

Methoden zur präparativen Darstellung reinen Scandiumoxids

VON JOACHIM MASSONNE

Herrn Professor Dr. L. Wolf zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Nach einer Literaturübersicht über Methoden zur Abtrennung und Reinigung von Scandiumverbindungen wird über die Trennung durch Ionenaustauschprozesse berichtet. Komplexelution mit Nitrilotriessigsäure und 2-oxyäthylimino-diessigsäure als Elutionsmittel nach dem Prinzip der Verdrängungselution bewirkt die Abtrennung von Eisen und den Seltenen Erden. Mittels Adsorption aus salzsäurehaltigen Lösungen an stark basischen Anionenaustauschern lassen sich eine Anzahl weiterer Elemente auch noch in geringen Konzentrationen abtrennen. Für eine Reinigung größerer Scandiummengen sind nur wenige Trennoperationen geeignet: Fällung als Scandiumammoniumtartrat, Fällung als Hydroxid, Ätherextraktion aus rhodanidhaltiger Lösung, Fällung von Aluminium und Seltenen Erden aus wäßrig-ätherischen Lösungen mit HCl und Adsorption einer Reihe von Elementen aus salzsäurehaltigen Lösungen durch Anionenaustauscher. Trennverfahren durch Komplexelution führen zwar zu sehr reinen Produkten, doch ist das Scandium aus den verdünnten, komplexonhaltigen Eluaten sehr schwierig zu gewinnen. Abschließend wird über die Reinigung von 120 g rohen Scandiumoxids durch Kombination mehrerer Trennverfahren berichtet.

Scandium steht in seinem chemischen Verhalten den Seltenen Erden einschließlich Yttrium und Lanthan (im folgenden als SE bezeichnet) nahe, ähnelt in vielen Reaktionen auch dem Thorium, Zirkon, Hafnium, Eisen, Mangan, Aluminium und Beryllium. Von diesen Elementen wird Scandium in seinem Vorkommen üblicherweise in mehr oder weniger großem Umfange begleitet; die Abtrennung dieser Elemente, zumal wenn nur noch geringe Mengen davon aus schon weitgehend gereinigten Scandiumverbindungen zu entfernen sind, ist schwierig.

Von FISCHER und BOCK¹⁾ sind die klassischen Fällungsmethoden gründlich überprüft worden. Nur die von MEYER²⁾ eingeführte Fällung als Ammoniumscandiumtartrat erwies sich als ausreichend selektiv, doch sind Mengen von < 1% der leichten SE, Zr, Hf, Th, Fe, Al und Mn nur schwierig zu entfernen, während die Trennung von den schweren SE unvollkommen ist. Die Fällung mit Ammoniak vermag Scandium

¹⁾ W. FISCHER u. R. BOCK, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 146 (1942).

²⁾ R. I. MEYER, Z. anorg. allg. Chem. **86**, 257 (1914).

von den Alkalien, Erdalkalien und Mangan abzutrennen, doch führen hier nur mehrfache Fällungen zum Ziel. IYA³⁾ fällt homogen mittels eines NH_3 -beladenen Luftstroms bei pH 4,9 bis 5,5 und erreicht so eine weitgehende Trennung von den SE. Als weitere Methode zur Trennung von den SE wird die fraktionierte Oxalatfällung in Gegenwart von Komplexonen angegeben. Die letzte, bei pH 1,6 bis 1,7 ausgefällte Fraktion soll aus reinem Sc-oxalat bestehen.

Ein weiteres, von FISCHER und seinen Mitarbeitern⁵⁻⁸⁾ aufgefundenes, sehr wirksames Trennverfahren macht sich die Tatsache zunütze, daß ScCl_3 in konzentrierter Salzsäure bzw. in HCl-gesättigtem Wasser-Äther-Gemisch gut löslich ist, während die Chloride der SE und von Al sehr schwer löslich sind. Neben ScCl_3 sind noch leicht löslich u. a. die Chloride von Ti, Zr, Hf, Th, Fe und Be.

Selektive Scandiumabtrennungen lassen sich mit Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren durchführen. Nach dem von FISCHER und BOCK¹⁾ eingeführten Trennverfahren wird Scandium aus einer rhodanidhaltigen Lösung ausgeäthert. Die Verteilungskoeffizienten zahlreicher anderer Elemente wurden von BOCK²⁾ bestimmt. Die SE, Zr, Hf, Th, Mn, Erdalkalien und Alkalien bleiben in der wäßrigen Phase, während insbesondere Al, Ti, Fe^{3+} , Be^{2+} Scandium in mehr oder weniger großem Umfange begleiten. Durch Äther-Extraktion aus salzsaurer Lösung nach ROTHE¹⁰⁾ kann Fe^{3+} entfernt werden¹⁾. Es konnte jedoch gefunden werden, daß bei Einsatz größerer Sc-Mengen die letzten Spuren Eisen (< 0,01%) nicht mehr zu entfernen waren.

Während sich Scandium aus 6 m HCl mit Diäthyläther nicht extrahieren läßt¹¹⁾, gelingt (nach PEPPARD und Mitarbeitern¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾) die

³⁾ V. K. IYA, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **236**, 608 (1953).

⁴⁾ V. K. IYA, J. Rech. Centre nat. Rech. Sci. 91 (1956).

⁵⁾ W. FISCHER, in FIAT Review **26**, 26-29 (1948).

⁶⁾ W. FISCHER, J. WERNET u. M. ZUMBUSCH-PFISTERER, Z. anorg. allg. Chem. **258**, 157 (1949).

⁷⁾ W. FISCHER u. W. SEIDEL, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 333 (1941).

⁸⁾ W. FISCHER, O. STEINHAMER u. E. HOHMANN, Z. analyt. Chem. **133**, 57 (1951).

⁹⁾ R. BOCK, Z. analyt. Chem. **133**, 110 (1951).

¹⁰⁾ J. W. ROTHE, Stahl und Eisen **12**, 1052 (1892).

¹¹⁾ H. M. IRVING, Quart. Reviews (London) **5**, 200 (1951).

¹²⁾ D. F. PEPPARD, J. D. FARIS, P. R. GRAY u. G. W. MASON, J. phys. Chem. **57**, 294 (1953).

¹³⁾ D. F. PEPPARD, G. W. MASON u. J. L. MAIER, J. inorg. and nucl. Chem. **3**, 215 (1956).

¹⁴⁾ D. F. PEPPARD, G. W. MASON, J. L. MAIER u. W. J. DRISCOL, J. inorg. nucl. Chem. **4**, 334 (1957).

¹⁵⁾ US Pat. 2824783 v. 25. 2. 1958.

Trennung Sc/Th, SE, Al, Zr mit gutem Erfolg durch Extraktion aus 6–8 m HCl bzw. 6–15,8 m HNO₃ mit n-Tributylphosphat bzw. di(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäure. Die Verteilung von Sc-Nitrat und anderen Metallnitraten zwischen ihrer wäßrigen Lösung und Diäthyläther wurde von BOCK und BOCK¹⁶⁾ untersucht. Für Scandium ergaben sich jedoch keine spezifischen Trennmöglichkeiten.

Unter den Trennverfahren, die die unterschiedliche Flüchtigkeit von zu trennenden Verbindungen ausnützen, ist in erster Linie die fraktionierte Sublimation der Chloride zu nennen. Die von MEYER und WINTER¹⁷⁾ zuerst zur Trennung Sc/Th verwendete Methode wurde von FISCHER und BOCK¹⁾ überprüft, die fanden, daß eine wirksame Trennung sowohl von den leichter flüchtigen Chloriden des Ti, Al, Fe, Hf, Zr und Be wie auch von den schwerer flüchtigen der SE, Erdalkalien und Alkalien möglich ist. Thorium ist dagegen nur bei mehrfacher Wiederholung der Sublimation abzutrennen. Merkwürdig beeinträchtigt wird die Trennung durch den apparativen Aufwand, die unvollständige Scandiumausbeute und die Einschränkung, daß nur mäßige Mengen verarbeitet werden können. Nach einer neueren Untersuchung von PETRU und Mitarbeitern¹⁸⁾ ist auch die Abtrennung von größeren Sc-Mengen durch fraktionierte Sublimation der Chloride möglich. Die Methode wird von ZIMMERMANN und INGLER¹⁹⁾ benutzt, um SE, Erdalkalien und Alkalien von vielen anderen Elementen, einschließlich Scandium, zu trennen. Auch die fraktionierte Sublimation der Acetylacetonate im Vakuum stellt nach FISCHER und BOCK¹⁾ ein wirksames Trennverfahren dar. Th, Zr, Hf werden völlig, die SE teilweise abgetrennt, Fe, Al und Be begleiten das Scandium. Die Scandiumausbeute ist jedoch unvollständig, zudem ist das Verfahren nur für kleine Mengen geeignet.

Ionenaustauscherverfahren stellen weitere Trennmöglichkeiten dar. Durch Komplexelexution von Kationenaustauschern mit verschiedenen Elutionsmitteln, die Sc-Chelatkomplexe bilden, können Trennungen erreicht werden. Mit Citronensäure trennten RADAKRISHNA²⁰⁾ mg-Mengen und IYA³⁾ auf größeren Säulen g-Mengen Sc von SE. STEWART verwendete zur Trennung von mg-Mengen Sc/SE α -Oxyisobuttersäure²¹⁾

¹⁶⁾ R. BOCK u. E. BOCK, Z. anorg. allg. Chem. **263**, 146 (1950).

¹⁷⁾ R. J. MEYER u. H. WINTER, Z. anorg. allg. Chem. **67**, 408 (1910).

¹⁸⁾ F. PETRU, B. HÁJEK, V. PROCHÁZKA u. J. VIT, Coll. Czech. Chem. Comm. **22**, 1534 (1957).

¹⁹⁾ J. B. ZIMMERMANN u. J. C. INGLER, Analytic. Chem. **32**, 241 (1960).

²⁰⁾ P. RADAKRISHNA, Anal. chim. Acta **8**, 140 (1953).

²¹⁾ D. C. STEWART, J. inorg. nucl. Chem. **4**, 131 (1957).

und Glycolsäure²²⁾ und ALMASY²³⁾ Milchsäure. Die stärker komplexbildenden Polyessigsäuren gestatteten die Abtrennung größerer Sc-Mengen. IYA und LORIERIS²⁴⁾ eluierten mit Nitrilotriessigsäure (NTE) und Äthylendiamintetraessigsäure (AeDTE), VICKERY²⁵⁾ untersuchte die Trennung mit Hydrazin-N,N'-diessigsäure. Nach dem Prinzip der Verdrängungselution, die sich bei der Trennung größerer Mengen Seltener Erden untereinander als erfolgreich erwiesen hatte, konnten SPEDDING und Mitarbeiter²⁶⁾ Scandium von SE, Fe, Ca und Mn durch Elution mit N-Oxyäthyl-äthylendiamintriessigsäure und AeDTE trennen. Die Entwicklungssäule lag in der H⁺- bzw. Pb²⁺- oder Cu²⁺-Form vor. FRITZ und UMBRET²⁷⁾ beschreiben ein schnelles Verfahren für die Trennung Y/Sc. Die AeDTE enthaltende Lösung wird auf pH 1,35 eingestellt und fließt durch eine auf diesen pH eingestellte Säule mit stark saurem Kationenaustauscher. Während Y zurückgehalten wird, läuft Sc durch.

Trennungsmöglichkeiten bestehen auch an stark basischen Anionenaustauschern. Nach KRAUS und NELSON²⁸⁾²⁹⁾³⁰⁾ werden Sc-Ionen aus 12–13 m HCl schwach absorbiert. Mg-Mengen Scandium können somit von Alkalien, Erdalkalien SE, Th, Al, Ni, die keine Absorption zeigen, getrennt werden. YOSHIMURA und Mitarbeiter³¹⁾ trennten auf diese Weise Sc/SE. Zahlreiche andere Elemente werden dagegen aus salzsäurehaltigen Lösungen viel stärker absorbiert als Sc, so daß sich daraus eine Möglichkeit ergeben müßte, geringe Mengen dieser Elemente auch in Gegenwart größerer Sc-Mengen abzutrennen. WALTER³²⁾ untersuchte das Anionenaustauschverhalten von Sc-Ionen in Gegenwart der Komplexbildner Oxalat, Citrat, Carbonat und Fluorid und trennte Tracermengen Sc/V, Ti. Diese Elementengruppe wurde auch von SCHINDEWOLF und IRVINE³³⁾

²²⁾ D. C. STEWART, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955; **7**, 321 (1956).

²³⁾ A. ALMASY, Acta chim. Acad. Sci. hung. **17**, 55 (1958).

²⁴⁾ V. K. IYA u. J. LORIERIS, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **23**, 1413 (1953).

²⁵⁾ R. C. VICKERY, J. chem. Soc. London 245 (1955).

²⁶⁾ F. H. SPEDDING, J. E. POWELL, A. H. DAANE, M. A. HILLER u. W. A. ADAMS, J. Electrochim. Soc. **102**, 683 (1958).

²⁷⁾ J. S. FRITZ u. G. R. UMBRET, Analyt. Chim. Acta **19**, 509 (1958).

²⁸⁾ K. A. KRAUS u. F. NELSON, Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1955/**7**, 113 (1956).

²⁹⁾ K. A. KRAUS, F. NELSON u. G. W. SMITH, J. physic. Chem. **58**, 11 (1954).

³⁰⁾ K. A. KRAUS u. F. NELSON, Amer. Soc. Testing Materials, Spez. Tech. Publ. No. 195, **27** (1958).

³¹⁾ J. YOSHIMURA, Y. TAKASHIMA u. H. WAKI, Nippon Kagaku Zasshi **79**, 1169 (1958); ref. CA **53**, 5015 (1959).

³²⁾ R. I. WALTER, J. inorg. nucl. Chem. **6**, 58 (1958).

³³⁾ V. SCHINDEWOLF u. J. W. IRVINE, Analytic. Chem. **30**, 906 (1958).

durch Anionenaustausch in Gegenwart von HF getrennt. Die Trennung Sc/Ba, Cr, V mit AeDTE am Anionenaustauscher wurde von KRAUS und NELSON³⁴⁾ beschrieben.

Es muß noch die Möglichkeit erwähnt werden, Scandium papierchromatographisch abzutrennen, ein Trennverfahren, welches sich naturgemäß nur für kleinste Materialmengen eignet³⁵⁾³⁶⁾³⁷⁾.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß kein bisher bekanntes Trennverfahren für Scandium genügend spezifisch ist, um allein eine völlige Abtrennung der Begleitelemente zu erreichen, nur die Kombination verschiedener Trennverfahren kann zum Ziel führen. Für die Gewinnung und Reinigung größerer Scandiummengen (50–500 g Sc_2O_3) kommen wenige Verfahren in Betracht, die bei geringerem apparativen und zeitlichen Aufwand die Verarbeitung möglichst konzentrierter Lösungen gestatten. Unter den Fällungsverfahren sind dies die Hydroxidfällung, die Fällung als Scandiumammoniumtartrat und die Fällung schwerlöslicher Chloride aus HCl-gesättigter Lösung. Gut geeignet sind Verteilungsverfahren, in erster Linie die Ätherextraktion von Sc-Rhodanid. Von den Verflüchtigungsverfahren ist die Sublimation der Chloride bei Durchsatz nicht zu großer Mengen brauchbar. Die bisher bekannt gewordenen Anionenaustauschverfahren sind nur für mg-Mengen geeignet. Von den Verfahren der Komplexelution von Kationenaustauschern sind die Verdrängungsverfahren, die zu sehr reinen Produkten führen können, für die Trennung größerer Mengen am besten geeignet. Nachteile sind die oft erhebliche Versuchsdauer (SPEDDING²⁶⁾ benötigt zur Reinigung von 84 g rohen Sc_2O_3 mehr als 80 Tage!), sowie die Notwendigkeit, Scandium aus verdünnten, komplexonhaltigen Lösungen abscheiden zu müssen. Eine wertvolle Ergänzung der präparativen Trennverfahren stellt die Absorption aus salzsäurehaltiger Lösung durch stark basische Anionenaustauscher dar. Eine HCl-haltige, konzentrierte ScCl_3 -Lösung fließt durch eine Anionenaustauschersäule. Während ScCl_3 die Säule passiert, werden je nach Cl^- -Konzentration zahlreiche andere Elemente absorbiert.

Experimentelles

Gewinnung von rohem Scandiumoxid

Als Ausgangsmaterialien dienten Thortveitit sowie ein Sc-Konzentrat, welches durch Silicofluoridfällung aus Rückständen beim Aufschluß von Wolframiten gewonnen war³⁸⁾.

³⁴⁾ F. NELSON, R. A. DAY u. K. A. KRAUS, *J. inorg. nucl. Chem.* **15**, 140 (1960).

³⁵⁾ O. H. JOHNSON u. H. H. KRAUSE, *Analytic. Chem.* **26**, 769 (1954).

³⁶⁾ M. LEDEKER, *Analyt. chim. Acta* **15**, 46 (1956).

³⁷⁾ S. KERTES u. M. LEDEKER, *Analyt. chim. Acta* **15**, 543 (1956).

³⁸⁾ Für die Überlassung dieses Sc-Konzentrates bin ich Herrn Dr. B. HÁJEK, Prag, zu großem Dank verpflichtet.

Thortveitit, mit einem Gehalt von 41,5% Sc_2O_3 und 8,5% SE, wurde nach VICKERY³⁹⁾ durch Chlorieren einer Mischung mit Kohle bei 800 °C und Herauslösen der Chloride mit verdünnter HCl aufgeschlossen. Aus der filtrierten Lösung wurden die Hydroxide mit Ammoniak gefällt, abfiltriert, gewaschen und zu rohem Sc_2O_3 bei 700 °C verglüht. Das Sc-Konzentrat mit etwa 26% Sc_2O_3 wurde in einer Porzellanschale durch mehrstündiges Erwärmen mit H_2SO_4 auf dem Sandbad aufgeschlossen. Der Rückstand wurde mit Wasser verrührt, von Unlöslichem abfiltriert und in der klaren Lösung die Hydroxide mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, gewaschen und bei 700 °C zu rohem Sc_2O_3 verglüht. Das so erhaltene rohe Sc_2O_3 enthielt etwa 90% Sc_2O_3 , daneben waren zahlreiche Elemente nachweisbar, vor allem SE, Fe, Al, Ca, Mg, Mn, W, Cr, Cu, Ti, Th, Be, Si.

Reinigung von Scandiumoxid durch Verdrängungselution vom Kationenaustauscher

Rohes Sc_2O_3 wurde zunächst nach der Vorschrift von FISCHER und BOCK¹⁾ durch Ätherextraktion aus einer NH_4SCN -Lösung gereinigt. Das gereinigte Sc_2O_3 wurde qualitativ durch Emissionsspektralanalyse untersucht, es enthielt neben Fe, Al, Mn und Be noch geringe Mengen schwere SE und Übergangselemente wie Cu, Zn, Pb, Cr, Ti.

Als Elutionsmittel wurde zunächst Nitrilotriessigsäure (NTE) eingesetzt. Gearbeitet wurde nach einer Arbeitsweise, die sich bei der Trennung der SE bewährt hatte^{40) 41) 42)}. Die Austauschersäulen, $\varnothing = 2,2$ cm, wurden mit Wofatit KPS 200, Korngröße 0,2 bis 0,4 mm, gefüllt. Säule I, 83 cm lang, wurde mit 18 g Sc_2O_3 (gelöst in HCl) beladen. Säule II, 110 cm lang, lag in der Zn^{2+} -Form vor. Das Elutionsmittel, 0,079 m NTE, 0,026 m Ammoniumacetat, wurde mit NH_3 auf pH = 8,0 eingestellt. Die Fließgeschwindigkeit in den Säulen betrug 0,5 cm/min. Der Elutionsverlauf war folgender:

Sc wurde zusammen mit Zn eluiert, während die SE durch Zn zurückgehalten wurden. Nach 8 l Eluat war alles Sc eluiert. Die Analyse der Fraktionen ergab, daß > 80% des eingesetzten Scandiums völlig frei von SE, Fe, Al und Be erhalten wurde. Eisen wurde in den ersten Fraktionen gefunden, während die letzten Sc-Fraktionen kleine Mengen an schweren SE und Y enthielten. Offensichtlich ist der Fe-NTE-Komplex stabiler als der Sc-NTE-Komplex. Die Aufarbeitung der Fraktionen erwies sich als umständlich, da es mit keinem Fällungsmittel gelang, Sc in Gegenwart von Komplexonen quantitativ zu fällen. Die einzelnen Fraktionen wurden zur Trockene eingedampft, die organische Substanz durch Kochen des Rückstandes mit $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ zerstört und nach Aufnehmen mit Wasser und Filtration Sc mit Ammoniak gefällt. Durch zweimaliges Ausfällen wurde Zn weitgehend entfernt, das Sc-Hydroxid zu Oxid verglüht und analysiert. Die Versuchsdauer betrug etwa 4 Tage.

Es wurde auch versucht, mit einer Entwicklungssäule in der H^+ -Form zu trennen. Als Elutionsmittel sind nur genügend wasserlösliche Komplexonen brauchbar. Auf Grund der Erfahrungen mit 2-oxyäthyliminodiessigsäure (HIMDA) als Elutionsmittel bei der Trennung der SE⁴³⁾, wurde dieses Komplexon für die Scandiumtrennung eingesetzt. 11,0 g Sc_2O_3 wurden in HCl gelöst und an einer Austauschsäule, $\varnothing = 2,0$ cm, $l = 110$ cm, gefüllt mit Wofatit KPS-200, H^+ -Form, Korngröße 0,2–0,4 mm, absorbiert. Anschließend wurde die Säule mit Wasser gewaschen. Sc war am oberen Säulenteil (etwa 50%) ab-

³⁹⁾ R. C. VICKERY, J. Chem. Soc. London 3113 (1956).

⁴⁰⁾ L. WOLF u. J. MASSONNE, Chem. Technik 10, 290 (1958).

⁴¹⁾ J. MASSONNE, Chem. Technik 10, 591 (1958).

⁴²⁾ J. MASSONNE, Österr. Chem.-Ztg. 60, 16 (1959).

⁴³⁾ L. WOLF u. J. MASSONNE, J. prakt. Chem. (4) 5, 21 (1957).

sorbiert, die restliche Säule lag noch in der H^+ -Form vor. Als Elutionsmittel diente eine 0,2 m Lösung von HIMDA + 0,02 m Ammonacetat, die mit NH_3 auf $pH = 5,0$ eingestellt worden war. Die Elution wurde bei einer Temperatur von $70^\circ C$ und einer Fließgeschwindigkeit von 0,5 cm/min durchgeführt. Das Aufarbeiten der Fraktionen erfolgte wie beim NTE-Versuch. Nach 2 l brach Sc durch, nach 4,5 l war alles Sc eluiert. Die Trennung Sc/Fe, SE war schlechter als beim NTE-Versuch, nur etwa 50% des Sc_2O_3 konnte in reiner Form erhalten werden. Die Versuchsdauer betrug 2 Tage. Auch eine Elution durch eine Säule in der Cu^{2+} -Form brachte keine verbesserten Trennergebnisse.

Reinigung von Sc_2O_3 an stark basischen Anionenaustauschern in salzsäurehaltiger Lösung

10 g Sc_2O_3 , welches zuvor durch mehrfache Rhodanid-Äther-Extraktion gereinigt worden war, wurde in Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden je 1 mg Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , V^{5+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} (als Lösung der Chloride) zugefügt. Das Sc_2O_3 enthielt danach je 0,01% dieser Elemente. Die Lösung wurde auf 100 ml verdünnt und auf eine Konzentration von 1,0 m freie HCl eingestellt. Zwei Austauschersäulen, $\varnothing = 1$ cm, $l = 20$ cm wurden mit Dowex 1 · 10, Cl^- -Form, Korngröße 0,2–0,4 mm, gefüllt. Säule I wurde mit 2,0 m HCl und Säule II mit konzentrierter HCl gewaschen. Die Sc-Lösung strömte durch Säule I mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min. Anschließend wurde portionsweise mit 40 ml 2,0 m HCl gewaschen. Die Eluate wurden auf etwa 30 ml eingengt und mit 100 ml konzentrierter HCl aufgenommen. Diese Lösung strömte durch Säule II, danach wurde portionsweise mit 100 ml konzentrierter HCl nachgewaschen. Die Eluate wurden auf etwa 30 ml eingedampft, mit Wasser auf 500 ml verdünnt und mit NH_3 das Sc-Hydroxid gefällt, welches zu Oxid verglüht wurde. Es wurden 9,7 g Sc_2O_3 von rein-weißer Farbe erhalten. Die emissionsspektralanalytische Analyse (Fe, Cu, Co, Zn, Cd, V) bzw. naßchemische Spurenanalyse (Hg, Sn, Pb) ergab, daß alle zugesetzten Elemente bis auf Gehalte von $< 0,0001\%$ entfernt waren.

Reinigung einer größeren Menge Scandiumoxids durch Kombination verschiedener Methoden

Rohes Sc_2O_3 (130 g) wurde zunächst durch zweimaliges Fällern als Sc-Ammoniumtartrat in 10 l Bechergläsern gereinigt. Die zweite Fällung wurde bei $700^\circ C$ verglüht und 120 g eines nur noch schwach gelblich gefärbten Oxids erhalten. Für die weitere Reinigung wurden alle Reagenzien besonders behandelt und in Polyäthylenflaschen aufbewahrt. Wasser wurde bidestilliert. Salzsäure destilliert und Ammoniakwasser durch Einleiten von NH_3 -Gas in bidestilliertes Wasser hergestellt. Ammoniumrhodanid wurde extraktiv gereinigt. 2 kg NH_4SCN wurden in 2 l 0,1 m HCl gelöst und die Lösung viermal mit je 2 l frisch destilliertem Äther ausgeschüttelt. Nach der 2. und 3. Extraktion wurden je 60 ml 2 m HCl zugesetzt. Nach der 4. Extraktion wurde die Lösung vorsichtig im Vakuum auf etwa 2,5 kg eingedampft, auf $0^\circ C$ abgekühlt und das kristallisierte NH_4SCN abgesaugt. 1,3 kg NH_4SCN wurden erhalten. Der verwendete Anionenaustauscher, Wofatit SBS-400, Korngröße 0,2–0,4 mm, wurde nacheinander mit 12 m HCl, 6 m HCl und Wasser gewaschen und diese Operation noch zweimal wiederholt.

Als erste Reinigungsoperation wurde die Fällung von Al und SE nach FISCHER⁶⁾ durchgeführt. 120 g Sc_2O_3 wurden in einem 5 l-Rundkolben mit KPG-Rührer und Gasleitungsrohr in konzentrierter HCl unter Erwärmen gelöst. Danach wurde mit konzentrierter HCl auf etwa 1,5 l verdünnt, 1,3 l Äther zugegeben und unter kräftigem Rühren und Kühlung HCl-Gas eingeleitet bis die Lösung bei $0^\circ C$ gesättigt war. Dabei bildete

sich ein weißer Niederschlag aus. Es wurde noch 2 Stunden bei 0 °C nachgerührt und die sirupöse Lösung über eine zuvor 24 Stunden mit konzentrierter HCl behandelte Glasfilternutsche G 3, die auf 0 °C gekühlt wurde, filtriert. Das Filtrat wurde in einer großen Quarzschale vorsichtig bis fast zur Trockene eingedampft und das so erhaltene ScCl_3 nach der Vorschrift von FISCHER und BOCK¹⁾ in 1,21 0,1 m HCl gelöst und nach Zusatz von 1,1 kg NH_4SCN mit Äther ausgeschüttelt. Aus den vereinigten Ätherextrakten wurde Sc mit Wasser ausgeschüttelt und mit Ammoniak gefällt. Der abfiltrierte Hydroxidniederschlag wurde mit konzentrierter HCl gerade gelöst und die Lösung auf 1,5 l eingestellt. Dann wurde noch so viel HCl zugesetzt, daß die Lösung 1,0 m an HCl war. Die Lösung wurde nun durch eine Ionenaustauschersäule, $\varnothing = 3$ cm, $l = 40$ cm, gefüllt mit Wofatit SBS-400, mit einer Fließgeschwindigkeit von 8 ml/min geschickt. Die Säule war zuvor mit 1 l 2,0 m HCl gewaschen worden. Nachgewaschen wurde portionsweise mit 500 ml 2,0 m HCl. Die Eluate wurden in einer Quarzschale bis zum Auftreten von Kristallen eingengt und der Rückstand mit 2 l konzentrierter HCl aufgenommen. Diese Lösung wurde durch eine entsprechende Austauschersäule, die zuvor mit 1 l konzentrierter HCl gewaschen worden war, geschickt. Anschließend wurde portionsweise mit 1 l konzentrierter HCl gewaschen. Die Eluate wurden in einer Quarzschale auf etwa 300 ml eingedampft und nach Verdünnen mit Wasser auf 5 l in einem 10 l Becherglas Sc mit Ammoniak als Hydroxid gefällt, filtriert und bei 700 °C zu Sc_2O_3 verglüht. Erhalten wurden 104 g Sc_2O_3 .

Die spektrochemische Analyse-Pfeilsticker Wechselstromabreißbogen, 2,5 A; 1. Aufnahme Reinst-Spektralkohlen, 2. Aufnahme Reinst Aluminium — ergab folgenden Befund:

schwach nachweisbar (annähernd 0,001%)

Ba, Be, Ca, Cd, Cu, Mg, Si;

in Spuren nachweisbar (annähernd 0,0001%)

Al, B, Pb, Mn, Ti, Zn;

nicht nachweisbar waren u. a.

SE, Th, U, Zr, Hf, V, W, Sn, Mo, Bi, Fe, Ni, Co,

Cr, Na, K.

Das erhaltene Sc_2O_3 hatte somit eine Reinheit von $> 99,99\%$. Verluste traten nur bei der Rhodanid-Äther-Extraktion auf, doch konnte aus Waschwässern durch Sc-Ammoniumtartratfällung der größte Teil zurückgewonnen werden.

Ein Teil der Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig durchgeführt.

Hannover, Zentrallaboratorium der Kali-Chemie AG.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juni 1961.