

## **Spektrofotometrische Bestimmung von Magnesium- und Aluminium-Spuren in Lithiumsalzen**

VON JÜRGEN BOS HOLM

Mit 5 Abbildungen

### **Inhaltsübersicht**

Zur Bestimmung des Magnesium- und Aluminiumgehaltes von Lithiumsalzen wurden die Spurenverunreinigungen zunächst durch einen Kationenaustauschprozeß vom Lithium abgetrennt. Nachdem störende Elemente durch Extraktion ihrer Oxinate bzw. Anionenaustausch entfernt worden waren, wurde Magnesium mit Titangelb und Aluminium mit Alizarin S spektrofotometrisch bestimmt. Die Varianz betrug 13% bzw. 8%. Als Nachweisgrenze ergaben sich Werte von 3 µg Magnesium bzw. 0,1 µg Aluminium.

---

### **Einleitung**

Bei der Analyse von Lithiumsalzen waren neben anderen Elementen Magnesium und Aluminium in der Größenordnung von  $10^{-3}\%$  zu bestimmen, d. h. µg-Mengen bei Einwaagen von 1 g Substanz. Das ist relativ einfach mit Hilfe der Spektrofotometrie möglich.

Als zuverlässigstes Verfahren der spektrofotometrischen Magnesiumbestimmung wird nach vergleichenden Untersuchungen die Bildung des Farblackes mit Titangelb angegeben<sup>1)</sup> und wurde deshalb hier verwendet. Jedoch beeinflussen verschiedene Faktoren, so auch die Gegenwart einer Reihe anderer Kationen<sup>2)</sup> das Ergebnis. Vorversuche ergaben, daß Lithiumionen in höheren Konzentrationen ebenfalls den Nachweis stören.

Zur Bestimmung des Aluminiumgehaltes wurde die Extinktion des gefärbten Komplexes mit Alizarin S gemessen. Neben geringen Mengen Eisen stört wiederum Lithium den Nachweis.

Aus diesem Grunde mußte das Lithium vor der Bestimmung der Spuren entfernt werden. Hierzu wurden die Verunreinigungen aus einer verdünnten LiCl-Lösung an einer Kationenaustauschersäule absorbiert. Nach Auswaschen des ebenfalls teilweise eingetauschten Lithiums konnten die mehrwertigen Kationen gemeinsam mit Salzsäure eluiert werden.

---

<sup>1)</sup> A. K. BABKO u. N. V. LUTOCHINA, J. analyt. Chem. (russ.) **17**, 416 (1962).

<sup>2)</sup> O. A. KENYON u. G. OPTINGER, Analyt. Chem. **27**, 1125 (1955).

Um für die Trennung günstige Elutionsbedingungen zu ermitteln, wurden zuvor die Verteilungsverhältnisse von Lithium und einigen anderen Alkalimetallen sowie Magnesium und Aluminium in Abhängigkeit von der Salzsäure- bzw. Lithiumchloridkonzentration gemessen.

Von den eluierten Spuren wurde Eisen mit Hilfe des Anionenaustauschers Wofatit SBW entfernt und danach Aluminium mit Alizarin S nachgewiesen. Magnesium wurde im Eluat des Kationenaustauschers mit Titan gelb spektrofotometriert, nachdem störende Elemente als Oxinate extrahiert worden waren<sup>2)</sup>.

Zur Durchführung einer Analyse waren demnach drei Arbeitsgänge erforderlich: Abtrennung des Lithiums, Isolierung einzelner Spuren sowie ihr spektrofotometrischer Nachweis.

## Experimentelles

### Nachweis der Elemente

Magnesium wurde spektrofotometrisch mit Titan gelb bestimmt<sup>3)</sup>, wobei als Schutzkolloid 1proz. Gelatinelösung Verwendung fand. Aluminium wurde nach Anfärben mit Alizarin S nachgewiesen<sup>4)</sup>, während Lithium mit Thoron spektrofotometriert wurde<sup>5)</sup>.

Zur Messung wurden die Proben auf 10 ml verdünnt und die Extinktion in 1-cm-Küvetten gegen entsprechende Blindlösungen mit einem lichtelektrischen Spektrofotometer („Uvispek“, Hilger & Watts, London) gemessen.

Für die Elemente Natrium, Kalium und Caesium wurden die radioaktiven Isotope Na-22, K-42 und Cs-137 eingesetzt. Die Aktivität der Proben wurde mit einem Szintillationszähler (Bohrlochkristall) bestimmt.

### Verteilungsverhältnisse

Um die Verteilungsverhältnisse einiger Kationen in Abhängigkeit von der Salzsäure- bzw. Lithiumchloridkonzentration zu ermitteln, wurde 0,1 bis 0,5 g lufttrockener Ionenaustauscher (Wofatit KPS 200, Korngröße 0,1 bis 0,2 mm) mit 2 ml wäßriger Phase entsprechender Salzsäure- bzw. Lithiumchloridkonzentration 2 Stunden in kleinen Schüttelzylindern durchmischt.

Für die Versuche wurden folgende Konzentrationen bzw. Impulsraten der einzelnen Elemente eingesetzt:

Li<sup>+</sup>: 50 µg/ml; Mg<sup>2+</sup>: 2,5 µg/ml; Al<sup>3+</sup>: 5 µg/ml;  
 Na<sup>+</sup>: 60000 Imp./min Na-22 pro ml (trägerfrei);  
 K<sup>+</sup>: 170000 Imp./min K-42 pro ml (10 mc/g);  
 Cs<sup>+</sup>: 85000 Imp./min Cs-137 pro ml (trägerfrei).

<sup>3)</sup> E. B. SANDELL, "Colorimetric determination of traces of metals" New York 1959, S. 591.

<sup>4)</sup> E. B. SANDELL, "Colorimetric determination of traces of metals" New York 1959, S. 240.

<sup>5)</sup> E. B. SANDELL, "Colorimetric determination of traces of metals" New York 1959, S. 585.

Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde der wäßrigen Phase 1 ml Lösung entnommen und die Konzentration der Elemente spektrofotometrisch bzw. radiometrisch bestimmt.

Zur Ermittlung der Verteilungsverhältnisse von Magnesium in Abhängigkeit von der Lithiumchloridkonzentration wurde der Magnesiumgehalt der Harzphase nach der Gleichgewichtseinstellung bestimmt, da der Lithiumgehalt der wäßrigen Phase den spektrofotometrischen Nachweis stört. Hierzu wurde das Harz nach der Gleichgewichtseinstellung in eine kleine Säule ( $3 \cdot 0,4$  cm) überführt, mit 1 ml Wasser gewaschen und das Magnesium mit 2 ml einer 4 n HCl eluiert. Nach Verdampfen der Salzsäure konnte Magnesium im Rückstand bestimmt werden.

### Abtrennung der Spurenverunreinigungen

Aus den in Abhängigkeit von der Lithiumchloridkonzentration gemessenen Verteilungsverhältnissen ergab sich eine 0,2 molare LiCl-Lösung als geeignet zur Abtrennung sehr kleiner Mengen Magnesium und anderer mehrwertiger Kationen. Unter diesen Bedingungen genügt eine Säulenfüllung von 5 g Wofatit KPS 200 (Korngröße 0,1 bis 0,2 mm) zur Absorption der mehrwertigen Spurenelemente aus 1 g Lithium. Bei einem Säulendurchmesser von 2 cm erhält man eine Säulenhöhe von etwa 6 cm. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur mit einer Flußrate von 1 ml/cm<sup>2</sup> min durchgeführt.

Zur Abtrennung der Spuren wurde 6,1 g LiCl in 750 ml Wasser über die Säule fließen gelassen. Nachdem die eingetauschten Lithiumionen mit 100 ml einer 0,4 n HCl vom Harz verdrängt worden waren, konnten die Spurenelemente mit 30 ml einer 4 n HCl eluiert werden.

### Bestimmung von Magnesium und Aluminium

Wie bereits erwähnt, stören viele Kationen die Magnesiumbestimmung (s. Abb. 1). Sie wurden zuvor durch Extraktion mit 8-Oxychinolin entfernt<sup>2)</sup>. Zu diesem Zweck wurde das Eluat vom Kationenaustauscher eingedampft und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure aufgenommen. Nach Zusatz von 10 ml Wasser und 2 ml einer 1proz. 8-Oxychinolin-Lösung (1 g Oxin in 2,5 ml Eisessig lösen und mit Wasser auf 100 ml auffüllen) wurde mit verdünnter Natronlauge unter Verwendung einer Glaselektrode und eines pH-Meßgerätes pH 7,2 eingestellt, die Lösung in einen 50-ml-Scheidetrichter überführt und dreimal mit 5 ml Chloroform die Oxinate von Eisen, Aluminium, Kupfer, Mangan, Nickel ausgeschüttelt. Die angesäuerte wäßrige Phase wurde eingedampft und im Rückstand Magnesium mit Titangelb nachgewiesen.

Die Aluminiumbestimmung wird vor allem durch Eisenspuren gestört (s. Abb. 2). Um diese zu entfernen, wurde das Eluat des Kationenaustauschers eingedampft, mit wenig 8 n HCl aufgenommen und auf den Kopf einer mit dem Anionenaustauscher Wofatit SBW gefüllten Säule ( $6 \cdot 1$  cm) gegeben. Nach Elution mit 10 ml der 8 n HCl wurde das Eluat eingedampft und im Rückstand Aluminium nach Anfärben mit Alizarin S spektrofotometriert.

## Ergebnisse

### Spektrofotometrie

Der Einfluß der Gegenwart von Li<sup>+</sup>-, Al<sup>3+</sup>- und Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf die Magnesiumbestimmung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Dabei wurde die Extinktion von 20 µg Magnesium bei verschiedenen Konzentrationen der einzelnen Kationen aufgetragen. Den Einfluß einer Anzahl weiterer Kationen geben KENYON und OPTINGER<sup>2)</sup> an.

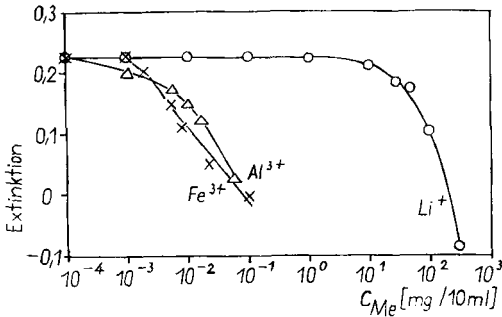


Abb. 1. Einfluß von Fremdionen (Li, Al, Fe) auf die Bestimmung von Magnesium mit Titangelb ( $c_{Mg} = 20 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ )

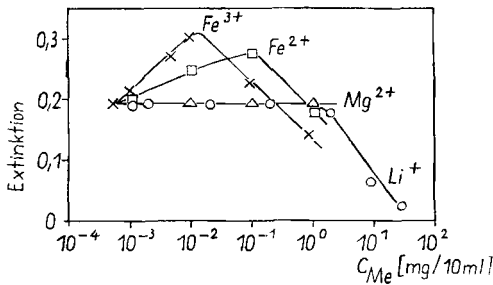


Abb. 2. Einfluß von Fremdionen (Li, Mg, Fe) auf die Bestimmung von Aluminium mit Alizarin S ( $c_{Al} = 2,5 \mu\text{g}/10 \text{ ml}$ )

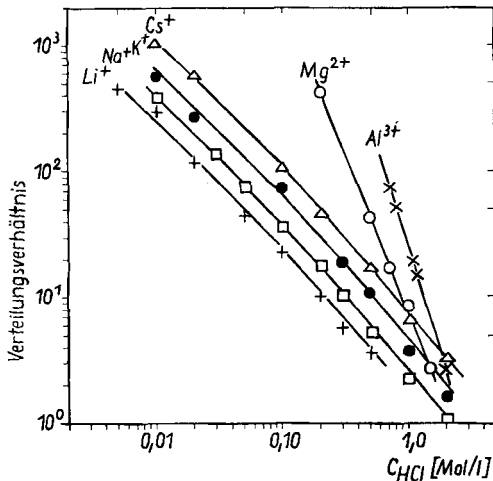


Abb. 3. Verteilungsverhältnisse von Li, Na, K, Cs sowie Mg und Al zwischen Wofatit KPS 200 und wässriger Lösung in Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration

Für Aluminium wurde die Extinktion in Abhängigkeit von der Gegenwart von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen verschiedener Konzentration gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 aufgetragen. Neben einer hohen Lithiumkonzentration stören hier bereits kleine Eisengehalte die Bestimmung.

### Verteilungsverhältnisse

Für die Verteilungsverhältnisse von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ergaben sich in Abhängigkeit von der Säurekonzentration im Bereich von 0,01 bis 1,0 n HCl bei grafischer Darstellung im doppelt-logarithmischen Maßstab in erster Näherung Geraden (Abb.3). Ihre Steigung beträgt für die Alkalimetalle etwa eins und stimmt somit gut mit dem theoretischen Wert überein. Für Magnesium bzw. Aluminium wurde eine Steigung von 2,4 bzw. 3,6 erhalten.

Die Verteilungsverhältnisse in Abhängigkeit von der Lithiumchloridkonzentration sind größer als die bei gleicher Salzsäurekonzentration (Abb. 4). Das entspricht der Reihenfolge der Affinitäten zum Kationenaustauscher:  $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \dots$

Der Trennfaktor  $\beta_{Mg/Li}$  steigt mit abnehmender Lithiumkonzentration rasch an. Zur Abtrennung des Magnesiums durch

einen Austauschprozeß wäre demnach eine sehr niedrige Lithiumkonzentration günstig. Dabei ergibt sich jedoch ein großes Flüssigkeitsvolumen, was zu langen Elutionszeiten führt. Bei der Durchführung der Analyse wurde deshalb eine 0,2 molare LiCl-Lösung benutzt. Unter diesen Bedingungen findet man für Magnesium ein Verteilungsverhältnis von rund 2000 und für Lithium von 12, so daß daraus ein Trennfaktor  $\beta_{Mg/Li} = 160$  folgt.

Nach der Gleichung

$$K_D = (V - V_0)/m$$

( $K_D$  = Verteilungsverhältnis,  $V$  = Eluatvolumen bis zum Peakmaximum,  $V_0$  = freies Kolonnenvolumen,  $m$  = Harzmenge),

ergibt sich das zur Elution des Peakmaximums von Magnesium notwendige Volumen an 0,2 molarer LiCl-Lösung zu 10 l (bei  $m = 5$  g KPS 200,  $K_D = 2000$  und  $V_0 = 8$  ml). Aus den zur Analyse eingesetzten 750 ml Lithiumchloridlösung werden daher Magnesium und andere mehrwertige Kationen weitgehend zurückgehalten.

Eine Abtrennung der Alkalimetalle von Lithium gelingt auf diese Weise nicht, da die Trennfaktoren zu klein sind.

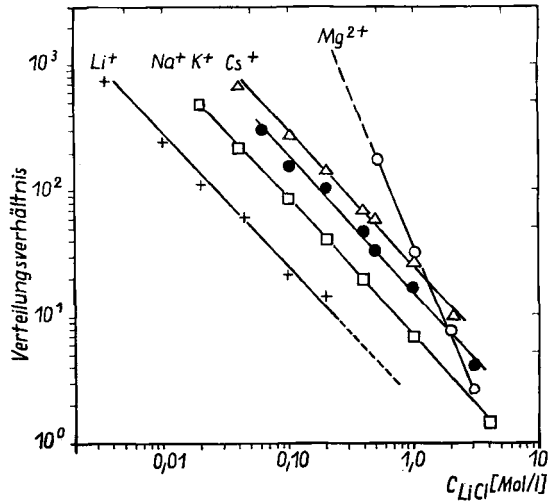


Abb. 4. Verteilungsverhältnisse von Li, Na, K, Cs sowie Mg zwischen Wofatit KPS 200 und wäßriger Lösung in Abhängigkeit von der Lithiumchloridkonzentration

### Trennungen

Das Chromatogramm der Abtrennung der Spurenverunreinigungen aus 6,1 g LiCl zeigt Abb. 5. Nachdem im Eluat zunächst keine Lithiumionen nachzuweisen sind, steigt nach Sättigung des Harzes die Lithiumkonzentration steil bis zum Gehalt der Speiselösung an. Beim Nachspülen mit 0,4 n HCl erhöht sich die Lithiumkonzentration, um dann schnell auf sehr kleine Werte abzusinken. Anschließend erfolgt die Elution der Spuren, von denen das Magnesium aufgetragen wurde, mit 4 n HCl. Wie aus der Darstellung hervorgeht, gelingt die Abtrennung trotz des Mengenverhältnisses von  $10^6$  einwandfrei.

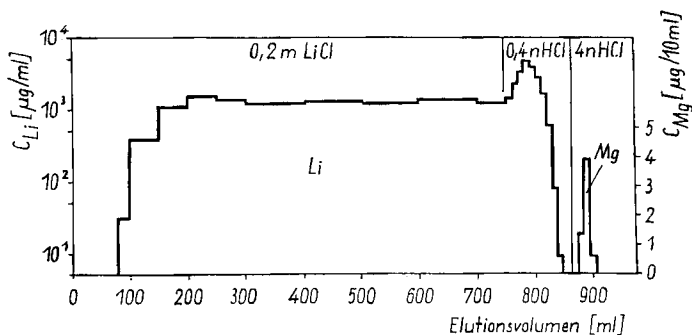


Abb. 5. Elutionschromatogramm der Trennung von  $6 \mu\text{g Mg}$  und  $6,1 \text{ g LiCl}$  an Wofatit KPS 200 (Säule  $6 \cdot 2 \text{ cm}$ )

### Analysen

Bei der Analyse von Lithiumchlorid wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren die in Tab. 1 bzw. Tab. 2 aufgeführten Werte für den Gehalt an Magnesium und Aluminium bestimmt. Die Varianz betrug bei der Magnesiumbestimmung 13% und bei der Aluminiumbestimmung 8%.

Tabelle 1  
Ergebnisse der Magnesiumbestimmung in Lithiumchlorid\*)

eingesetzte Menge LiCl (g)	gefundene Menge Mg ( $\mu\text{g}$ )	Mittelwert mit Standardabweichung
6,13	17,1	$(16,8 \pm 0,8) \mu\text{g Mg}$
6,13	20,0	
6,13	17,2	
6,13	17,1	
6,13	15,8	
6,13	18,2	
6,13	16,2	
6,13	12,4	

Die relativ hohe Schwankung der Magnesiumwerte ist vor allem durch die extractive Abtrennung störender Elemente als Oxinate bedingt. So ergab sich aus Modellversuchen, bei denen  $10 \mu\text{g Eisen}$  und  $10 \mu\text{g Aluminium}$  von  $40 \mu\text{g Magnesium}$  abgetrennt wurden, aus 10 Messungen eine Varianz von nur 8%.

\*) Der Magnesium- bzw. Aluminiumgehalt der verwendeten Reagenzien betrug unter  $1 \mu\text{g Mg}$  bzw.  $0,34 \mu\text{g Al}$  und wurde berücksichtigt.

Tabelle 2  
 Ergebnisse der Aluminiumbestimmung in Lithium-  
 chlorid\*)

eingesetzte Menge LiCl (g)	gefundene Menge Al ( $\mu\text{g}$ )	Mittelwert mit Standardabweichung
6,13	3,01	(2,81 $\pm$ 0,08) $\mu\text{g}$ Al
6,13	2,74	
6,13	3,02	
6,13	2,73	
6,13	2,32	
6,13	2,90	
6,13	2,91	
6,13	2,84	

Bei Modellversuchen zur Überprüfung der Ionenaustauschtrennung wurden bei Einsatz von 1 g Lithium und 50  $\mu\text{g}$  Magnesium aus 7 Versuchen ein Mittelwert von (48,7  $\pm$  0,6)  $\mu\text{g}$  Magnesium erhalten. Die Varianz betrug in diesem Falle nur 3%, da die Abtrennung störender Elemente durch Extraktion nicht erforderlich war.

Aus der Standardabweichung von 10 Blindlösungen ergab sich als Nachweisgrenze<sup>6)</sup> für die Magnesiumbestimmung 3  $\mu\text{g}$  Mg/10 ml und für die Aluminiumbestimmung 0,1  $\mu\text{g}$  Al/10 ml.

### Schlußbemerkungen

Da die interessierenden mehrwertigen Kationen unter vergleichbaren Salzsäurekonzentrationen höhere Verteilungsverhältnisse als Magnesium besitzen<sup>7)</sup>, müßten sie auch aus der Lithiumchloridlösung weitgehend absorbiert werden, so daß die hier beschriebene Methode der Abtrennung der Spurenelemente gleichzeitig zur Reinigung von Lithiumsalzen geeignet ist. Von Nachteil ist jedoch die relativ hohe Verdünnung, in der das Lithium abschließend vorliegt.

<sup>6)</sup> H. KAISER u. H. SPECKER, Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1956).

<sup>7)</sup> F. W. E. STRELOW, Analyt. Chem. **32**, 1185 (1960).

Dresden, Institut für Anwendung radioaktive Isotope der Technischen Universität Dresden.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juni 1964.