



Fra ressourceforbandelse til grøn omstilling

Kemiøvelser (til læreren)

Udviklet af Kjeld Lundgaard, kemilærer på Ingrid Jespersens Gymnasieskole

Lærervejledning & kommentarer til forsøgene

Nedenstående forsøg er beregnet til at illustrere forskellige egenskaber ved lithium, og desuden undersøge forhold i forbindelse med udvinding af lithiumsalte fra de store forekomster i saltlagen i saltsøer i den sydlige del af Bolivia - den såkaldte Salar De Uyuni. Heri er der så mange saltioner, at vandet er helt mættet med en række salte, så natrium- og kaliumchlorid fældes i så store mængder, at overfladen er fast. Ligeledes er natriumborat udfældet. I porer og under de faste saltlag er lithium-ionerne blevet opkoncentreret til 0,07-0,09%. Ud over de nævnte ioner er magnesium-ioner blevet opkoncentreret. Et af problemerne med at udvinde rene lithium-salte fra saltlagen er netop magnesium-ioner.

Ved udvindingen benytter man sig af, at lithiumchlorid er meget letopløseligt. Man kan udfælde de øvrige salte og derved opkoncentrere lithium-ionerne. Herefter fældes lithium som lithiumcarbonat, da dette er ret tungtopløseligt. Lithiumcarbonat har desuden den ejendommelige egenskab, at opløseligheden bliver mindre ved højere temperatur.

Opløseligheden ved 20°C af de nævnte salte er:

NaCl	36 g/100 mL
KCl	34 g/100 mL
MgCl ₂	54,6 g/100 mL
Natriumborat	2,6 g/100 mL
LiCl	77 g/100 mL
Li ₂ CO ₃	1,3 g/100 mL

Oversigt over eksperimenter:

1. Alkalimetaller: Lithium og natrium i vand: lærer demonstrationsforsøg (A-, B- & C-niveau)
2. Indvinding af lithium-salt fra en mættet saltlage: udkast til eksperiment (B- & C-niveau)
3. Opløselighed af lithiumchlorid (B- & C-niveau)
4. Forsøg med opløsninger af det tungtopløselige lithiumcarbonat (A-, B- & C-niveau)

1. Alkalimetaller: Lithium og natrium i vand

Lærerdemonstrationsforsøg

Det klassiske forsøg med et lille stykke natrium i vand, kan udvides med et tilsvarende forsøg med lithium.

Materialer og kemikalier:

Lithium (opbevaret i mineralsk olie)

Natrium (opbevaret i petroleum)

Stor glaskar (krystallisationskar) – gerne med en glasplade som låg (evt. to kar)

Syre-base indikator – f. eks. phenolphthalein-opløsning

Skalpel eller skarp kniv

Pincet

Porcelænsplade

Filtrerpapir

Petriskål, tør

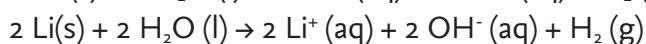
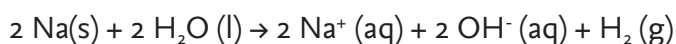
Sikkerhed: handsker (helst nitril), briller, beskyttelseskærm eller glasplade over karret

Fremgangsmåde – gælder både for lithium og natrium:

1. Med pincetten tages metallet op af olien og duppes af i filtrerpapiret. På porcelænspladen skæres det tynde oxidlag af. Skær metallet i max. 4 mm store stykker.
2. Placer metallerne i en petriskål med låg, så metalglansen kan iagttages af eleverne.
3. I glaskarret hældes vand, tilsat indikator.
4. Med pincetten placeres et max. 4 mm stort metalstykke på vandoverfladen.
5. Gentages med det andet metal – evt. i et andet vandkar.
6. Vurder om der er forskel på lithiums og natriums reaktion med vand (natrium reagerer voldsommere med vand end lithium).
7. Overskydende metal destrueres i ethanol.

I en diskussion med eleverne kan man inddrage de to metaller placering i det periodiske system, spændingsrækken, elektropositivitet/-negativitet og lithiums anvendelighed i batterier. Man kan ligeledes inddrage problemer, der er tilknyttet fremstillingen, samt anvendelsen af lithiumbatterier. Man kan komme ind på sikkerhedsproblemer. Der er begrænsninger i forbindelse med at sende lithiumbatterier med fly. Boeings nyeste fly 878 Dreamliner blev i 2013 grounded, da der udbrød brand i flyets lithium-batterier.

Reaktionsskemaer:



2. Udkast til et eksperiment

Saltlagen fra Salar de Uyuni, Bolivia er mættet med natrium-, kalium-, borat- og sulfat-ioner. Desuden indeholder opløsningen magnesium-ioner. Selv om lithium-ionerne er opkoncentreret ved inddampning og udfældning af de øvrige salte, er der kun 0,07-0,09 % lithium i opløsningen. Udvindingen sker ved opkoncentrering og fældning af de forskellige salte. Man benytter sig af, at forskellige salte har forskellige opløseligheder. I modsætning til natrium- og kaliumcarbonat er lithiumcarbonat tungtopløseligt (1,3 g/100mL ved 20°C). Det benytter man sig af, da man til slut bundfælder lithium-ioner som lithiumcarbonat. Desuden kan man benytte sig af den ejendommelighed, at opløseligheden af lithiumcarbonat bliver lavere ved højere temperatur.

Det kan foregå på lidt forskellige metoder, men i grove træk foregår det med følgende trin:

1. Inddampning i store flade bassiner: opkoncentrering
 - ↓→ NaCl og KCl udfælder
2. Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) tilsættes
 - ↓→ borat udfælder i basisk væske
 - ↓→ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ og CaSO_4 bundfældes
3. Natriumcarbonat (Na_2CO_3) tilsættes
 - ↓ opvarmning
 - Li_2CO_3 bundfældes
 - ↓
 - $\text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s})$ varmfiltreres og skylles. Tørres.

For at få et renere produkt kan man omkrystallisere lithiumcarbonat. Det faste stof opløses i koldt CO_2 -mættet vand (kulsyre). Herved dannes det letopløselige LiHCO_3 . Opløsningen filtreres og inddampes på ny. Ved opvarmningen frigives CO_2 og Li_2CO_3 udfældes. Filtrereres fra og tørres. Herved kan der opnås en meget høj renhed, som er nødvendigt (Kilde: Patent CA2762601A1).

Ideer til fremstilling af "kunstig" saltlage med 0,3% lithium:

500 mL vand tilsættes ca. 200 g NaCl(s). Omrøring. Derpå tilsættes 9 g lithiumchlorid LiCl(s). Da lithiumchlorid er meget hygroskopisk indeholder det ofte vand: $\text{LiCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, hvorfor man evt. skal tilsætte mere af saltet.

Hvis man vil have magnesium-og sulfat-ioner i saltlagen, kan det tilsættes som magnesiumsulfat (MgSO_4) – f. eks. 10 g. (lagen fra Salar de Uyuni indeholder 15-18 g Mg/L). Omrøring indtil opløsningen er mættet. Filtrereres evt. inden brug.

2. Indvinding af lithium-salt fra en mættet saltlage

Udkast til elevforsøg. Skal afprøves og justeres.

Formål:

Eftergøre indvinding af lithium-salt fra en saltlage ("brine") fra en boliviansk Salar.

Teori:

Saltlagen fra Salar de Uyuni i Bolivia er mættet med natrium-, kalium-, borat- og sulfat-ioner. Desuden indeholder opløsningen magnesium-ioner. Selv om lithium-ionerne er opkoncentreret ved inddampning og udfældning af de øvrige salte, er der kun 0,07-0,09 % lithium i opløsningen. Udvingningen sker ved opkoncentrering og fældning af de forskellige salte. Man benytter sig af, at forskellige salte har forskellige opløseligheder. I modsætning til natrium- og kaliumcarbonat er lithiumcarbonat tungtopløseligt (1,3 g/100mL ved 200). Det benytter man sig af, da man til slut bundfælder lithium-ioner som lithiumcarbonat. Desuden kan man benytte sig af den ejendommelighed, at opløseligheden af lithiumcarbonat bliver lavere ved højere temperatur.

Materiale:

100 mL måleglas
Flad skål, f. eks. krystallisationskål
250 mL bægerglas
Filtreringsudstyr
Varmeskab
Magnetomrører

Kemikalier:

Kunstig saltlage
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (s) evt. CaO (s)
 Na_2CO_3 (vandfrit) eller $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Saltsyre, 1M

Fremgangsmåde:

1. Inddampning af lagen: afmål 100 mL saltlage og hæld det i en krystallisationskål og anbring skålen i varmeskabet. Tid (?). Evt. natten over ved 40-50°C.
2. Tag skålen ud af varmeskabet og lad den afkøle. Hvis der er dannet bundfald, hældes væsken fra eller lagen filtreres. Væsken hældes i et 250 mL bægerglas.
3. Tilsæt 7 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Kraftig omrøring i længere tid (?). PH skal være over 11,3. Inddampning i varmeskab.
4. Afkøling. Evt. dannet bundfald består af $\text{Mg}(\text{OH})_2$ og CaSO_4 . Bundfaldet filtreres fra. (Måske skal filtratet neutraliseres med lidt saltsyre?). Evt. centrifugering i stedet for filtrering.

5. Tilsæt 2,5 g Na_2CO_3 (vandfrit) eller 6 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$. Herved skulle der gerne dannes Li_2CO_3 .
6. Bægerglasset anbringes i varmeskabet ved 80-90°C, da Li_2CO_3 's opløselighed falder med temperaturen.
7. Bundfaldet filtreres fra. Det faste stof skylles med lidt varmt demineraliseret vand og tørres i varmeskabet. Evt. centrifugering.
8. Test om stoffet er Li_2CO_3 :
 - a. Undersøg saltets flammefarve.
 - b. Tilsæt lidt af saltet til saltsyre. Iagttag om der dannes bobler af gas.
 - c. Li_2CO_3 's opløselighed er 1,3 g/100 mL. Undersøg om det er tilsvarende for det udvundne salt.
9. Det tørrede salt vejes. Vi antager, at saltet er lithiumcarbonat, og at saltlagens densitet er 1,2 g/mL. (Densiteten af saltlagen kan evt. bestemmes). Beregn udbyttet i masse % af lithium.

3. Opløselighed af lithiumchlorid:

Da $\text{LiCl}(s)$ er meget vandsugende vil ældre beholdere med $\text{LiCl}(s)$ ofte indeholde så meget vand, at der står en mættet opløsning af $\text{LiCl}(aq)$ over det faste stof. Denne mættede opløsning kan bruges til forsøget, evt. efter en filtrering gennem lidt køkkenrulle eller filterpapir fra et kaffefilter. Bestemmelsen af koncentrationen af lithiumchlorid sker ved argentometry efter Fajans metode, hvor indikatoren 2,7-dichlorfluorescein (DCF) skifter farve fra grønt til rødt.

4. Forsøg med opløsninger af det tungtopløselige lithiumcarbonat

- 4a. Sammenligning mellem opløselighed af natrium-, kalium- og lithiumcarbonat (C-niveau)
- 4b. Opløselighed af det tungtopløselige lithiumcarbonat (B-niveau)
- 4c. Lithiumcarbonats opløselighedsprodukt (B-niveau, og især A-niveau)