

354. L. F. Nilson: Ueber das Atomgewicht und einige charakteristische Verbindungen des Scandiums.

[Der k. Akademie der Wissensch. zu Stockholm am 9. Juni 1880 mitgetheilt¹⁾.]

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meinen früheren Aufsätzen²⁾: „Ueber Scandium, ein neues Erdmetall“ und „Ueber die Ytterbinerde“ ist es schon zur Genüge dargethan, dass nach partieller Zersetzung von scandiumhaltigem Ytterbiumnitrat in der Hitze nach dem dort näher angegebenen Verfahren der ganze Scandiumgehalt sich mit den im kochenden Wasser ungelösten, basischen Nitraten abscheidet, während eine scandiumfreie, reine Ytterbinerde in der Mutterlauge gelöst bleibt. Zur Zeit der genannten Publikationen hatte ich durch wiederholte, derartige Zersetzungen ein ytterbinhaltiges Präparat der neuen Erde vom Molekulargewichte $RO = 105.83$ schliesslich gewonnen, konnte aber, da dasselbe nur 0.3 g betrug, kaum versuchen ein noch reineres Oxyd durch erneuertes Abtreiben darzustellen. Nachher ist es mir durch Verarbeiten von 10 k Euxenit gelungen ganz reine Scandinerde in solcher Menge zu bereiten, dass ich damit nicht nur das Atomgewicht des Scandiums feststellen, sondern auch einige charakteristische Verbindungen desselben näher studiren konnte. Die Resultate dieser Untersuchungen erlaube ich mir hier anzuführen.

Was die Verarbeitung des Euxenits anbelangt, so verweise ich auf meinen vorhergehenden Aufsatz. Dort ist angeführt, dass das Nitrat der rohen Erden, zur völligen Schmelzung erhitzt, so dass rothgelbe Dämpfe eben anfangen sich zu entwickeln, beim Kochen mit Wasser einen ungelösten, gelbrothen Rückstand lieferten, welcher hauptsächlich aus Thorerde bestand. Aus dem weiter unten angegebenen Verhalten des Scandiumnitrats in der Hitze, wobei es reichliche Dämpfe salpetriger Säure abgeben kann, ohne jedoch in Wasser unlösliche, basische Salze zu geben, schloss ich, dass im eben genannten, rothgelben Rückstand Scandinerde kaum vorkommen könnte. Aus dem Filtrate von demselben schied ich durch zweimal erneuertes, stärkeres Abtreiben ungefähr $\frac{1}{10}$ der sämmtlichen Erden ab und stellte durch mehrmals wiederholte Zersetzungen des Nitrats ein sehr reines Scandiumoxyd daraus dar. Der übrige Scandiumgehalt des Minerals concentrirte sich natürlich in den letzten bei Bereitung reiner Ytterbinerde gewonnenen, basischen, unlöslichen Nitraten, worin die noch vorhandene Scandinerde in der That auch wiedergefunden wurde. Es ist mir gelungen, aus diesem Materiale etwa 2 g Scandiumoxyd theils vollkommen rein, theils beinahe rein darzustellen; ausserdem verdanke ich meinem Collegen, Hrn. Cleve,

1) Öfvers. af. K. Swenska. Vet. Akad. Förhandl. 1880, No. 6.

2) Diese Berichte XII, 550 und 554.

einige scandiumhaltige Rückstände aus Gadolinit und Keilhaut, welche er-gütigst zu meiner Verfügung gestellt hat.

Nach dem angewandten Verfahren kommt die Scandinerde zuletzt mit der Ytterbinerde allein vermisch't vor. Die Eigenschaften, welche sie charakterisiren und es möglich machen dieselben von einander zu trennen, sind: 1) das schon vorher erwähnte Verhalten des Scandiumnitrats weit leichter in der Hitze zersetzt zu werden, als das entsprechende Ytterbiumsalsz und 2) das Verhalten des Scandiumsulfats zu einer gesättigten Kaliumsulfatlösung, wobei das ganz unlösliche Scandiumdoppelsulfat: $3 K_2 SO_4 + Sc_2 3 SO_4$ sich abscheidet, während Ytterbiumsulfat in einer solchen Lösung ohne Rückstand leicht löslich ist.

Die letztere Eigenschaft ist von ganz besonderem Interesse. Durch folgenden Versuch bin ich im Stande darzuthun, dass Scandium unter den erwähnten Umständen vollständig abgeschieden wird, so dass reine Ytterbinerde in der Mutterlauge bleibt. Etwa 3 g einer Erde $RO = 58.26$ wurde als neutrales Sulfat in einigen ccm Wasser gelöst und die Lösung durch eine hinreichende Menge Kaliumsulfats, welches in einem Platinnetz darin aufgehängt war, allmählich gesättigt. Schon nach Verlauf von ein paar Stunden bedeckten sich der Boden und die Wände des Gefässes mit einem krystallinischen Absatz des Doppelsalzes. Es setzt sich in kleinen, zu warzenförmigen Aggregaten verwachsenen Säulen ab; das Aussehen dieser Aggregate ist sehr charakteristisch. Nach ein paar Tagen wurde das Doppelsulfat auf's Saugfiltrum genommen und mit einer gesättigten Kaliumsulfatlösung gewaschen, die im Filtrate vorhandene Erde mit Ammoniak gefällt, das Hydrat gewaschen und dann in Salpetersäure gelöst, die Lösung desselben wieder mit Ammoniak gefällt, die Fällung vollständig ausgewaschen und endlich in Oxalat umgesetzt. Die daraus durch Glühen gewonnene Erde wog 1.0864 g und ergab 1.7486 g neutrales, wasserfreies Sulfat. Das Atomgewicht des darin vorhandenen Metalls berechnet sich danach zu 172.88 und da das Atomgewicht des Ytterbiums = 173.0 ist¹⁾, so folgt, dass die unter diesen Umständen noch gelöste Erde aus reiner Ytterbinerde bestand. Es ist also möglich auf diesem Wege einen Scandiumgehalt vollständig aus dieser Erde zu entfernen.

Aus dem gebildeten Kaliumscandiumsulfat schlug ich die Erde mit Ammoniak nieder und reinigte sie nach dem soeben erwähnten Verfahren; dann wurde ihr Nitrat vier Reiben partieller Zersetzungen in der Hitze unterworfen und in jedem Falle das Molekulargewicht RO derjenigen Erde bestimmt, welche dabei in der Mutterlauge zurückblieb:

¹⁾ Siehe meinen Aufsatz No. 1.

Reihe 1.	0.2271 g Erde	ergaben	0.4540 g Sulfat;	RO = 80.07
- 2.	0.2200 - - -		0.5758 - - -	RO = 49.47
- 3.	0.1665 - - -		0.4384 - - -	RO = 49.72
- 4.	0.1944 - - -		0.5274 - - -	RO = 46.70.

Obwohl Ytterbiumsulfat in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat sehr leicht und ohne Rückstand löslich ist, enthielt das gefällte Scandiumdoppelsulfat ein wenig Ytterbin, welche jedoch in der Mutterlauge nach der Zersetzungsreihe 1) grösstentheils zurückblieb.

Das Sulfat derjenigen Erde, welche in der Zersetzungsreihe 4) sich als unlösliches, basisches Nitrat abgeschieden hatte, wurde in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, die dabei abgeschiedene, sehr geringe, gelbbraune Fällung abfiltrirt, das Filtrat mit ein paar Tropfen Salpetersäure gekocht und dann mit Ammoniumoxalat in äquivalenter Menge gefällt, das Oxalat gewaschen, getrocknet und geglüht. Es war nun, infolge des sehr niedrigen Molekulargewichts, welches für die in der Mutterlauge nach der Reihe 4) noch gelöste Erde gefunden wurde, sehr wahrscheinlich, dass das vorliegende und auf diese Weise gereinigte Präparat reine Scandiumerde enthielt. Die folgenden Versuche, durch welche das Atomgewicht des Scandiums festgestellt wird, bestätigen diese Vermuthung. Hierzu wurde die zur vollsten Weissgluth erhitzte Erde in concentrirter Salpetersäure gelöst, eine genügende Menge Schwefelsäure hinzugefügt, die Flüssigkeit zuerst im Wasserbade, dann auf dem Sandbade und zuletzt über freiem Feuer vorsichtig und bei einer solchen Temperatur abgedampft, dass nur die freie Schwefelsäure sich verflüchtigte, so dass ein Rückstand von neutralem, in Wasser vollständig löslichem Scandiumsulfat hinterblieb. Den Tiegel mit der Erde und dem Sulfat liess ich vor den Gewichtsbestimmungen unter einem Exsiccator mit Phosphorsäureanhydrid erkalten: es gelang mir auf diese Weise die aus der Hygroskopicität der beiden gewogenen Substanzen herrührenden Fehler vollständig zu eliminiren. Die Empfindlichkeit der angewandten Bunge'schen Wage war 0.1 mg. Die Constantwägung der Substanzen nahm nur einen Augenblick in Anspruch.

Versuch	Gewogene Erde	Gebildetes Sulfat	Procentgehalt des Sulfats		Atomgewicht des Scandiums
			von Sc_2O_3	von SO_3	
1.	0.3379	0.9343	36.166	63.834	43.99
2.	0.3015	0.8330	36.194	63.806	44.07
3.	0.2988	0.8257	36.187	63.813	44.05
4.	0.3192	0.8823	36.178	63.822	44.02
Mittel			36.181	63.819	44.03

Die vier Bestimmungen geben also genau dieselbe Zahl und doch sind sie nicht mit einer und derselben Erde ausgeführt; ich wandte nämlich zu Versuch 1) die Erde in dem Zustande an, worin ich dieselbe unmittelbar nach dem Glühen des Oxalats erhielt; Versuch 2) führte ich dagegen nur mit einem kleinen Theil der ganzen Erdquantität aus, welche sich als basisches, unlösliches Salz abschied, nachdem das Nitrat der Erde einer partiellen Zerlegung unterworfen und mit kochendem Wasser behandelt war, und Versuch 3—4) endlich mit derjenigen Erde, welche nach dieser Behandlung in der Mutterlauge gelöst blieb. Daraus ist es, glaube ich, einleuchtend, dass die Scandinerde vollkommen homogen sein muss und dass das Atomgewicht des Scandiums in der Zahl 44.0 seinen richtigen Ausdruck gefunden hat, was um so viel grösseres Interesse hat, als dieselbe genau mit dem Atomgewicht zusammenfällt, das Mendelejeff nach seinem periodischen Gesetz dem vorausgesetzten Grundstoffe Ekabor = 44.0 beilegte. Die Eigenschaften des Scandiumoxyds stimmen auch mit denjenigen des Ekaboroxyds, insofern dieselbe von ihm im Voraus angegeben sind, im Wesentlichen überein und es bleibt deshalb kein Zweifel übrig, dass mit dem Scandium auch das Ekabor entdeckt ist.

Das aus meinen Bestimmungen hergeleitete Atomgewicht ist um eine Einheit niedriger als der Werth, den Cleve¹⁾ dem reinsten Produkt beilegte, welches er darzustellen vermochte. Da sein Atomgewicht 45.12 daraus verursacht sein muss, dass das Oxyd noch ytterbinhaltig war, berechnet es sich nun, dass dasselbe aus einem Gemisch von 1.3 pCt. Ytterbin und 98.7 pCt. Scandin bestand. Da Hr. Thalén, dieses nicht unbedeutenden Ytterbingehalts ungeachtet, keine fremde Substanz bei der Spektraluntersuchung darin finden konnte, so scheint die Wage, um zwei Stoffe mit von einander so weit entfernten Atomgewichten wie Sc = 44 und Yb = 173 auf ihre Reinheit zu prüfen, ein weit empfindlicheres Instrument zu sein, als sogar das feinste Spektroskop. Ohne Zweifel ist diese Thatsache eine Folge der grossen Lichtstärke und Intensität, welche Scandium-Spektrallinien zeigen; und diese Eigenschaft derselben beruht wieder darauf, dass Scandiumchlorid gewiss weit flüchtiger als Ytterbiumchlorid ist.

Bei meinen bisherigen Arbeiten habe ich nun Gelegenheit gehabt folgende Verbindungen des Scandiums näher kennen zu lernen:

Scandiumoxyd, Scandinerde, Scandin: Sc_2O_3 . Weisses, lockeres, leichtes, unschmelzbares und feuerfestes Pulver, das dem Aussehen nach viele Aehnlichkeit mit der Beryllerde oder der Magnesia hat. Durch Glühen des Hydrats, Sulfats oder Nitrats erhalten, löst

1) Öfvers. af Svenska Vet. Akad. Förhandl. September 1879.

es sich ohne besondere Schwierigkeit beim Kochen mit concentrirter Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure; die durch Glühen des Oxalats abgeschiedene Erde wird etwas langsamer von diesen Säuren aufgenommen. In der Kälte scheint sie garnicht und in Wasserbadhitze nur sehr langsam angegriffen zu werden. Wird die Erde mit Schwefelsäure verdampft, so tritt die Bildung von Sulfat ein, vollständig aber erst nach mehrmals erneutem Abdampfen. Die Lösungen sind wasserhell, erzeugen keine Absorptionsstreifen im Spektrum und haben, wenn sie neutral sind, einen zuerst süßen, gleich darauf indessen sehr zusammenziehenden Geschmack. — Die Erde hat ein specifisches Gewicht = 3.864, ihr Molekularvolumen ist = 35.19, die specifische Wärme 0—100° = 0.1530 und die Molekularwärme = 20.81. — Die Erde verursacht keine Flammenfärbung, eben so wenig wie ihre Salze; das Funkenspektrum des Chlorids ist aber ausgezeichnet schön, enthält mehr als 100 helle Linien verschiedener Brechbarkeit und wird nächstens von Hrn. Thalén beschrieben. Schon das Chlorid desjenigen Präparats, worin ich das Scandium zuerst beobachtete, gab mehrere Linien grosser Lichtintensität; ein Umstand, der die Vermuthung veranlasste, dass das Atomgewicht des Elementes vielleicht nicht viel niedriger sein würde, als das damals erreichte Minimum oder 89.83, berechnet für ScO. Es pflegen nämlich die Spektrallinien eines Stoffes erst dann mit voller Stärke und Intensität hervorzutreten, wenn derselbe in reinem oder beinahe reinem Zustande im Funkenspektrum untersucht wird. Aus den oben mitgetheilten Atomgewichtsbestimmungen geht nun indessen hervor, dass eine Erde RO = 105.83, welche aus Scandiu und Ytterbin besteht, nur 29.5 pCt. dieser Erde enthalten kann. Mein ursprüngliches Präparat von diesem Molekulargewicht wog nur 0.3 g und enthielt folglich nicht mehr als 0.0885 g Scandiu. Da nun auch Ytterbiumchlorid ein sehr schönes Funkenspektrum giebt und dessenungeachtet die Scandiumlinien so stark und deutlich hervortraten bei Benutzung eines Oxyds, das noch einen Ytterbingehalt von nicht weniger als 70.5 pCt. enthielt, so folgt schon daraus, dass die Scandiumlinien von ungewöhnlicher Lichtstärke sein müssen. Diese Umstände und die Thatsache, dass die Basicität der damals bekannten Gadoliniterden mit steigendem Molekulargewicht abnahm, veranlasste meine Vermuthung, dass das neue Oxyd nicht zu diesen Erden zu rechnen, sondern nach der Formel ScO₂ zusammengesetzt und das Atomgewicht unter diesen Voraussetzungen etwa 170 wäre. Nachdem nun aber die Beryllerde — wie aus den hier folgenden Aufsätzen hervorgehen dürfte — unter die s. g. Gadolin- und Ceriterden, und zwar als erstes Glied der Gruppe von Sesquioxiden, die die seltenen Erden bilden, gestellt werden muss, so fällt dieser Grund selbstverständlich weg; nichts hindert, dass die Scandierde zwischen die Beryll- und Yttererde eingeschaltet wird, denn die

Basicität der Erden nimmt zuerst mit steigendem Molekulargewicht zu, um ihren Höhepunkt in der Yttererde zu erreichen; dann nimmt sie dagegen wieder ab und die Scandinerde ist somit zwar eine stärkere Basis als die Beryllerde, doch weit schwächer als die Yttererde und sogar schwächer als die Ytterbinerde.

Scandiumhydrat wird aus den Lösungen durch kaustisches Ammoniak gefällt ohne im Ueberschuss kaustischer Alkalien löslich zu sein; es gleicht den ungefärbten Hydraten der übrigen seltenen Erden und bildet eine gelatinöse, sehr voluminöse, mehr oder weniger durchsichtige, in Säuren leichtlösliche Fällung, die, bei 100° getrocknet, sehr stark einschrumpft, ein unbedeutendes, opakes, weisses Hydrat hinterlassend, das nach dem Glühen eine harte, porzellanartige Erde giebt, die von concentrirter Salpeter- und Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen wird.

Scandiumnitrat krystallisirt, wenn die Lösung der Erde in Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, in kleinen, feinen, radiär geordneten Säulen. Erhitzt man das Salz vorsichtig über freiem Feuer, so giebt es Salpetersäure ab, schmilzt und bildet nach dem Erkalten ganz wie die Nitrate der übrigen seltenen Erden, eine klare, durchsichtige, glasartige, lösliche Masse. Setzt man die Erhitzung noch weiter fort, so dass sich reichliche, rothgelbe Dämpfe entwickeln, so nimmt das vorher geschmolzene Salz plötzlich eine teigige Consistenz an oder wird sogar fest, ist aber dennoch in kochendem Wasser ohne Rückstand löslich. Die dabei gebildeten, basischen Nitrate des Scandiums sind nämlich, wie die entsprechenden Salze des Ytterbiums, in Wasser sehr leicht löslich, und um einen Theil der Scandinerde durch die Erhitzung des Nitrats in kochendem Wasser unlöslich zu machen muss man die Zersetzung sehr weit treiben. Man erhält dann theils eine weisse, lockere, unlösliche Fällung, die kaum Salpetersäure mehr enthält, theils eine milchige Flüssigkeit, die, selbst nach geraumer Zeit, nicht klar wird. Dieses Verhalten kennzeichnet, so viel ich weiss, die Scandinerde ganz besonders.

Bei den partiellen Zersetzungen des Scandiumnitrats habe ich immer über freiem Feuer gearbeitet und mit bestem Erfolg dabei den Siebbrenner eines Muenke'schen Universalbrenners benutzt. Moderirt man die kleine Flamme so, dass sie den Boden einer nicht zu dünnen Platinschale eben erreicht und rührt etwas um, so gelingt es ohne besondere Schwierigkeit, auch die empfindlichsten partiellen Zersetzungen zu bewirken.

Scandiumsulfat, a) Wasserfreies: $\text{Sc}_2 \cdot \text{O}_6 \cdot 3 \text{SO}_2$, wird am besten auf die Weise dargestellt, wie oben bei den Atomgewichtsbestimmungen schon gesagt ist. Beim Hinzufügen concentrirter Schwefelsäure zu der sehr sauren Nitratlösung scheidet sich das Sulfat

aus und beim Verdampfen im Wasserbade krystallisirt ein Sulfat in kleinen, wohlausgebildeten, durchscheinenden, vierseitigen, wahrscheinlich quadratischen Säulen. Nach Verjagen der freien Schwefelsäure bleibt das wasserfreie Salz als ein weisser, opaker Rückstand dieses Salzes zurück. Das erstere Salz enthält ohne Zweifel Wasser, wahrscheinlich zwei Moleküle, da das Sulfat mit sechs Molekülen Wasser bei 100° vier Moleküle davon abgibt. Uebergiesst man das wasserfreie Scandiumsulfat mit wenig Wasser, so tritt, wenigstens dem Gefühle nach, keine merkbare Wärmeentwicklung ein. Obwohl das Salz ausserordentlich leichtlöslich in Wasser ist, dauert es doch eine gewisse Zeit, ehe es sich mit Wasser vereinigt, man erhält damit zuerst eine milchige Flüssigkeit, worin sich beim Umrühren Partikelchen des wasserfreien Salzes mit seideartigem Glanz bewegen; in wenigen Minuten folgt dann vollständige Lösung, sofort beim Erhitzen. Vorsichtig über freiem Feuer erhitzt, behielt das Salz seine Säure und kann mithin sehr lange ohne Gewichtsverminderung erhitzt werden. Ueber der Flamme eines Bunsen'schen Brenners giebt es seine Säure fast gänzlich ab und lässt nach dem Weissglühen einen Rückstand reiner Erbinerde. Nach den oben angeführten Synthesen des Sulfats enthält es:

Scandiumoxyd	Sc ₂ O ₃	136	63.83
Schwefelsäure	3 SO ₃	240	36.17
		376	100.00.

Das specifische Gewicht des Sulfats ist = 2.579, des Molekularvolumen = 145.75, die specifische Wärme = 0.1639 zwischen 0° bis 100°, die Molekularwärme = 62.42.

b) Wasserhaltiges: Sc₂.O₆.3 SO₂ + 6 H₂O. Die syrupdicke Lösung des wasserfreien Salzes setzt bei gewöhnlicher Temperatur diese Verbindung in fester Form ab und geht zuletzt gänzlich darin über; die Krystalle sind sehr unansehnlich und bestehen aus sehr kleinen, zu kugelförmigen Aggregaten verwachsenen Prismen. Das Salz hält sich an der Luft unverändert, giebt aber bei 100° vier Moleküle Wasser ab, den Rest beim gelinden Erhitzen über freiem Feuer; es löst sich ausserordentlich leicht in Wasser. Die Analyse ergab folgende Werthe:

1) 0.3997 g gepressten Salzes verloren bei 110° 0.0578 g Wasser; über freiem Feuer gelinde erhitzt, gab es ferner 0.0285 g davon ab und hinterliess 0.3134 g wasserfreies Salz.

2) 0.5104 g gepressten Salzes verloren ebenso 0.0728 g und 0.0372 g Wasser und gab 0.4004 g wasserfreien Sulfats.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.		
Scandiumsulfat	Sc ₂ 3 SO ₄	376	77.68 pCt.	78.38	78.45 pCt.
Wasser	2 H ₂ O	36	7.44 -	7.16	7.29 -
Wasser	4 H ₂ O	72	14.88 -	14.46	14.26 -

Es verdient bemerkt zu werden, dass ein scandiumhaltiges Ytterbiumsulfat, auch wenn es nur sehr wenig Scandium enthält, immer nur sehr kleine und ebenso unbedeutende Krystalle wie das Scandiumsulfat selbst giebt, obwohl das reine Ytterbiumsulfat immer sehr deutliche, oft sogar grosse, glänzende Säulen bildet.

Kaliumscandiumsulfat: $3 K_2O_2SO_2 + Sc_2 \cdot O_6 \cdot 3 SO_2$. Zur Analyse wurde dieses Salz folgendermassen dargestellt: 0.6 g wasserfreies Sulfat wurde in etwa 3 ccm Wasser gelöst, 8 ccm einer gesättigten Kaliumsulfatlösung zugefügt und in der Flüssigkeit einige klare, grosse Kaliumsulfatkrystalle in einem Platinnetz aufgehängt. Nach zwei Stunden war schon das Sulfat grösstentheils als Doppelsalz niedergeschlagen und am folgenden Tage die Lösung scandiumfrei. Das Doppelsulfat bildet kleine, feine Säulen, oft zu warzenförmigen, ihrem Aussehen nach sehr charakteristischen Aggregaten verwachsen. Es verändert sich an der Luft bei 100° nicht, wird von kaltem Wasser sehr langsam, von warmem etwas leichter aufgenommen; in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung ist es unlöslich. Die Analyse gab folgendes Resultat:

1) 0.6733 g gepressten Salzes zeigte nach Erhitzen bei 100° keine Gewichtsveränderung und gab 0.1029 g Scandium, 1.0422 g Baryumsulfat = 0.3582 g SO_3 und 0.3862 g Kaliumsulfat = 0.2089 g K_2O .

2) 0.5794 g gepressten Salzes gaben ebenso 0.0893 g Scandium, 0.9035 g Baryumsulfat = 0.3102 SO_3 und 0.3312 g Kaliumsulfat = 0.1791 g K_2O .

		Berechnet		Gefunden	
				I.	II.
Kaliumoxyd	$3 K_2O$	282	31.40 pCt.	31.03	30.91 pCt.
Scandiumoxyd	$Sc_2 O_2$	136	15.14 -	15.28	15.41 -
Schwefelsäure	$6 SO_3$	480	53.46 -	53.20	53.54 -
		898	100.00 pCt.	99.51	99.86 pCt.

Cleve analysirte ein Salz: $2 K_2SO_4 + Sc_2 \cdot 3 SO_4$, aus dem Chlorid und einem Ueberschuss von Kaliumsulfat durch Abdampfen der Lösung in gelinder Hitze dargestellt, welches er als löslich in einer gesättigten Kaliumsulfatlösung bezeichnet; diese irrige Angabe, welche möglicherweise darauf beruhen kann, dass das angewandte Chlorid durch Chlorwasserstoffsäure sehr sauer gewesen war, veranlasste mich die Fällung näher zu untersuchen, worin er beim Verarbeiten von Keilbaut nur Cer, Lanthan und Didym zu entfernen geglaubt hatte, und ich fand auch darin eine recht beträchtliche Quantität Scandium, welche sich dabei, dem oben Gesagten nach, nothwendigerweise abscheiden musste.

Scandiumselenit. a. Neutrales: $Sc_2 \cdot O_6 \cdot 3 SeO + H_2O$. Neutrales Scandiumsulfat, mit einer äquivalenten Menge neutralen Natriumselenits gefällt, gab einen voluminösen, amorphen, unlöslichen

Niederschlag von neutralem Selenit; das neutral reagierende Filtrat enthielt weder Scandium, noch selenige Säure.

b. Diselenit: $\text{Sc}_2 \cdot \text{O}_6 \cdot 3\text{SeO} + 3\text{H}_2 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{SeO}$. Das neutrale Selenit wurde mit genau drei Molekülen seleniger Säure in wässriger Lösung behandelt und in gelinder Hitze abgedampft. Die Säure wirkte bald in der Hitze ein, das Volumen des Salzes wurde ausserordentlich viel geringer, und nach Verdunsten bis fast zur Trockne blieb ein mikrokristallinisches Salz in kleinen, zu kugelförmigen Aggregaten verwachsenen Prismen zurück. Es wurde mit Wasser gewaschen, worin es ganz unlöslich ist; die Mutterlauge enthielt keine Spur von Scandium. Kalte, verdünnte Chlorwasserstoffsäure scheint es auch nicht anzugreifen, beim Erhitzen tritt jedoch Lösung ein. Das Salz hält sich an der Luft unverändert, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als bei 100° . Die Analyse ergab:

1) 0.6926 g gepressten Salzes zeigten nach Erhitzen bei 100° keine Gewichtsveränderung und lieferten, zur Weissgluth erhitzt, 0.1146 g Scandiumoxyd.

2) 0.8592 g gepressten Salzes wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit einem grossen Ueberschusse schwefliger Säure erst bei gelinder Temperatur, dann im Wasserbade digerirt und ergaben 0.473 g Selen = 0.6646 g SeO_2 , und aus dem Filtrate davon 0.1414 g Scandinerde.

3) 0.83 g gepressten Salzes ergaben ebenso 0.456 g Selen = 0.6407 g SeO_2 und 0.1368 g Scandium.

		Berechnet		Gefunden		
				I.	II.	III.
Scandium	$\text{Sc}_2 \text{O}_3$	136	15.89 pCt.	16.46	16.48	16.55 pCt.
Selenige Säure	6 SeO	666	77.80 -	77.35	77.20	- -
Wasser	3 $\text{H}_2 \text{O}$	54	6.31 -	-	-	- -
		856	100.00 pCt.			

Cleve analysirte einen Selenit von der Zusammensetzung $3\text{Sc}_2 \text{O}_3 \cdot 10\text{SeO}_2 + 4\text{H}_2 \text{O}$, als amorphe Fällung aus Scandiumacetat und freier seleniger Säure erhalten. Da die Verbindung amorph war, in der Kälte gefällt und, wie es scheint, unmittelbar nach der Fällung untersucht worden ist, so ist die angegebene Verbindung nur ein zufälliges Gemisch des neutralen Selenites mit einem sauren Salz. Das unlösliche, neutrale Selenit muss nämlich einige Zeit mit der selenigen Säure erhitzt werden, um in saures Salz überzugehen; die sauren Selenite sind überdies immer krystallisirt.

Scandiumoxalat: $\text{Sc}_2 \cdot \text{O}_6 \cdot 3\text{C}_2 \text{O}_2 + 6\text{H}_2 \text{O}$. Zu einer warmen Lösung von 0.6225 g wasserfreien Scandiumsulfats fügte ich Oxalsäure in gelindem Ueberschuss hinzu. Die Flüssigkeit, welche im ersten Augenblick klar blieb, erfüllt sich plötzlich mit einer voluminösen Fällung, welche aus äusserst feinen, mikroskopischen Krystall-

nädelchen bestand. Binnen kurzer Zeit zieht sich diese Fällung bedeutend zusammen und geht gleichzeitig in Krystalle einer ganz anderen Form über: kleine, kurze, dicke, vierseitige Prismen in Combination mit mehreren anderen Formen. Nach zwölf Stunden filtrirte ich die Lösung ab, welche 50 ccm betrug und 0.4806 g Schwefelsäure enthielt, dampfte ein und bekam nach Glühen des Rückstandes 0.0137 g Scandinerde, entsprechend 0.0463 g des Oxalates. Daraus berechnet sich, dass 1 Th. Scandiumoxalat in 1080 Th. Wasser löslich ist, das 0.96 pCt. Schwefelsäure enthält. Auch in reinem Wasser ist das Oxalat etwas löslich. An der Luft hält es sich unverändert, verliert aber bei 100° vier Moleküle Krystallwasser. Die Analyse ergab:

0.7032 g gepressten Salzes verloren bei 100° 0.1155 g Wasser und lieferten nach dem Erhitzen zur Weissgluth 0.2084 g Scandinerde:

		Berechnet		Gefunden
Scandiumoxyd	Sc ₂ O ₃	136	29.57 pCt.	29.49 pCt.
Oxalsäure	3C ₂ O ₃	216	46.95 -	— -
Wasser	2H ₂ O	36	7.83 -	— -
Wasser	4H ₂ O	72	15.65 -	16.43 -
		460	100.00 pCt.	

Da Scandiumoxalat, dem Obigen nach, unvollständig aus dem Sulfate mit Oxalsäure gefüllt wird, Ytterbiumoxalat dagegen weit weniger löslich in verdünnter Schwefelsäure¹⁾ ist, so würde das Sulfat der gemischten Erden, mit Oxalsäure gefällt, in der Lösung eine scandinreichere Erde zurücklassen. Dies ist auch der Fall, was aus folgendem Versuche erhellt: etwa 3.5 g gemischter Erden vom Molekulargewicht RO = 64.6 wurden als Sulfat mit Oxalsäure gefällt; in der Mutterlauge blieb dabei eine Erde vom Molekulargewichte RO = 56.4, denn 0.1086 g Erde ergaben 0.2626 g Sulfat und ihr Scandingehalt war also nicht unbedeutend vermehrt.

Die Scandinerde ist ohne Zweifel ein Sesquioxyd: Sc₂O₃; ich will schliesslich die Gründe zusammenstellen, welche die Richtigkeit dieser Annahme beweisen:

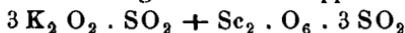
1) Scandium kommt in der Natur zusammen mit den übrigen seltenen Erden: R₂O₃, in den Mineralien Euxenit, Keilhaut und Gadolinit vor. Da das letztere Mineral viel ärmer daran ist, als die beiden vorigen, so scheint die Erde vorzugsweise die natürlichen Niobate, Tantalate und Titanate zu begleiten.

2) Die Lösungen des Scandiums werden, wie diejenigen der seltenen Erden, R₂O₃, von freier Oxalsäure gefällt; das Oxalat ist seinem Ansehen nach dem Ytterbiumsalz vollkommen ähnlich.

¹⁾ Vergl. Aufsatz 1.

3) Das Scandiumnitrat zeigt durch sein Verhalten bei höherer Temperatur eine unstreitige Uebereinstimmung mit dem entsprechenden Salze der übrigen, seltenen Erden, R_2O_3 .

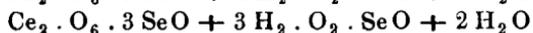
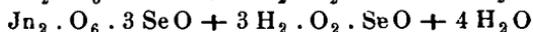
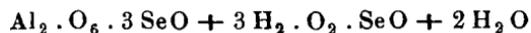
4) Die Zusammensetzung des Kaliumdoppelsulfats:



charakterisirt die Scandinerde als ein Glied der Gadolinit- und Ceriterden. Alle diese Erden — die Beryllerde einbegriffen¹⁾ — bilden nämlich Doppelsulfate derselben typischen Formel. Nur von der Yttererde ist ein solches Salz noch nicht analysirt; da dieselbe aber ein Salz sogar mit vier Molekülen Kaliumsulfat zu geben vermag, so dürfte die Existenz der typischen Verbindung nicht problematisch sein.

5) Die Eigenschaft des Kaliumdoppelsulfats in einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat unlöslich zu sein kennzeichnet Scandium besonders als ein Glied der Ceritmetalle. Man theilt, wie bekannt, die seltenen Erden in zwei Gruppen, diejenige des Gadolinit, deren Sulfate von einer gesättigten Kaliumsulfatlösung nicht gefällt werden, und diejenige des Cerits, deren Doppelsulfate darin unlöslich sind. Demzufolge gehört die Scandinerde der letzteren Gruppe an, und letztere umfasst folgende Metalle: Sc, $Y\alpha$ und $Y\beta$ [Marignac's], Ce, La, Di, während die Gadolinitgruppe Be, Y, Tr, x [Soret's], Er, Tn und Yb enthält.

6) Durch das Entstehen eines neutralen Selenits unter den oben erwähnten Umständen zeigt Scandium eine deutliche Uebereinstimmung mit der Yttererde, Erbin und Ytterbin, welche unter sämmtlichen seltenen Erden allein neutrale Selenite bilden; die übrigen geben nur basische Salze. Andererseits stimmt die Erde durch die Bildung des zweifach sauren Selenits beim Behandeln des neutralen Salzes mit drei Molekülen seleniger Säure, mit Al_2O_3 , In_2O_3 , Ce_2O_3 und La_2O_3 überein; unter ganz denselben Umständen gaben nämlich, wie ich früher gezeigt habe²⁾, diese Oxyde Selenite derselben Sättigungstufe:



Die Scandinerde zeigt also mit diesen Oxyden, R_2O_3 , eine unzweifelhafte Analogie, und auch von Beryllerde habe ich ein analoges Salz: $Be_2 \cdot O_6 \cdot 3 SeO + 3 H_2 \cdot O_2 \cdot SeO$, doch unter etwas veränderten Umständen, kennen gelernt.

7) Wie schon oben bemerkt, ist es von ganz besonderem Interesse, dass das aus meinen Bestimmungen hergeleitete Atomgewicht

¹⁾ Vergl. Aufsätze 3 u. 4.

²⁾ Diese Berichte VIII, 656.

des Scandiums genau dieselbe Zahl giebt, welche Mendelejeff dem Atom des von ihm vorausgesagten Grundstoffes Ekabors beigelegt hat, das ohne jeden Zweifel mit Scandium identisch ist. Da nun ebenso das Atomgewicht und die Eigenschaften des übrigens auch von Mendelejeff vorausgesagten Elements Ekaaluminium mit demjenigen des von Lecoq de Boisbaudran entdeckten Galliums zusammenfallen, so bestätigen sich dadurch auf das augenscheinlichste die Spekulationen des russischen Chemikers, welche nicht nur die Existenz der genannten Grundstoffe voraussehen liessen, sondern auch die wesentlichsten Eigenschaften derselben im Voraus anzugeben vermochten.

8) Die Molekularwärme und das Molekularvolumen der Skandin-
erde charakterisiren diese Erde als ein intermediäres Glied zwischen
Beryll- und Yttererde, wie diese Zahlen, einem späteren Aufsätze²⁾
entnommen, zur Genüge zeigen dürften:

	Molekularwärme	Molekularvolumen
Be_2O_3	18.61	24.97
Sc_2O_3	20.81	35.19
Y_2O_3	23.29	45.02
Er_2O_3	24.70	43.98
Yb_2O_3	25.45	42.94.

9) Die nämlichen Werthe für Scandiumsulfat¹⁾ führen zu der-
selben Schlussfolgerung, wenn man dieselben mit den Zahlen zusam-
menstellt, welche für die Sulfate der eben angeführten Erden experi-
mentell gefunden sind:

	Molekularwärme	Molekularvolumen
$\text{Be}_2\ 3\ \text{SO}_4$	62.37	129.07
$\text{Sc}_2\ 3\ \text{SO}_4$	62.42	145.75
$\text{Y}_2\ 3\ \text{SO}_4$	61.60	178.90
$\text{Er}_2\ 3\ \text{SO}_4$	64.50	168.65
$\text{Yb}_2\ 3\ \text{SO}_4$	65.87	167.12.

Es giebt mit einem Worte keine physikalische oder chemische
Eigenschaft der bisher bekannten Scandiumverbindungen, die nicht
mit der Annahme harmonirt, dass die Formel der Erde Sc_2O_3 ist
und fortgesetzte Untersuchungen des Scandiums und seiner Verbin-
dungen, deren Untersuchung ich mir bis auf weiteres vorbehalte,
werden ohne Zweifel dieses schon jetzt gewonnene Resultat bestätigen.

¹⁾ Aufsatz No. 4.

²⁾ Aufsatz No. 4.