlösliches Doppelcarbonat ausfällt; es wird, um eventuell in Spuren vorhandenes Thorium zu entfernen, wieder in Chlorid verwandelt und bei Siedehitze mit Natriumthiosulfat niedergeschlagen, wodurch man sehr reines Skandium erhält. In letzterer Zeit trennen J. R. Meyer und Goldenberg¹⁾ das Skandium vom Thorium mittels Ammoniumtartrat, welches bei Gegenwart von Ammoniak in der Siedehitze nur das Skandium niederschlägt. Weiter beobachtete J. R. Meyer (l. c. 2), daß man Skandium aus ziemlich sauren Lösungen durch Fällen entweder mit Flußsäure oder Ammoniumfluorid in Form eines unlöslichen Fluorides erhalten kann. Er ist aber der Meinung, daß man diese Methode im großen nicht bequem durchführen kann. Wie aus dem Folgenden ersichtlich wird, habe ich mich vom Gegenteil überzeugt.

Ich hatte bedeutende Mengen von Oxyden, welche nach Verarbeitung von Wolframiten zu Natriumwolframaten übrigblieben, zur Verfügung. Der Wolframit war teilweise böhmischen, teilweise japanischen Ursprunges. Es sei mir erlaubt, in folgendem auch manche negative Resultate einiger Methoden anführen zu dürfen, die

1) G. Eberhard, Sitz.-Ber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1908, 851 bis 868; 1910, 404 bis 426.

2) J. R. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 60, 134 (1908); Chemiker-Ztg. 1909, 45; D. R. P. 202523, 208355; J. R. Meyer und H. Winter, Zeitschr. f. anorg. Chemie 67, 398 (1910).

3) Vergl. B. Brauner, Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie III, 340.

1) J. R. Meyer und Goldenberg, Nernst-Festschrift 1912 (mir nur im Referat des C. B. zugänglich).

ich bei der Bereitung von reinen Skandiumverbindungen gewonnen habe, um anderen Forschern eine überflüssige und ziemlich mühevoll Arbeit zu ersparen.

In erster Linie habe ich eine sorgfältige qualitative Analyse dieser Oxyde vorgenommen, und zwar mit größeren Mengen, um mich zu orientieren, ob in meinem Material auch Thorium und Yttererden anwesend seien. Der Nachweis von Thorium wurde durch die Bestimmung der Radioaktivität und durch Charakterisierung des Zerfalles der durch Emanation induzierten Aktivität durchgeführt.

Die Oxyde waren relativ bedeutend radioaktiv und gaben bedeutende Emanation ab, so daß sie nach 24 stündigem Einwirken im geschlossenen Elster-Geitel-Apparat¹⁾ einen dreimal größeren Potentialabfall bewirkten als zu Beginn.

Eine nach Rutherford's Angabe²⁾ aktivierte Bleispirale erlaubte, die Emanation zu charakterisieren, denn die induzierte Aktivität zeigte folgenden Zerfall:

Minuten	15	30	45	60	75	90	105	120
Volt . .	40,67	36,27	28,17	23,57	16,62	12,37	9,42	6,77
Q für Ra	2,26	2,15	2,22	2,06	2,22	2,22	2,15	2,18

Aus diesen Daten ist ersichtlich, daß durch Emanation induzierte Aktivität gemäß der Gleichung für Radiumemanation zerfällt und, falls Thorium anwesend, ist dessen Menge nur sehr gering. Es konnte auch tatsächlich die Anwesenheit von Thoriumspuren erst dann bewiesen werden, als es auf chemischem Wege aus 100 g Skandiumoxyd konzentriert wurde (s. w. u.).

Die aus Wolframit bereiteten Oxyde wurden mit Salzsäure in der Wärme ausgelaugt; der unlösliche Rückstand bestand hauptsächlich aus SiO_2 , neben Spuren von Ti, Sn, W, jedoch ohne Niob und Tantal, und war relativ stark aktiv, mit deutlicher Emanation.

Im löslichen Teile wurden gefunden: Fe und Mn, welche als Oxyde den größten Teil ausmachten, weiter etwas Pb, Bi, Cu, Sn, W, Mo, Ca und seltene Erden, größtenteils aus Skandium bestehend, mit unbedeutenden Spuren von Thorium, weiter deutliche Spuren von Radium und seine Zerfallsprodukte. Uran, Tantal und Niob konnten trotz sorgfältigen Suchens in größerer Stoffmenge nicht gefunden werden.

Der durch bekannte Methoden vollkommen gereinigte Bleiniederschlag gab ein Sulfid von deutlicher Aktivität ohne Emanation; seine Aktivität änderte sich auch nach einem halben Jahre nicht, woraus man auf Gegenwart von

Ra D bzw. seinen Zerfallsprodukten schließen kann.

Aehnlich war auch der wismuthaltige Niederschlag beträchtlich aktiv ohne Emanation, jedoch nahm seine Aktivität im Laufe von 8 Monaten beiläufig um die Hälfte ab, ohne aber im Laufe von 2 Jahren auf Null zu sinken.

Es ist interessant, daß in der zweiten analytischen Gruppe nach dem Abscheiden des größten Teiles von Wolfram und Molybdän ein gelblich-rosafarbenes Sulfid beobachtet wurde, welches M. Ogawa¹⁾ und A. Skrabal, P. Artmann²⁾ und andere erwähnen, und welches sie für das Sulfid eines bis jetzt vielleicht noch unbekanntes Elementes hielten.

Ich habe eine relativ große Menge dieses Sulfides bereitet und einer sorgfältigen Analyse unterzogen. Es zeigte identische Eigenschaften mit dem Sulfid, welches namentlich Skrabal und Artmann beschrieben haben. Ich habe gefunden, daß es neben einer bedeutenden Menge Schwefel hauptsächlich aus Kupfersulfid besteht, neben kleinen Mengen von Zinn- und Wolframsulfiden. Die Anwesenheit irgend eines unbekanntes Elementes konnte nicht bewiesen werden. Es ist eine normale und altbekannte Eigenschaft des Kupfersulfids, mit Ammoniumpolysulfid lösliche, komplexe Verbindungen zu bilden, wodurch ein gewisser Teil des Kupfers bei der gewöhnlichen Analyse in die zweite Gruppe übergeht. Siehe darüber hauptsächlich die Arbeit von H. Biltz und P. Herms³⁾. Es ist nicht ausgeschlossen, daß vielleicht durch die Anwesenheit gewisser Mengen von Zinn- und Wolframsulfiden die Bildung komplexer Schwefel-Kupferverbindungen unterstützt wird. Man kann also sagen, daß es sich weder im Falle Ogawas noch Skrabal-Artmanns um ein neues Element handelt.

Wie ich oben bemerkte, benutzte J. R. Meyer (l. c. 2) die Kieselfluorsäure zum Fällen von Skandium und meint, daß das Fällen fast quantitativ sei; ich habe mich überzeugt, daß dem wirklich so ist, jedoch hat diese Methode einige unangenehme Eigenschaften, in Folge derer sie sich zur Darstellung von Skandiumverbindungen im großen nicht besonders eignet. Der Niederschlag ist so durchsichtig, daß er in stark gefärbter Lösung fast unsichtbar ist. Er ist sehr voluminös, adsorbiert sehr leicht fremde Stoffe, die sich in der Lösung befinden, kann nur schwer gewaschen werden und ist auch in verdünnter Salzsäure deutlich löslich. Die Ansicht Meyers, daß dieser Niederschlag aus Skandiumfluorid bestehe, kann ich nicht bestätigen. Meinen Erfahrungen gemäß

1) M. Ogawa, Chemical News 1908, 249, 261.

1) J. Elster und H. Geitel, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1904, 193.

2) A. Skrabal und P. Artmann, Chemiker-Ztg. 1909, 143.

3) H. Biltz und P. Herms, B. B. 40, 974 (1907).

2) Rutherford, Radioaktivität 1907, 307.

ist er ein Silikofluorid, und dies aus folgenden Gründen: Die durch Schmelzen mit NaOH und Auslaugen erhaltene Flüssigkeit enthält $(\text{SiF}_6)''$ -Ionen in bedeutender Konzentration. Die Zersetzung dieses Niederschlages mittels konzentrierter Schwefelsäure geht nicht so glatt vor sich wie beim Fluorid, denn es scheidet sich eine bedeutende Menge der Kieselsäure in Hydratform ab. Auch das Aussehen und die Eigenschaften dieses Niederschlages sind ganz anders als die des reinen Skandiumfluorids. Im allgemeinen kann ich sagen, daß die Eigenschaften des Skandiumfluosilikates nicht die günstigsten sind, um mittels seiner das Skandium zu isolieren. Ich habe einen gewissen Teil von Wolframitoxyden mit Hilfe von Kieselfluorsäure verarbeitet und bemühte mich, das erhaltene Skandiumfluosilikat zu zerlegen, z. B. mittels konzentrierter Lösung von Natriumhydroxyd, jedoch ohne besonderen Erfolg, denn diese Reaktion führt bald zum Gleichgewicht, welches man etwa folgendermaßen formulieren kann:

$$\text{Sc}_2(\text{SiF}_6)_3 + 24 \text{NaOH} \rightleftharpoons 2 \text{Sc}(\text{OH})_3 + 3 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 18 \text{NaF} + 9 \text{H}_2\text{O},$$

und die Zersetzung von Fluosilikat ist sehr unvollkommen. Auch das Schmelzen von Skandiumfluosilikat mit der vierfachen Menge von Natriumhydroxyd führt nur langsam zum Ziele. Die Versuche, durch Auslaugen des Fluosilikates mit Ammoniumcarbonatlösung waren auch sehr unbefriedigend, es ging immer nur ein kleiner Teil von Skandium als wasserlösliches, komplexes Carbonat in die Lösung. Ich benutzte deshalb die Beobachtung von J. R. Meyer (l. c. 2), daß das Skandiumfluorid auch in mäßig konzentrierter Salzsäure wenig löslich ist, um mir die nötigen Mengen Skandium zu bereiten. Da es notwendig war, für das Laboratorium verhältnismäßig große Mengen der Lösungen zu verarbeiten (etwa 3500 Liter), konnte an die Verwendung der Flußsäure nicht gedacht werden. Ich habe gefunden, daß sich zu diesem Zwecke käufliches, nicht ganz reines Ammoniumfluorid eignet, und arbeitete folgendermaßen: In eine große Porzellanschale gibt man $1\frac{1}{2}$ kg käuflicher, roher Salzsäure von der Dichte 1,16 (etwa 31 Prozentig), und fügt unter ununterbrochenem Mischen portionsweise fein durchgesiebte Oxyde zu im Gewichte von 1 kg, wobei sich große Mengen Chlors entwickeln. Das breiige Gemisch läßt man über Nacht stehen, bis die Chlorentwicklung nachgelassen hat, und erwärmt es 4 Stunden unter zeitweiligem Mischen auf dem Wasserbade, bis das freie Chlor fast vollkommen ausgetrieben ist. Das breiige Gemisch wird dann in einem großen Glasgefäß mit 5 Liter Wasser gemischt, nach dem Absetzen des Ungelösten durch einen Leinensack filtriert. Ist das Filtrat dann noch etwas trübe, so läßt man es 24 bis 48 Stunden absitzen, bis es sich vollkommen geklärt hat.

Auf diese Weise geht das gesamte, in den Oxyden enthaltene Skandium in die Lösung. Um das Skandium zu fällen, bereitet man folgende Lösung: 100 g käufliches Ammoniumfluorid werden in 1 Liter Wasser gelöst, mit einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt und dann so viel Ammoniak zugefügt, bis die Flüssigkeit intensiv purpurrot gefärbt ist. Man läßt die Lösung über Nacht stehen, filtriert von dem gebildeten Niederschlag ab und versetzt das klare Filtrat mit verdünnter Salzsäure bis eben zur sauren Reaktion. Da dabei die Glasgefäße etwas geätzt werden, wählt man ältere Gefäße zur Bereitung dieser Lösung. Die auf diese Weise bereitete, sehr mäßig salzsaure Ammoniumfluoridlösung wird zu der oben erwähnten Chloridlösung (aus 1 kg der Oxyde) unter Rühren hinzugegossen. In den ersten Augenblicken bildet sich ein voluminöser Niederschlag, welcher beim Rühren verschwindet, so daß die Lösung fast vollkommen klar erscheint. Schon nach einigen Stunden bildet sich aber ein feinpulveriger Niederschlag von Skandiumfluorid, welches sich binnen 24 Stunden kompakt absetzt. Die klare Flüssigkeit, welche nur Spuren von Skandium enthält, wird durch Dekantation entfernt. Das rohe Fluorid wird mit 1 n. HCl-Lösung ausgewaschen, bis es eine fast reinweiße Farbe angenommen hat. Das Waschen mit bloßem Wasser ist nicht zu empfehlen, denn durch Hydrolyse des Ferrichlorids entstandenes Ferrihydroxyd verunreinigt leicht das Skandiumfluorid. Auf diese Weise wurden in einer relativ kurzen Zeit etwa 700 kg Wolframitoxyde verarbeitet, und die Menge des erhaltenen, nicht ganz reinen Skandiumoxydes ging weit über 2 kg hinaus. Obwohl in großen Glasgefäßen gearbeitet wurde, haben diese keinen sichtbaren Schaden erlitten. Ich habe diese Methode zur beiläufig quantitativen Bestimmung des Skandiums in meinen Wolframitoxyden verwendet und fand in 200 g Oxyden 0,664 g rohes $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0,33\%$, also eine Menge, welche der Bestimmung Meyers (l. c. 2) gut entspricht. Die Fällung des Skandiums als Fluorid eignet sich auch gut zur qualitativen Bestimmung von Skandium, namentlich wenn nicht gar zu viel Thorium zugegen ist. Ich konnte die Gegenwart von Sc in 5 g von Wolframitoxyden deutlich nachweisen, obwohl diese beiläufig nur etwa 0,015 g Sc_2O_3 enthalten. Das Skandiumfluorid kann nämlich ziemlich leicht in solchen Niederschlägen mikroskopisch nachgewiesen werden, denn es bildet charakteristische, kugelförmige oder halbmondförmige Kristallaggregate.

Auf diese Weise erhaltenes Skandiumfluorid enthält etwas Fe, Mn, weiter Ca, Pb, Cu, Sn, Spuren von Mo, W und geringe Spuren von Thorium, Ytterbium und Yttrium.

Das rohe Fluorid wird, am besten in noch feuchtem Zustande, folgendermaßen verarbeitet:

Zu 35 g pastenförmigem Skandiumfluorid werden langsam 80 g konzentrierte Schwefelsäure ($D = 1,84$) zugegeben und in einer Platinschale auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die HF-Dämpfe verschwunden sind. Wird nachher der Schaleninhalt in eine größere Menge von destilliertem Wasser gegossen, so löst sich fast alles klar auf. Das in der Lösung enthaltene Skandium wird mit überschüssigem Ammoniak gefällt und das rohe Hydroxyd durch Dekantation ausgewaschen. Ich habe eine große Menge von rohem Hydroxyd in der gerade nötigen Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst und spektralanalytisch geprüft. Die Lösung zeigte in einer Schicht von 40 cm auch nicht eine Andeutung eines Absorptionsspektrums, so daß ich sagen kann, daß bunte Erden der Ceriumgruppe auch in Spuren nicht vorhanden sind, und auch keine größere Menge von farbigen Yttererden. Während dieser Arbeit habe ich beobachtet, daß das Trennen des Skandiums von den gewöhnlichen Metallen: Mangan, Molybdän und Wolfram nicht weniger schwierig ist als die Trennung von den übrigen seltenen Erden. Da in dieser Hinsicht, außer Meyers Arbeiten (l. c.), noch gar zu wenig gearbeitet wurde, habe ich diesen Fragen größere Aufmerksamkeit gewidmet.

Es scheint, daß man mittels der üblichen analytischen Methoden leicht z. B. Mangan, Molybdän oder Wolfram von Skandium trennen kann, jedoch ist dem in Wirklichkeit nicht so. Relativ leicht ist die Trennung von Skandium und Eisen, wenn von letzterem nur Spuren oder geringe Mengen anwesend sind. Die Lösung des eisenhaltigen Skandiumchlorides wird unter stetem Mischen mit einer ammoniakalischen Ammoniumcarbonatlösung versetzt, bis eine fast klare Lösung entsteht. Wird zur Skandiumchloridlösung bloß „neutrale“ Lösung von Ammoniumcarbonat zugesetzt, so scheidet sich ein dichter Niederschlag aus, welcher in „neutraler“ Ammoniumcarbonatlösung praktisch unlöslich ist. Wird zu solcher Lösung eine genügende Menge von Ammoniumsulfid zugefügt, so scheidet sich alles Eisen als Ferrosulfid ab. Ist man genötigt, größere Skandiummengen zu verarbeiten, wie es bei mir der Fall war, dann ist es vorteilhafter, statt Ammoniumcarbonat das Kaliumcarbonat anzuwenden, und man arbeitet dann folgendermaßen: In eine ziemlich konzentrierte Skandiumchloridlösung gibt man portionsweise festes K_2CO_3 unter stetem Mischen, bis sich das zuerst ausgeschiedene Skandiumcarbonat vollständig, und zwar als komplexes Carbonat gelöst hat. Man sättigt eine zehnpromzentige K_2CO_3 -Lösung mit Schwefelwasserstoff und gießt sie zur Skandium-Kaliumcarbonatlösung. Eisen scheidet sich als Ferrosulfid ab. Man muß dann zwei bis drei Tage warten, bis die Lösung eine rein gelbe Farbe angenommen hat; dann ist alles

Eisen ausgefällt. Die Anwendung von K_2CO_3 hat den großen Vorteil, daß man mit bedeutend konzentrierteren Lösungen arbeiten kann als im Falle des Ammoniumcarbonates.

Weit schwieriger ist die Trennung des Skandiums von Mangan, wie auch J. R. Meyer¹⁾ ausdrücklich betont. Wird eine Chloridlösung, die Mangan in kleiner Menge enthält, mit Ammoniumcarbonat bis zur Lösung versetzt, so löst sich alles vollkommen auf, und nur, wenn eine bedeutendere Menge von Mangan vorhanden ist, fällt dieses teilweise als Carbonat aus. Durch Zufügen einer genügenden Menge von Ammoniumsulfid scheidet sich das Mangan auch als Sulfid unvollkommen aus, wie es A. Classen²⁾ beobachtet hat. Nach langen Versuchen fand ich folgende zwei Methoden, die sicher zum Ziele führen: Man bereitet eine Skandiumammoniumcarbonatlösung, wie oben angegeben wurde, und leitet einen mit Bromdämpfen beladenen Luftstrom ein³⁾; ist Mangan anwesend, so färbt sich die Lösung gelb bis gelbbraun, und es scheidet sich in Form der Hydroxyde aus. Da aber Manganihydroxyde leicht durchs Filter gehen, stellt man die Lösung auf einige Minuten auf das Wasserbad. Dabei scheidet sich etwas vom Skandiumcarbonat aus und der dichte manganhaltige Niederschlag läßt sich gut abfiltrieren, das Filtrat ist bei vorsichtigem Arbeiten manganfrei. Noch besser hat sich bei mir folgende Methode bewährt: Liegt eine Ammoniumskandiumcarbonatlösung vor, so gibt man so viel Jodjodkaliumlösung zu, daß die Lösung auch nach längerem Stehen mäßig braun erscheint. Binnen 24 Stunden scheiden sich Manganihydroxyde feinpulverig aus; um sie leicht filtrierbar zu machen, bereitet man verdünnte, schwach ammoniakalische Chlorcalciumlösung, die unter stetigem Mischen so lange zugegeben wird, bis ein flockiger Niederschlag bestehen bleibt. Derselbe setzt sich rasch ab, enthält alles Mangan neben Calcium und eine sehr kleine Menge von Skandium und kann bequem abfiltriert werden. Eine Kaliumskandiumcarbonatlösung wird auch auf dieselbe Weise von Mangan vollständig befreit. Ich habe mich überzeugt, daß andere Methoden der Manganabscheidung, durch Ferricyankalium, das Fällen von Sc als Oxalat in schwach salpetersaurer Lösung usw. nicht zum Ziele führen. Auch die geringsten Manganspuren verursachen, daß das sonst farblose Skandiumhydroxyd in der Luft eine schöne Rosa-Amethystfarbe annimmt; das durch Glühen von solchem Hydroxyd gewonnene Oxyd zeigt ebenfalls schöne Rosa-Amethystfarbe. Um vorhandenes Molybdän von

1) J. R. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 60, 142 (1908).

2) A. Classen, Zeitschr. f. analyt. Chemie 8, 370 (1869).

3) Wolf, Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 520 (1882).

Skandium zu trennen, wandte ich folgendes Verfahren an: Versetzt man eine mäßig konzentrierte Lösung von Natriummolybdat mit einer mäßigen Menge von Ameisensäure, erwärmt und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, so scheidet sich alles Molybdän quantitativ als Sulfid aus, ohne daß man unter Druck, wie bis jetzt, arbeiten muß. Eine Mo-haltige Skandiumlösung wird mit Ammoniak versetzt, bis sich ein Niederschlag gebildet hat, worauf man langsam Ameisensäure unter stetigem Mischen zugibt, bis sich alles gelöst hat, und verfährt dann weiter, wie oben angedeutet. Da sich dieses einfache Verfahren sehr gut auch zur gravimetrischen Mo-Bestimmung eignet, sind wir zurzeit mit eingehendem Studium der Methode im hiesigen Laboratorium beschäftigt. Eine direkte und bequeme Methode zur Scheidung von Wolfram und Skandium aufzufinden, gelang mir nicht; durch Schmelzen von festem Sc_2O_3 mit überschüssigem KOH oder NaOH gelingt es zwar, das Wolfram bis auf Spuren zu entfernen, aber beim Auswaschen geht das Skandiumoxyd leicht durchs Filter. Ich fand, daß sowohl Spuren von Wolframsäure, wie Kieselsäure selbst, sich beim Umkristallisieren von Skandiumformiat vollkommen abscheiden (s. w. u.).

Auf Grund dieser Erfahrungen wird das oben erhaltene rohe Skandiumhydroxyd folgendermaßen verarbeitet: Man löst es in reiner Salzsäure und dampft auf dem Wasserbade ab. Das rohe Chlorid bleibt unter diesen Umständen gewöhnlich als gelbes Oel flüssig, welches nach dem Erkalten zu festen Kristallen erstarrt. Das Chlorid wird in der nötigen Menge Wasser gelöst, die Lösung durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff von Pb, Cu, Sn befreit, das Filtrat nach dem Zerstören von H_2S mit festem K_2CO_3 versetzt und Mangan, wie oben angegeben wurde, entfernt. Das manganfreie Filtrat wird nun mit Kalisulphatlösung versetzt und das abgeschiedene Eisensulfid usw. entfernt. Das Filtrat wird mit reiner Salzsäure bis zur mäßig sauren Reaktion versetzt und wiederum mit H_2S gründlich gesättigt. Um noch vorhandene Spuren von Calcium und weiter große Mengen von Kalium zu entfernen, gießt man die Skandiumchloridlösung in eine große Menge von verdünntem Ammoniak; das ausgeschiedene $\text{Sc}(\text{OH})_3$ wird gründlich ausgewaschen. Wird das ausgewaschene Hydroxyd in der gerade genügenden Menge Salzsäure gelöst, so sind alle fremden Elemente, bis auf Spuren von W, SiO_2 und fremde seltene Erden, namentlich Thorium, entfernt.

Um das Thorium, Yttrium und Ytterbium, welche sich in meinem Skandium in Spuren befanden, zu entfernen, wandte ich zuerst das von J. R. Meyer (l. c.) angegebene Natriumcarbonatverfahren an, wobei ich mit Glasgefäßen

in folgender Weise arbeitete: Das ScCl_3 wurde in 20prozentiger Lösung von Na_2CO_3 gelöst (siehe J. R. Meyer, l. c.) und die Lösung im Glaskolben auf dem Wasserbade 4 bis 6 Stunden erhitzt. Dabei scheidet sich das Skandiumnatriumcarbonat in glasglänzenden Kristallen an den Wänden ab, so daß die Lösung, die neben etwas Sc das meiste Th enthält, abgegossen werden kann. Es werden die Glasgefäße dabei ziemlich angeätzt. Da das Doppelcarbonat durch Wasser hydrolytisch gespalten wird, wird mit nur wenig kaltem Wasser gewaschen; umkristallisieren läßt es sich nicht. Ich habe diese Prozedur dreimal wiederholt. Aus 100 g rohem Sc_2O_3 schied sich so einige Gramm von thoriumhaltigem Sc_2O_3 aus, dessen Aktivität gemessen wurde: Es war sehr deutlich aktiv, nach 48 Stunden stieg die Aktivität um etwa 50%. Die Natur der Emanation erwies sich als Thoriumemanation. Die erhaltenen Sc-Doppelcarbonate wurden in Chlorid übergeführt und nach J. R. Meyers (l. c.) Angaben mit überschüssiger Lösung von Natriumthiosulfat, aber in der Kälte gefällt, wobei sich Sc größtenteils ausschied. Auch diese Methode wurde dreimal wiederholt. Dabei wurde beobachtet, daß das Sc-Thiosulfat sich besonders gut abschied, wenn die Chloridlösung sehr mäßig sauer war; aus neutralen Lösungen ausgeschiedenes Thiosulfat war ziemlich voluminös und ließ sich schwer auswaschen. Das erhaltene Sc-Thiosulfat wurde in Hydroxyd und dieses in Formiat umgewandelt; die Formiatlösung wurde durch Abdampfen konzentriert, dann etwa $\frac{1}{3}$ Vol. konzentrierter Ameisensäure zugefügt, worauf man durch weiteres Abdampfen schön kristallisierendes Formiat erhielt. Dasselbe wurde bereits von W. Crookes beschrieben¹⁾. Ich habe beobachtet, daß das Formiat nur aus ziemlich stark sauren Lösungen kristallisiert; werden „neutrale“, verdünnte Lösungen abgedampft, so scheiden sich infolge der Hydrolyse basische(?), voluminöse Formiate ab. Neutrale, stark konzentrierte Lösungen bilden leicht übersättigte Lösungen, die nach Zugabe von Ameisensäure schnell kristallisieren. Kristallinisches Formiat löst sich langsam in kaltem, schneller in siedendem Wasser. In konzentriertem Alkohol (96prozentigem) löst sich reines festes Formiat nur unbedeutend, entgegen den Angaben von W. Crookes (l. c.). Auch in kaltem oder siedendem Methylalkohol ist es praktisch unlöslich. Mit Hilfe von Aethyl- oder Methylalkohol kann man aber auch aus konzentrierten Lösungen des Formiates festes Salz nicht abscheiden; mit zehnfachem Volum Alkohol versetzt, bleibt die Lösung klar, erst nach mehreren Tagen oder Wochen scheidet es sich teilweise aus, wahrscheinlich als basisches

1) Sir W. Crookes, Zeitschr. f. anorg. Chemie 61, 364 (1909).

Formiat, welches fest an den Gefäßwänden haftet und in Wasser sich nur teilweise löst.

Festes Formiat zersetzt sich schon bei mäßigem Glühen, das dabei resultierende Sc_2O_3 ist sehr voluminös und wird durch die entweichenden Gase zerstäubt; erst durch starkes Glühen auf dem Gebläse wird es dichter und schneeweiß.

Da auch die Formiate der übrigen Yttererden leicht kristallisieren und untereinander verschiedene Löslichkeit aufweisen („Ytterbiumformiat“ z. B. löst sich nach Marignac¹⁾ sehr leicht in weniger als der gleichen Menge Wasser), habe ich eine ganze Reihe fraktionierter Kristallisationen von gereinigtem Sc-Formiat durchgeführt, um eventuell anwesende Spuren fremder Erden zu entfernen. Es wurden im ganzen über 300 Kristallisationen durchgeführt. Die am wenigsten löslichen Fraktionen gaben ein sehr weißes Oxyd, welches absolut inaktiv war. Bei der spektrographischen Prüfung, welche freundlichst von Herrn Professor G. Eberhard in Potsdam ausgeführt wurde, zeigte das Oxyd absolut normales Sc-Spektrum, war absolut frei von Y, Th und Yb, enthielt jedoch sehr geringe Spuren von Ca, Cu und Pb, die teilweise aus den Gefäßen, teilweise aus der angewandten Ameisensäure stammten. Die Fraktionen des am leichtesten löslichen Formiates geben ebenfalls weißes, inaktives Oxyd. Spektrographisch wurden neben normalem Sc-Spektrum noch Spuren von „Ytterbium“ aufgefunden, weiter etwas Ca, Cu, Pb und Sn, und zwar in Spuren, jedoch nicht die geringste Spur von Y oder Thorium.

Auf Grund dessen kann ich sagen, daß die Methode von Meyer-Winter (l. c. 2) sich ausgezeichnet zur Entfernung von Yttrium und Thorium aus Skandium eignet, jedoch nicht zur vollkommenen Entfernung des Ytterbiums. Deshalb ist es notwendig, wenn spektral reine Sc-Präparate bereitet werden sollen, die Methode von Meyer-Winter mit der fraktionierten Formiatkristallisation zu kombinieren. Ich habe weiter beobachtet, daß man nicht eine so große Reihe von Kristallisationen ausführen muß, um Yb-Spuren zu entfernen, und daß schon etwa zehn Kristallisationen vollkommen ausreichen, wenn man auf die kleine Sc-Menge, die sich in Mutterlaugen befindet, verzichtet.

Ich habe weiter versucht, das Skandium durch Umkristallisieren von Oxalat aus siedendem Wasser zu reinigen, da es bekanntlich unter den Oxalaten der seltenen Erden am meisten löslich ist. Das ursprüngliche Oxalat enthielt Spuren von Th, Yb und minimale Spuren von Yttrium. Das Sc_2O_3 , welches aus dem umkristallisierten Oxalat erhalten wurde, enthielt auf Grund der spektrographischen Prüfung reich-

lich Ytterbium, Spuren von Yttrium, war jedoch vollkommen thoriumfrei. Diesem Befund entsprach auch die Aktivitätsmessung des in Wasser unlöslichen Teiles, welches schwach aktiv war. Ein anderes, spektralreines Sc-Oxalat habe ich in siedendem Wasser gelöst, und die kalt gesättigte Lösung zur Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur gestellt. Die nach etwa einem Jahr erhaltenen Kristalle wurden im hiesigen Mineralogischen Institute des Herrn k. k. Hofrat Prof. Dr. K. Vrba gemessen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche:

Das Skandiumoxalat kristallisiert hexagonal, $c = 1,2484$, Kombination $P(10\bar{1}1)$, mit $\infty P(10\bar{1}0)$.
 $10\bar{1}1 : 10\bar{1}0 = 34^\circ 45'$.

Die $\infty P(10\bar{1}0)$ Flächen sind fast immer horizontal gestreift, $P(10\bar{1}1)$ gewöhnlich sehr glatt und glänzend. Die Kristalle sind den einfachsten Quarzkristallen außerordentlich ähnlich. Unter den bekannten Oxalaten zeigt keines ähnliche Kristallform.

Während der Arbeiten mit Sc-Oxalat wurden unter anderem folgende Eigenschaften beobachtet: In siedender Lösung von Ammoniumoxalat löst sich das Sc-Oxalat reichlich, nach dem Erkalten scheidet es sich nach mehreren Tagen mikrokristallinisch aus; im Filtrat sind beträchtliche Sc-Mengen vorhanden. Wird diese gesättigte Lösung über H_2SO_4 längere Zeit gelassen, kristallisiert das Ammoniumoxalat aus, welches fast Sc-frei ist, die Mutterlauge scheidet nach dem Verdünnen mit Wasser Sc-Oxalat mikrokristallinisch aus. Aus gesättigten Skandiumammoniumoxalatlösungen scheidet, ähnlich wie bei Thorium, die Essigsäure das Sc-Oxalat fast vollkommen aus. Das Sc-Oxalat löst sich auch in siedender Lösung von Ammoniumacetat, und aus dieser Lösung scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser das Oxalat teilweise, durch Essigsäure fast vollkommen aus. Aus einer wässrigen Lösung von Sc-Formiat scheidet sich durch Oxalsäure das Sc-Oxalat nur langsam aus, aber in ziemlich großen, gut ausgebildeten Kristallen; nach 24 Stunden ist Sc bis auf Spuren ausgeschieden.

Schon zu Anfang dieser Untersuchung, die ich mit einigen Unterbrechungen seit Ende 1908 durchführe, beobachtete ich, daß das Skandiumfluorid namentlich in warmer Ammoniumfluoridlösung löslich ist, wie auch von J. R. Meyer¹⁾ kurz angedeutet wurde. Aus der Lösung kristallisiert farbloses, in Wasser ziemlich lösliches Salz, welches, nach dem analytischen Verhalten zu urteilen, ein komplexes Ammoniumsalz der Fluorskandiumsäure darstellt. Das Salz ist bloß in Gegenwart von etwas Fluorammonium in Lösung

1) Marignac, Compt. rend. 87, 578 (1878).

1) J. R. Meyer und O. Hauser, Analyse der seltenen Erden und Erdsäuren, S. 115.

beständig, sonst wird eine wässrige Lösung in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zersetzt unter Abscheiden von voluminösem Fluorid. Andere seltene Erden verhalten sich in dieser Beziehung ganz anders: Thorium, Yttrium, Cer oder Gadoliniumfluorid (Herr G. Urbain stellte mir eine wunderschöne Probe des Gd_2O_3 zur Verfügung, wofür ich ihm an dieser Stelle herzlichst danke) mit Ammoniumfluoridlösung digeriert, gehen auch nicht spurenweise in die Lösung, bloß das feinpulverige ThF_4 geht ein wenig durch das Filter, wodurch eine Löslichkeit vorgetauscht werden kann. In konzentrierter Flußsäure wird namentlich $Ce(OH)_4$ merklich mit gelber Farbe gelöst. Ist das $Ce(OH)_4$ praseodym- und neodymbaltig, so gehen auch diese in ziemlich großer Menge in Lösung. Um ein Urteil über diese Methode zu gewinnen, arbeitete ich mit synthetischen Gemischen von Sc und anderen Edelerden. 10 g Sc_2O_3 wurden mit 1 g rohen Ceritoxiden gemischt, in Fluoride übergeführt, diese mit NH_4F -Lösung am Wasserbade digeriert, und noch warm durch ein gehärtetes Filter filtriert. Das Sc-haltige Filtrat wurde in neutrales Sulfat übergeführt; es war in der Lösung absolut frei vom Absorptionsspektrum. Sodann mit NH_4OH , dann mit Ammoniumcarbonat und Hydroperoxyd versetzt, zeigte es sich absolut Ce-frei. Daraus resultierendes Sc_2O_3 war absolut weiß. Wurde dieselbe Operation mit einem gewöhnlichen Filter ausgeführt, so zeigte sich die Lösung frei von Absorptionsbanden. Im Filtrat konnten mit H_2O_2 nur sehr undeutliche Spuren (?) von Ce aufgefunden werden. Das resultierende Sc_2O_3 hatte einen minimalen Stich ins Gelbe. Die in NH_4F unlöslichen Fluoride enthielten nur minimale Spuren von Sc. Ähnliche Versuche stellte ich auch mit synthetischen Skandium-Thoriumgemischen an. Das daraus wieder erhaltene Skandiumoxyd war auch nach langer Zeit absolut inaktiv. Auf Grund dieser Beobachtung konnte ich Sc bedeutend schneller von Th und anderen Y-Erden reinigen. Da die Bereitung von Skandiumfluorid mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, arbeitet man einfacher folgenderweise: Reines, von den gewöhnlichen Elementen befreites Sc (siehe oben) wird in Chlorid übergeführt, auf dem Wasserbade durch Abdampfen zur Trockne von überschüssiger Säure befreit und in einer solchen Menge Wasser gelöst, daß 1 g Sc_2O_3 sich in 60 g Lösung befindet. Die Lösung wird in ein paraffiniertes Gefäß gegeben und unter stetigem Rühren 7 g festes, reines Ammonfluorid auf 1 g Sc_2O_3 zugegeben. Man läßt bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umrühren 24 bis 48 Stunden stehen, filtriert vorsichtig ab, so daß das Filtrat in einer Platinschale absolut klar erscheint und dampft zur Kristallisation ab. Wird das ausge-

schiedene Salz umkristallisiert, eventuell nochmals filtriert, dann ist das Sc absolut frei von fremden Erden, namentlich von Thorium. Durch heftiges Glühen von festem Ammoniumskandiumfluorid erhält man Sc_2O_3 . Ich habe bemerkt, daß bei Anwesenheit von Mn im Skandium das Fluorsalz weinrosarot kristallisiert, und das Mn-Fluorsalz läßt sich auch durch wiederholte Kristallisation nicht entfernen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine bequeme Methode zur Abscheidung von Skandium aus Wolframitoxyden angegeben, die sich auch zum mikroskopischen Nachweis von Skandium eignet.

2. Es wurde bewiesen, daß das namentlich von Ogawa beobachtete Sulfid nicht einem unbekanntem Elemente angehört, sondern, daß es sich um unreines Kupfersulfid handelt.

3. Es wurden Methoden ausgearbeitet, die zur sicheren Trennung des Skandiums von Eisen, Mangan und Molybdän angewandt werden können.

4. Es wurde gefunden, daß sich die R. J. Meyer-Wintersche Methode zur Trennung des Skandiums von Thorium gut bewährt, daß sie aber zur vollkommenen Trennung kleiner Mengen Ytterbiums und Yttriums nicht genügt. Sie muß noch mit der fraktionierten Kristallisation des Formiates verbunden sein, um spektral reines Skandium zu erhalten.

5. Es wurden einige Eigenschaften des Oxalates und Formiates studiert.

6. Die Beobachtung von J. R. Meyer, daß das Skandium komplexe, wasserlösliche Fluoride bildet, wurde bestätigt und auf Grund dieser Eigenschaft die einfache und sichere Trennung des Skandiums von den übrigen Edelerden ausgearbeitet.

7. Durch fraktionierte Kristallisation des Skandiumformiates wurde nachgewiesen, daß das Skandium einfach und nicht komplex ist.

Ich benutze gern diese Gelegenheit, dem Herrn Prof. Dr. Eberhard meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu können für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er für mich die nötigen spektrographischen Prüfungen ausführte. Meine recht bescheidene Laboratoriumsausstattung erlaubte mir nicht, diese Prüfungen allein ausführen zu können.

* Bei dieser Arbeit erfreute ich mich der Mitarbeit meiner Frau, Ph. Dr. A. Sterba-Böhm. Ich spreche ihr für die dabei bewiesene Geduld meinen verbindlichsten Dank aus.

Prag, im Januar 1914. Chemisch-Pharmazeutisches Institut der k. k. Böhm. Universität.

(Eingegangen: 13. März.)