

## Die papierchromatographische Kristallisation als Methode zur Herstellung von Komplexverbindungen und zur Reinigung von seltenen Elementen, 1. Mitt.

Von

**Sw. Pajakoff**

Aus dem Institut für Verfahrenstechnik und Technologie der Brennstoffe  
an der Technischen Hochschule in Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 14. August 1968)

Durch papierchromatographische Kristallisation ist es möglich, die Kristallisationsbedingungen für schwer kristallisierende Oxalatokomplexe des Al, Ga, In, Cr, Fe, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Ge zu ermitteln und die kristallisationshemmenden Oxo- bzw. Hydroxokomplexformen quantitativ zu eliminieren.

Unter Ausnützung der verschiedenen großen Wanderungsgeschwindigkeit sowie dem unterschiedlichen Verhalten der Oxalate bzw. Oxalatokomplexe der Verunreinigungen und den dabei auftretenden Verteilungs-, Adsorptions- und Ionenaustauschvorgängen bei der papierchromatographischen Kristallisation kann diese zur Feinstreinigung einiger seltener Elemente wie z. B. Ge, Zr, Nb, Sc, U, In u. a. über Oxalate bzw. Oxalatokomplexe verwendet werden.

Die Verteilung der Verunreinigungen während der papierchromatographischen Kristallisation hat einen komplizierten Charakter und kann nicht durch Adsorption oder mechanische Einfügungen der Mutterlauge allein erklärt werden.

*Paper Chromatographic Crystallization, a Method for the Preparation of Complex Compounds and for the Purification of Rare Elements, I.*

With the help of the paper chromatographic crystallization technique it is possible to determine optimum crystallization conditions of the badly crystallizing oxalato complexes of Al, Ga, In, Cr, Fe, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti and Ge and to remove quantitatively their crystallization inhibiting oxo and hydroxo complexes, resp.

The different migration rates and the behavior of the oxalates and oxalato complexes of the impurities as well as the distribution, adsorption and ion exchange phenomena operative in paper-chromatographic crystallization may be used for ultra-purification of some rare elements by means of their oxalates and oxalato complexes, for instance for Ge, Zr, Nb, Sc, U, In, and others. The distribution of impurities in paper chromatographic crystallization follows a complicated mechanism and is not explainable on the basis of adsorption or mechanical interaction of mother liquors alone.

Bei der Kristallisation der Komplexe des Al, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Ge, Cr, Fe u. a. mit Dicarbon-, Hydroxycarbon- und Aminocarbonsäuren treten Schwierigkeiten auf und man erhält trotz langsamen Eindampfens meist keine Kristallisate, sondern nur honigartige Produkte<sup>1-4</sup>.

Im größten Teil der bereits erwähnten Arbeiten stellt das Auflösen der Hydroxide der oben erwähnten Elemente in Lösungen von Dicarbon- bzw. Hydroxycarbonsäure den einzigen Weg zur Darstellung dieser Komplexe dar, wobei auch bei einem Überschuß an Komplexbildner keine vollständig klaren Lösungen erhalten werden<sup>5</sup>.

In solchen Komplexlösungen existieren auch dimere, polymere und kolloidale Oxo- bzw. Hydroxokomplexformen, welche den Assoziationszustand der Lösung charakterisieren<sup>6-11</sup>.

In der Literatur findet man z. B. keine Angaben über die Ursache der Kristallisationshemmung der Oxalatokomplexe des Al, Ga, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Sn oder Ge. Es wird allgemein angenommen, daß die Kristallisationshemmung durch eine Steigerung der Viskosität der Lösung bedingt wird<sup>12-14</sup>.

Es wurde festgestellt, daß die Oxo- und Hydroxokomplexe sowie die kolloidalen Polymeren die kristallisationshemmende Komponente darstellen, deren quantitative Abtrennung aus der Lösung sehr schwierig ist.

<sup>1</sup> A. Rosenheim, Z. Anorg. Chem. **11**, 178, 225 (1896); **20**, 281, (1899); **21**, 1 (1899).

<sup>2</sup> V. Frey, Mh. Chem. **98**, 219 (1967).

<sup>3</sup> F. Fairbrother und J. B. Taylor, J. Chem. Soc. **1956**, 49.

<sup>4</sup> A. Rosenheim und W. Vogelsang, Z. Anorg. Chem. **48**, 206 (1905).

<sup>5</sup> Beilstein, Hb. org. Chem., 4. Aufl., II. Erg. Wk, System Nr. 170, S. 515—519.

<sup>6</sup> H. Schäfer, Angew. Chem. **71**, 159 (1959).

<sup>7</sup> J. M. Fletcher und I. L. Jenkins, J. Inorg. Nucl. Chem. **1**, 6, 378 (1955).

<sup>8</sup> S. V. Elinson und K. I. Petrov, Zirkonium, chemische und physikalische Analysemethoden: Atomizdat **1960**, 12—17.

<sup>9</sup> A. N. Ermakov, I. N. Marov und V. K. Belyaeva, J. Neorg. Khim. **8**, 1623 (1963).

<sup>10</sup> A. P. Alimarin und O. N. Petruchin, J. Neorg. Khim. **7**, Nr. 2, 401 (1962).

<sup>11</sup> A. A. Grinberg, J. Neorg. Khim. **3**, Nr. 1, 195 (1958).

<sup>12</sup> A. Neuhaus, Chemie-Ing.-Technik **28**, 155 (1956).

<sup>13</sup> H. Seifert, Chemie-Ing.-Technik **27**, 135 (1955).

<sup>14</sup> W. G. France, Colloid Chemistry, vol. **5**, 443 (1944).

Eine Möglichkeit zur Eliminierung der kristallisationshemmenden Komponenten bietet die sogenannte papierchromatographische Kristallisation. *Peters* verwendete diese Methode erstmals zur Herstellung von kristallisiertem Aluminiumoxalatokomplex mit der Zusammensetzung  $H_6[Al_2(C_2O_4)_6] \cdot 3 H_2O$ <sup>15, 16</sup>.

In vorliegender Arbeit wird über die Anwendung der papierchromatographischen Kristallisation zur Ermittlung der optimalen Kristallisationsbedingungen der schwer kristallisierbaren Oxalatokomplexe, deren Darstellung in kristallisierter Form sowie die Verwendung dieser Methode zur Feinstreinigung einiger seltener Elemente über Oxalatokomplexe berichtet und der Verteilungsmechanismus der Verunreinigung diskutiert.

### Experimenteller Teil

#### *Prinzip der papierchromatographischen Kristallisation*

In die zu kristallisierende Lösung wird ein Papierstreifen eingehängt. Durch die Kapillarwirkung des Papiers wandern die Komplexverbindungen mit der größten Wanderungsgeschwindigkeit am weitesten hinauf, während die kolloidalen Oxo- bzw. Hydroxokomplexformen zurückbleiben oder höchstens bis in die untere Zone des Papiers gelangen.

An der großen Oberfläche des Papierstreifens tritt an einer gewissen Stelle Übersättigung ein, was zur Keimbildung und zum Keimwachstum führt.

Die von dimeren, polymeren bzw. kolloidalen Komplexformen befreite reine Komplexverbindung kristallisiert in der obersten Zone des Papierstreifens aus.

So z. B. zeigen die Oxalatokomplexe des Al, Hf, Zr, Nb, Ti, In, Ga blumenkohlartige Ausblühungen. Die röntgenographische Untersuchung deutet auf eine außerordentlich komplizierte Kristallstruktur hin.

Diese Kristallisationsmethode eignet sich also zur wirkungsvollen Abtrennung der kristallisationshemmenden Verbindungen aus der zu kristallisierenden Komplexlösung.

Infolge der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Komplexe bzw. Komplexformen auf dem Papierstreifen und der dabei auftretenden Verteilungs-, Adsorptions- und Ionenaustauschvorgänge kann diese Methode für folgende Zwecke verwendet werden:

1. Zur Herstellung von chemisch einheitlichen Komplexen des Al, Ga, In, Cr, Fe, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Sn und Ge mit Dicarbon- oder Hydroxycarbon-säuren.

2. Zur Ermittlung der optimalen Kristallisationsbedingungen für die unter 1. angeführten Komplexverbindungen.

3. Zur Reinigung bzw. Feinstreinigung des Ge, In, Ga, Nb, Ta, Sc, U und der Seltenen Erden über Oxalato- bzw. Fluorokomplexe.

Dieses Kristallisationsverfahren hat mit der Papierchromatographie vieles gemeinsam. Auch hier ist die stationäre Phase das Papier oder eine andere kapillaraktive Substanz, auf dessen bzw. deren Oberfläche und Poren sich die mobile Phase, die Komplexlösung, bewegt.

<sup>15</sup> K. Peters, *Angew. Chem.* **68**, 376 (1956).

<sup>16</sup> K. Peters, *Österr. Pat.* 205 464 (1959); *E. Pat.* 866 716 (1959).

Die Apparatureinrichtung für die Durchführung dieser papierchromatographischen Kristallisation ist wie bei der Papierchromatographie sehr variationsfähig<sup>17, 18</sup>. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, muß isotherm und bei konstanter relativer Feuchtigkeit gearbeitet werden.

### Ermittlung der optimalen Kristallisationsbedingungen der Oxalatokomplexe des Al, Fe, Ga, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Sn und Ge

In der Literatur fehlen Angaben über den Einfluß des pH-Wertes und des Zustandes der Lösung auf das Kristallisationsvermögen der verschiedenen Oxalatokomplexe.

Orientierende Versuche zeigten, daß neben der Viskosität auch der pH-Wert der Lösung einen entscheidenden Einfluß nicht nur auf das Kristallisationsvermögen, sondern auch auf die Beschaffenheit der kristallisierten Oxalatokomplexe ausübt. So z. B. erhält man in einigen Fällen kristallisierten Al-Oxalatokomplex als ein sehr voluminöses und poröses, blumenkohlartiges Gebilde, welches sich leicht trocknen und pulverisieren läßt. In anderen Fällen erhält man ein hygroskopisches Produkt, welches außerordentlich langsam zu einer steinharten Masse erhärtet und sich schwer pulverisieren läßt.

Die optimalen Kristallisationsbedingungen der Oxalatokomplexe werden auf folgende Weise ermittelt:

Die bei 25° C frisch gefällten Hydroxide des Al, Ga, Cr, Fe, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Sn oder hochaktives Germaniumoxid werden in 10proz. Oxalsäurelösung gelöst und gegebenenfalls von Ungelöstem abfiltriert. Die Lösungen werden mit verd. HNO<sub>3</sub> bzw. NH<sub>4</sub>OH auf pH-Werte 0,5, 0,8, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 und pH 4 und 4,5 eingestellt. In diese Lösungen werden 30 cm lange und 3 cm

Tabelle 1

System	optimaler pH-Wert	Zusammensetzung des Komplexes	Aussehen des Kristallisats
Al(OH) <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5—1,8	H <sub>6</sub> [Al <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O	blumenkohlartig
Ga(OH) <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,8—2,5	H <sub>6</sub> [Ga <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O	blumenkohlartig
Cr(OH) <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5—3,2	H <sub>6</sub> [Cr <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> ] · 4 H <sub>2</sub> O	feinkristallin
In(OH) <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,2—2,5	H <sub>3</sub> [In(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] · 2 H <sub>2</sub> O	feinkristallin
Zr(OH) <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5—1,2	H <sub>4</sub> [Zr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] · 4 H <sub>2</sub> O	blumenkohlartig
Hf(OH) <sub>4</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5—1,2	H <sub>4</sub> [Hf(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] · 4 H <sub>2</sub> O	blumenkohlartig
TiO(OH) <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,8—2,5	H <sub>4</sub> [Ti(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] · 4 H <sub>2</sub> O	blumenkohlartig
SnO(OH) <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,6—1,8	H <sub>4</sub> [Sn(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] · 4 H <sub>2</sub> O	feinkristallin
NbO(OH) <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5—1,8	H <sub>5</sub> [Nb(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O	feinkristallin
TaO(OH) <sub>3</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0,5—1,2	H <sub>5</sub> [Ta(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>5</sub> ] · 3 H <sub>2</sub> O	feinkristallin
GeO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,5—3,0	H <sub>2</sub> [Ge(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] · 6 H <sub>2</sub> O	feinkristallin

<sup>17</sup> E. Merck, Darmstadt, Chromatographie, S. 28—39.

<sup>18</sup> K. Macek und J. M. Hais, Handbuch der Papierchromatogr., Jena 1958.

breite Streifen aus Filterpapier eingehängt. Während der papierchromatographischen Kristallisation wird die Wanderungsgeschwindigkeit, die Beschaffenheit der Kristalle und eine eventuelle Veränderung des Filterpapiers beobachtet.

Die optimalen Kristallisationsbedingungen und die Zusammensetzung der isolierten, kristallinen Oxalatokomplexe des Al, Fe, Ga, Cr, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti, Sn und Ge sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Individualität dieser Verbindungen wurde auch durch spektrophotometrische Untersuchungen bestätigt. In Tab. 2 sind die charakteristischen Absorptionsmaxima der Oxalatokomplexe einiger Elemente zusammengefaßt.

Tabelle 2

Komplex 0,01 <i>m</i> -Lösung	Absorptionsmaximum [nm]
$H_6Al_2(C_2O_4)_6$	260—262
$H_6Ga_2(C_2O_4)_6$	265—268
$H_4Zr(C_2O_4)_4$	270
$H_5Nb(C_2O_4)_5$	270—275
$H_2Ge(C_2O_4)_3$	256—260

An den Beispielen der Herstellung von kristallisiertem Al-Oxalatokomplex ( $H_6[Al_2(C_2O_4)_6] \cdot 3 H_2O$ ) und Zr-Oxalatokomplex ( $H_4[Zr(C_2O_4)_4] \cdot 4 H_2O$ ) wird die Wirkungsweise der Methode der papierchromatographischen Kristallisation erläutert:

Im pH-Intervall von pH 0,5—2,5 kristallisiert der Al-Oxalatokomplex in Form blumenkohlartiger Gebilde aus. Aus Lösungen von pH > 2,5 bilden sich auf dem Papier keine Kristallite mehr, in der Schale bleibt nach tagelangem Stehen nur eine weiße, sehr hygroskopische Masse zurück, welche die für Al-Oxalatokomplex charakteristische Ausblühung nicht zeigt.

Aus Lösungen von pH 4 kristallisiert der Al-Oxalatokomplex weder auf dem Papier noch in der Schale aus. Nach längerem Stehen entsteht in der Schale eine honigartige Masse, welche schließlich glasig erstarrt.

Alle Autoren, welche sich mit der Kristallisation von Al-Oxalatokomplexen beschäftigt haben, berichten von einer honigartigen Masse, welche unter keinen Umständen mehr kristallisiert<sup>19-21</sup>.

Durch Auflösen von frisch gefälltem Zirkoniumhydroxid in 10proz. Oxalsäurelösung erhält man auch bei einem Überschuß an Oxalsäure keine vollkommen klare Lösung, aus welcher man trotz langsamen Eindampfens nur ein glasartiges Produkt erhält, welches in Wasser leicht löslich ist. Durch Einstellen der Lösung auf pH 0,8—1,2 und anschließende papierchromatographische Kristallisation wandert der stabile Zr-Oxalatokomplex auf den Papierstreifen und scheidet in der obersten Zone des Streifens die Komplexverbindung  $H_4[Zr(C_2O_4)_4] \cdot 4 H_2O$  in blumenkohlartigen Gebilden aus.

In der Schale bleiben die kristallisationshemmenden Oxo- und Hydroxokomplexe des Zr zurück.

<sup>19</sup> A. K. Babko und L. J. Dubovenko, Z. Anorg. Chem. **2**, 6 (1957).

<sup>20</sup> W. Wurzschild, D. R. Pat. 542 869 (1930).

<sup>21</sup> Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., 750 (1847).

Das kristallisierte  $\text{H}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  wurde aus dem Papierstreifen entfernt, in Wasser gelöst und entweder einfach umkristallisiert oder erneut papierchromatographisch kristallisiert, wobei in der Schale dann kein Rückstand bleibt. In Abb. 1 und 2 wird die papierchromatographische Kristallisation des Zr-Oxalatokomplexes bzw. das umkristallisierte Produkt gezeigt.

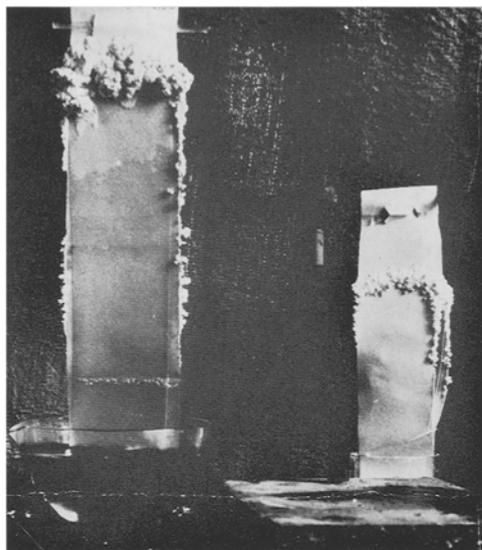


Abb. 1

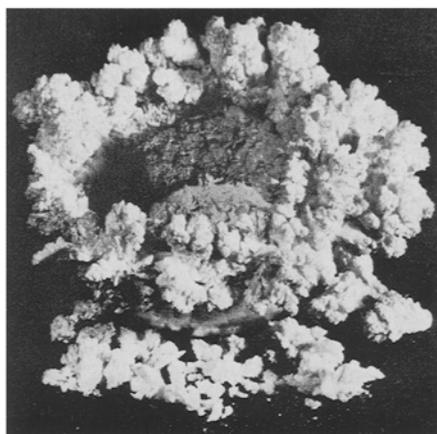


Abb. 2

Abb. 1. Papierchromatographische Kristallisation des Zirkoniumoxalatokomplexes  $\text{H}_4[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Abb. 2. Umkristallisierter Zirkoniumoxalatokomplex

Dieser Komplex neigt in besonderem Maße zur „kriechenden Kristallisation“, wie sie *Kolarov* und Mitarbeiter nennen<sup>22</sup>.

#### Herstellung von Ln—Al-Oxalatokomplexen durch papierchromatographische Kristallisation

Die unvollständige Ausfällung der Oxalate der Seltenerdelemente  $[\text{Ln}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  bei Anwesenheit von  $\text{Al}^{3+}$ -Salzen beruht auf der Bildung von wasserlöslichen Oxalatokomplexen, in welchen neben  $\text{Al}^{3+}$  noch  $\text{Ln}^{3+}$ -Ionen auftreten<sup>23–26</sup>.

<sup>22</sup> *N. Kolarov* und *R. Dobрева*, *Mh. Chem.* **93**, 851 (1962); **94**, 599 (1962).

<sup>23</sup> *Sw. Pajakoff*, *Mh. Chem.* **94**, 2 (1963).

<sup>24</sup> *O. Hauser*, *Z. analyt. Chem.* **47**, 677 (1908).

<sup>25</sup> *H. Short* und *W. Dutton*, *Anal. Chem.* **20**, 1073 (1948).

<sup>26</sup> *I. B. Alimarin* und *F. I. Pavlotskaya*, *Seltenerdelemente*, Akad. Nauk SSSR, Moskau 1962, 162.

Eine Isolierung dieser Komplexverbindungen durch Kristallisation bereitet wegen der Instabilität der *Ln*—Al-Oxalatokomplexe große Schwierigkeiten.

Durch papierchromatographische Kristallisation hingegen ist eine Trennung der *Ln*—Al-Oxalatokomplexe vom Al-Oxalatokomplex und eventuell vorhandenen kolloidalen *Ln*-Oxalaten leicht möglich.

In die heiße 1*m*-Al-Oxalatokomplexlösung wird frisch gefälltes Pr-Oxalat portionsweise bis zur Sättigung eingetragen, die Lösung gekühlt und von Ungelöstem abfiltriert. Die Lösung enthält neben Al-Oxalatokomplex noch  $\text{Pr}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6]$ . In diese Lösung werden Papierstreifen (30 cm lang, 3 cm breit) eingehängt. Am weitesten wandert der Al-Oxalatokomplex, welcher schließlich in der obersten Zone des Streifens auskristallisiert. In der mittleren Zone kristallisiert  $\text{Pr}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  in weißgrünlichen, rhombischen Kriställchen aus. In der untersten Zone bzw. in der Schale verbleibt Pr-Oxalat.

Nach dieser Methode wurden einzelne Ceriterden-Al-Oxalatokomplexe dargestellt und in Tab. 3 sind die chemische Zusammensetzung und einige chemische Eigenschaften zusammengefaßt.

Tabelle 3

Verbindung	Farbe	Zusammensetzung in %							
		<i>Ln</i>		Al		$\text{C}_2\text{O}_4$		$\text{H}_2\text{O}$	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$\text{La}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	weiß	30,4	30,8	5,9	5,8	57,6	57,6	6,1	5,8
$\text{Ce}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	weiß	30,6	30,8	5,9	5,9	57,5	57,7	6,0	5,6
$\text{Pr}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	grünlichweiß	30,6	30,8	5,8	5,8	57,7	57,9	5,9	5,5
$\text{Nd}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	rotviolett	31,4	31,6	5,8	5,8	57,3	57,3	5,5	5,3
$\text{Sm}_2[\text{Al}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	gelblich	31,8	31,9	5,7	5,6	56,8	56,7	5,7	5,8

Die einzelnen Ceriterden—Aluminium-Oxalatokomplexlösungen wandern auf dem Papierstreifen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, und es wurden folgende  $R_f$ -Werte ermittelt.

La: 0,67, Ce: 0,63, Pr: 0,31, Nd: 0,17, Sm: 0,11

$$\left( R_f = \frac{\text{Weglänge des } Ln\text{—Al-Oxalatokomplex}}{\text{Weglänge von Al-Oxalatokomplex}} \right)^{27, 28}$$

Diese Verbindungen sind in wenig Wasser löslich, bei starkem Verdünnen zersetzen sie sich jedoch unter Ausfällung der reinen Seltenerdoxalate. Die Stabilität der Ceriterden—Al-Oxalatokomplexe gegenüber Verdünnen mit Wasser nimmt in folgender Reihenfolge ab:



<sup>27</sup> D. C. Mortimer, Canad. J. Chem. **30**, 653 (1962).

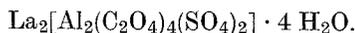
<sup>28</sup> H. Grunze und E. Thilo, Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate, S. 16; Akademie-Verlag Berlin (1955).

Die selektive Zersetzung der Ceriterden-Al-Oxalatokomplexe durch Verdünnen mit Wasser verwendete *Peters* als Grundlage zur Trennung und Reindarstellung der Ceriterden<sup>29</sup>. Diese Verbindungen spielen bei der Trennung der Seltenen Erden durch selektive Extraktion der *Ln*-Oxalate mit Aluminiumsalzlösungen eine entscheidende Rolle<sup>30</sup>.

Die Yttererden und Yttrium bilden solche Verbindungen nicht, so daß eine Gruppentrennung der Ceriterden von den Yttererden durch papierchromatographische Kristallisation möglich ist. Die auf dem Papierstreifen auskristallisierten *Ln*-Al-Oxalatokomplexe werden durch Besprühen mit Wasser in *Ln*-Oxalat und Al-Oxalatokomplex zerlegt. Letzterer wandert weiter nach oben, während die *Ln*-Oxalate auf der Stelle fixiert bleiben.

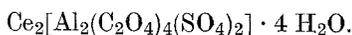
Durch Auflösen der *Ln*-Oxalate in Aluminiumsulfatlösung entstehen Komplexe mit gemischten Liganden, welche durch papierchromatographische Kristallisation isoliert werden können.

Es wurden folgende Verbindungen erhalten und analysiert.



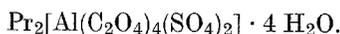
Ber. La 29,3, Al 5,6, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,2, SO<sub>4</sub> 20,3.

Gef. La 29,5, Al 5,6, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,2, SO<sub>4</sub> 19,8.



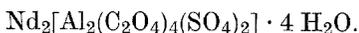
Ber. Ce 29,6, Al 5,7, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,0, SO<sub>4</sub> 20,1.

Gef. Ce 29,5, Al 5,6, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,2, SO<sub>4</sub> 20,3.



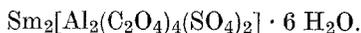
Ber. Pr 29,6, Al 5,7, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,0, SO<sub>4</sub> 20,0.

Gef. Pr 29,8, Al 5,7, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,2, SO<sub>4</sub> 20,2.



Ber. Nd 30,2, Al 5,3, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 36,8, SO<sub>4</sub> 20,2.

Gef. Nd 30,3, Al 5,2, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 37,0, SO<sub>4</sub> 20,2.



Ber. Sm 31,0, Al 5,7, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 36,1, SO<sub>4</sub> 19,8.

Gef. Sm 31,4, Al 5,6, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 36,3, SO<sub>4</sub> 20,1.

### Reinigung der seltenen Elemente durch papierchromatographische Kristallisation

Auch bei der Feinreinigung einiger Verbindungen anderer, seltener Elemente durch papierchromatographische Kristallisation wird das unter-

<sup>29</sup> K. *Peters*, Österr. Pat. 202 113 (1958).

<sup>30</sup> K. *Peters*, Österr. Pat. 204 018 (1958).

schiedliche Verhalten der komplexierten Hauptkomponente gegenüber den Verbindungen der Verunreinigungen ausgenützt. Als Beispiel wird die Feinstreinigung des Germaniums über Oxalatokomplexe besprochen.

Die Verunreinigungen As, Cu, Ca, Mo, P und Sn in Germaniumverbindungen sind sehr schwer zu entfernen<sup>31, 32</sup>.

Durch wiederholte papierchromatographische Kristallisation des Ge-Oxalatokomplexes  $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$  ist es möglich, das Ge mit einer Reinheit von 99,9999% zu erhalten.

$GeO_2$  wird in 10proz. Oxalsäurelösung gelöst und gegebenenfalls von Ungelöstem abfiltriert; die Lösung wird auf pH 1,5—2 eingestellt.

In die Lösung werden Filtrierpapierstreifen (30 cm lang, 3 cm breit) eingehängt. Der Ge-Oxalatokomplex wandert rasch auf dem Streifen hoch und kristallisiert in der obersten Zone in feinen Kriställchen aus, während die Verunreinigungen von Ca, Sn und Mo nur in die unterste Zone des Papierstreifens gelangen. Die Verunreinigungen As, P und Cu bleiben in der Schale zurück.

In Tab. 4 wird die proz. Verteilung der Verunreinigungen im Ge-Oxalatokomplex in der Schale und in den einzelnen Zonen des Papierchromatogramms angegeben.

Tabelle 4

Art der Verunreinigung	in der Ausgangsprobe	prozentueller Anteil	
		im Rückstand in der Schale	in den Kristallen der oberen Zone des Papierchromatogramms
As	0,04	0,57	< 0,0002
Cu	0,07	1,6	< 0,0006
Ca	0,01	0,8	< 0,005
Mo	0,01	0,1	0,008
Sn	0,01	0,4	0,0002

Nach dem gleichen Prinzip können auch reinste Präparate von Ga, In, Nb, Ta, U, Se über Oxalato- oder Fluorokomplexe hergestellt werden.

#### Verteilung der Verunreinigungen bei der papierchromatographischen Kristallisation

Verunreinigungen, welche wie die Hauptkomponente stabile Komplexe, z. B. Oxalatokomplexe, bilden, reichern sich beim Auskristallisieren infolge der Kapillarwirkung der Hauptkomponente hauptsächlich an der Oberfläche des Kristallisats an.

So z. B. wandern die Verunreinigungen Fe, Cr, V, Mo, W, U, Pt an die Oberfläche des auskristallisierten Oxalatokomplexes des Al, Ga, Zr,

<sup>31</sup> C. E. Harvey, Nuclear Sci. Abstr. **1953**, 783.

<sup>32</sup> J. D. Fahmstock, Electronics **26**, 131 (1953).

Hf, Nb oder Ti. Die Oxalatokomplexe des Al, Ga, Zr, Hf, Nb oder Ti kristallisieren isomorph und sind daher durch papierchromatographische Kristallisation nur schwer zu trennen. Durch Einstellen der Lösung auf einen optimalen pH-Wert können in diesem Fall Anreicherungen erzielt werden.

Verunreinigungen, welche keine stabilen Oxalatokomplexe oder schwer lösliche Oxalate bilden, wandern nur langsam auf dem Filterpapier hoch oder bleiben in der Schale zurück, wie z. B. Zn, Cd, Ni, Co, Pb, As, Mn, Ca, Ba, Bi, Be. Die Verunreinigungen können allerdings durch die aufsteigende Al-Oxalatokomplexlösung immer wieder gelöst werden und wandern so, wenn auch langsam, weiter nach oben, was zu einer Verschmierung der Zonen auf dem Papierchromatogramm führt.

Z. B. wird das in Al-Oxalatokomplexlösung gelöste Nickeloxalat während der papierchromatographischen Kristallisation entlang des Papierstreifens immer weiter nach oben geschoben. Die Verfolgung dieses Vorganges wird durch Besprühen des Papierstreifens mit ammoniakalischer Dimethylglyoximlösung ermöglicht.

In heiße 1*m*-Al-Oxalatokomplexlösung wird frisch gefälltes Nickeloxalat portionsweise bis zur Sättigung eingetragen, die Lösung gekühlt und auf pH 1,5 eingestellt.

Bei papierchromatographischer Kristallisation dieser Lösung wandert der Al-Oxalatokomplex am schnellsten und kristallisiert in der obersten Zone des Papierstreifens aus. Das ungelöste Nickeloxalat bleibt in der Schale zurück, während sich der kolloidale Ni—Al-Oxalatokomplex in der untersten Zone des Streifens anreichert. Durch die auflösende Wirkung der aufsteigenden Al-Oxalatokomplexlösung tritt eine merkliche Verschiebung dieser Zone nach oben ein.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse der Verteilung der Verunreinigungen von Zn, Cd, Ni, Co und Mn bei der papierchromatographischen Kristallisation von Al-Oxalatokomplex wiedergegeben.

Tabelle 5

Art der Verunreinigung	in der Ausgangsprobe	prozentueller Anteil	
		im Schalenrückstand	in den Kristallen der oberen Zone des Papierchromatogramms
Ni	0,2	—	< 0,0002
Zn	0,1	—	0,0006
Cd	0,03	—	< 0,0003
Co	0,05	—	< 0,0006
Mn	0,03	—	0,003

Eine mechanische Einfügung und Okklusion der Mutterlauge, wie sie bei der „kriechenden Kristallisation“ gewisser Salze vorkommt, tritt bei der papierchromatographischen Kristallisation nicht auf.