Über das Sulfat und Oxalat der Scandinerde.

Von

F. WIRTH.

Mit 2 Figuren im Text.

I.

Über die Löslichkeitsverhältnisse des Sulfats und Oxalats des Scandiums in Säuren, die bei der analytischen Trennung und Reindarstellung dieses Elementes eine große Rolle spielen, sind bisher keine systematischen Untersuchungen ausgeführt worden.

Bezüglich des Sulfats gibt der Entdecker des Scandiums, L. F. NILSON¹, nur an, daß es außerordentlich leicht in Wasser löslich ist. Nach CROOKES² enthalten 100 Teile der bei 12° gesättigten Lösung 44.5 Teile wasserfreies Scandiumsulfat.

Das Oxalat des Scandiums ist nach diesen Autoren etwas löslich in Säuren und sogar in Wasser. NILSON gibt an, daß 100 ccm einer 1%igen Schwefelsäure 0.0274 g $\text{Sc}_2\text{O}_3 = 0.0926$ g Oxalathydrat lösen. Nach R. J. MEYER³ bedarf es daher eines großen Überschusses an Oxalsäure, um das Oxalat aus saurer Lösung annähernd vollständig zu fällen. Nach diesem Autor⁴ löst eine 10%ige Salzsäure beim Siedepunkt 0.8, eine 20%ige 1.8% Oxalathydrat auf.

Nach meinen Versuchen ist bei 25° allein das 5-Hydrat $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stabil, das bei etwas höherer Temperatur als 100° in das Bihydrat $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ übergeht. Das Pentahydrat ist an der Luft nicht hygroskopisch. Es ist beträchtlich in Wasser löslich, allein schon geringe Mengen freier Schwefelsäure setzen die Löslichkeit ganz enorm herab. Es verhält sich also ganz genau

¹ Berl. Ber. 1880, 1430 u. 1439.

² Z. anorg. Chem. 61, 349.

³ Analyse d. selt. Erden u. Erdsäuren 1912, S. 116.

⁴ Z. anorg. Chem. 67 (1910), 398.

wie das gleichfalls schwach basische Erbiumsulfatenneahydrat.¹ In nachstehender Tabelle sind die erhaltenen Werte eingetragen.

Tabelle 1.

Bodenkörper	Lösungsmittel n. d. H_2SO_4	In 100 g Fl. sind gelöst bei 25° Oxyd	$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Wasser	10.23	28.27
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Wasser	10.41	28.77
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}$ -n.	10.60	29.29
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1-n.	7.192	19.87
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4.86	3.026	8.363
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9.73	0.476	1.315
$\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$	22.35	0.175	—

Von den bisher untersuchten Sulfaten der seltenen Erden besitzt also das Scandiumsulfat die größte Löslichkeit in Wasser. Nimmt man für die Wasserlöslichkeit den Mittelwert, so sind in 100 g

Flüssigkeit 28.52 g $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 = 35.32$ g $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gelöst. 100 ccm Wasser lösen also bei 25° 54.61 g Scandiumsulfatpentahydrat auf. Über die Löslichkeit der Sulfate von den Spaltungsprodukten des alten

¹ F. WIRTH, Z. anorg. Chem. 76 (1912), 174.

Ytterbiums liegen noch keine exakten Angaben vor, doch scheint das Ytterbium im allgemeinen sehr leicht lösliche Salze zu bilden. Die Löslichkeit des Erbiumsulfats in Wasser ist bedeutend geringer. In 100 g Flüssigkeit sind bei 25° nur 11.94 g $\text{Er}_2(\text{SO}_4)_3$ gelöst.¹

II.

Das Oxalat des Scandiums fällt aus schwach saurer Lösung mit Oxalsäure als schlecht kristallisiertes Pentahydrat $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aus, das bei ca. 120° glatt in das Monohydrat übergeht. In schön kristallisierter Form erhält man es, wenn eine heiß gesättigte Lösung des Oxalats in Ammonoxalat durch Salzsäure zersetzt wird.

Ich bestimmte vorläufig die Löslichkeit des Oxalats in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration bei 25°. Tabelle 2 und Fig. 2 enthalten die Resultate.

Tabelle 2.

Normalität der H_2SO_4	In 100 g Flüssigkeit sind gelöst:	
	g Sc_2O_3	g $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$
1	0.0444	0.1148
2.1	0.0995	0.2573
2.43	0.1132	0.2904
3.57	0.1625	0.4202
4.32	0.2008	0.5192
4.86	0.2256	0.5884

Das Oxalat der Scandinerde ist also von allen bisher untersuchten Oxalaten der seltenen Erden am schwersten in Schwefelsäure löslich. Wendet man z. B. eine 4.32-norm. H_2SO_4 an, so sind

Fig. 2.

¹ F. WIRTH, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 174.

bei 25° in 100 g Flüssigkeit gelöst: 0.88 g La_2O_3 , 0.75 g CeO_2 , 0.7 g Er_2O_3 , 0.44 Gd_2O_3 , 0.43 Sm_2O_3 , 0.20 Sc_2O_3 und 0.11 ThO_2 .

Die Löslichkeitswerte des Scandiums nähern sich mehr den bei der Untersuchung des Thoroxalats¹ gefundenen Zahlen, die ebenfalls in Fig. 2 eingetragen wurden.

Um den Einfluß von überschüssiger Oxalsäure zu ermitteln, wurde Scandiumoxalat 12 Tage bei 25° mit einer Lösung geschüttelt, die bezüglich der $\text{H}_2\text{SO}_4 = 2.43$ -norm., bzw. der Oxalsäure $= \frac{1}{2}$ -norm. war. In 100 g Flüssigkeit wurden 0.0284 g Sc_2O_3 gefunden, während in 100 g einer 2.43-norm. Schwefelsäure, der keine überschüssige Oxalsäure zugesetzt ist, 0.1123 g Sc_2O_3 gelöst sind. Die Löslichkeitserniedrigung beträgt also in diesem Falle $= 74.71\%$.

¹ F. WIRTH, *Z. anorg. Chem.* **76** (1912), 174.

Berlin, *Anorg.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule.*