



Foto: Tomihahndorf at German Wikipedia, Lithium paraffin, Wikimedia Commons, gemeinfrei

Zur Lage der EU kündigte Ursula von der Leyen ein europäisches Gesetz zu kritischen Rohstoffen im September 2022 an. Sie sagte: "Lithium und seltene Erden werden bald wichtiger sein als Öl und Gas. Der Zugang zu Rohstoffen ist entscheidend für den Erfolg unserer Transformation hin zu einer nachhaltigen und digitalen Wirtschaft."

Quelle: <https://www.umweltwirtschaft.com/news/abfallwirtschaft-und-recycling/Von-der-Leyen-kuendigt-EU-Gesetz-zu-kritischen-Rohstoffen-an-Lithium-und-seltene-Erden-werden-bald-wichtiger-sein-als-oel-und-Gas-27675>

1) **Das Zitat** eignet sich, um Aufmerksamkeit zu erzeugen und für Lernenden einen sinnstiftenden thematischen Zusammenhang zu ihrer Lebensrealität wie Smartphone und Elektrofahrrad herzustellen (Folie7).

2) **Mit dem Foto lässt sich ein Unterrichtsgespräch eröffnen.**

Beschreibe den Stoff. Um welche Flüssigkeit könnte es sich hierbei handeln?

Stichworte als mögliche Antworten: glänzend > Metall, schwimmt oben > leicht, geringe Dichte, Flüssigkeit > Wasser

Handelt es sich bei der Flüssigkeit um Wasser?

Die Frage sollte nach dem Versuch „Reaktion von Lithium mit Wasser“ beantwortet werden.


Untersuchen von Lithium auf seine Eigenschaften

Link: <https://degintu.dguv.de/experiments/147>



Senior Expert Chemist



Messung der elektr. Leitfähigkeit: 


Test auf Brennbarkeit: 

Foto: PetraSchultheiß-Reimann

Dr. Petra Schultheiß-Reimann

2

Die Untersuchungen können als Lehrerversuch vorgeführt werden.

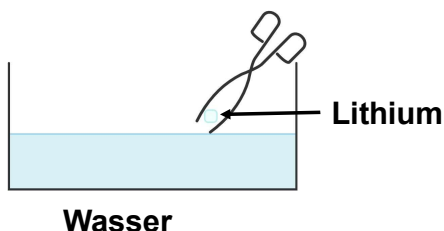
Alternativ sind die Experimente für Lernende über QR-Codes mit dem Smartphone als YOUTUBE-Aufnahmen zugänglich.

Die Methode eignet sich zum Nacharbeiten bzw. Wiederholen oder für eine fachfremde Lehrkraft im Vertretungsfall.

Experiment – Lithium reagiert mit Wasser

Versuchsaufbau:

Zum Video des Experiments:



Zum Video des Experiments:

Link: https://www.youtube.com/watch?v=7_S2KA6Rs3k

Das Experiment „Lithium reagiert mit Wasser“ ist als Lehrerversuch geeignet und muss im Abzug durchgeführt werden. Siehe Folie 4 „Sicherheitsinformationen zur Gefährdungsbeurteilung“ und Folie 20 „Lithium und seine Verbindungen – Toxikologie“

Arbeitsvorschrift:

Eine Glasschale wird zu 2/3 mit Wasser gefüllt und ein Tropfen einer alkoholische Phenolphthalein-Lösung hinzugefügt. Man setzt mit einer Tiegelzange ein kleines Lithium-Stück auf die Wasseroberfläche.

Alternativ ist das Experiment als gängige YOUTUBE-Aufnahme sowohl über QR-Code für Lernende mit Smartphone als auch über den Link für die Lehrkraft an der elektronischen Tafel zugänglich.

Sicherheitsinformation zur Gefährdungsbeurteilung Lehrerexperimente



Senior Expert Chemist

Stoffbezeichnung	ZVG	Signalwort	Piktogramm	H-Satz	Phrasen	Aufnahmeweg	Tätigkeitsbe.	Reaktant
Lithium	8010	Gefahr	GHS02 GHS05	H260 H314 EUHO14	Entzündbar Ätzend	Bei Haut- und Augenkontakt	S4K	Edukt
Phenolphthalein < 1% in Ethanol	122515.002	Gefahr	GHS02 GHS07	H225 H319	Entzündbar Reizend	Bei Augenkontakt	S4K	Reagenz
Lithiumhydroxid	5650	Gefahr	GHS05 GHS07	H302 H314	Gesundheitsschädlich Ätzend	Bei Verschlucken Bei Haut- und Augenkontakt	S4K	Produkt
Wasserstoff	7010.002	Gefahr	GHS02	H220	Entzündbar	-----	S4K	Produkt

Schutzmaßnahmen:


 DEGINTU
 Registrierung:

<https://degintu.dguv.de/experiments/145212> (virtuelle Schule)

<https://degintu.dguv.de/experiments/147> (aus dem Dillingerordner)

Dr. Petra Schultheiß-Reimann

4

Über die oben angegebenen Links gelangen Sie nur zur virtuellen Schule, wenn Sie bei DEGINTU registriert sind.

Zur Registrierung nutzen Sie bitte den QR-Code oder melden Sie sich direkt bei Dr. Horst Klemeyer über unsere Versuchsdatenbank an.

Link: <https://www.gdch.de/netzwerk-strukturen/fachstrukturen/seniorexperten-chemie/schule-bildung-beruf/gefahrstoffinformationssystem.html>

Versuch - Lithium reagiert mit Wasser

https://www.youtube.com/watch?v=7_S2KA6Rs3k

Beobachtung

- Das Lithiumstück schwimmt auf der Wasseroberfläche.
- Es bewegt sich hin und her.
- An der Kontaktstelle zum Wasser entstehen Bläschen.
- Das Lithiumstück wird immer kleiner, bis es verschwindet.
- An der Kontaktstelle zum Wasser entstehen violette Schlieren.

Deutung

- Lithium hat eine geringere Dichte als Wasser.
- Es wird Wärme frei - exotherm
- Es entsteht ein Gas.
- Lithium reagiert mit Wasser.
- Es entsteht ein weißer Feststoff, die violette Färbung ist ein Nachweis auf Hydroxid-Ionen.



Mit einer positiven Knallgasprobe kann Wasserstoff nachgewiesen werden.

Musterlösung eines Versuchsprotokolls als Tafelbild

Das gezeigte Experiment eignet sich, um ausgehend von der Beobachtung und die daraus resultierende Deutung im Unterrichtsgespräch die Reaktionsgleichung für die Reaktion von Lithium mit Wasser aufzustellen.

Lithium (s) + Wasser (l) \longrightarrow Lithiumionen (aq) + Hydroxidionen (aq) + Gas?, exoth.

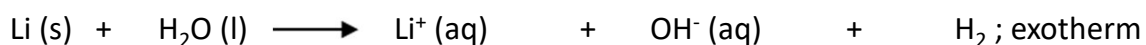


Welches Gas entsteht bei der Reaktion? Auf Basis der beteiligten Atome im Wassermolekül könnte es sich um Sauerstoff oder Wasserstoff handeln.

Planung und Durchführung eines Versuchs, um das Gas nachzuweisen:

1. Entstehendes Gas pneumatisch in einem Reagenzglas einfangen.
2. Nachweis mit Glimmspanprobe auf Sauerstoff (negativ) und mit Knallgasprobe auf Wasserstoff (positiv).

Lithium (s) + Wasser (l) \longrightarrow Lithiumionen (aq) + Hydroxidionen (aq) + Wasserstoff;
exotherm



Stöchiometrischer Ausgleich:





Lithium - ein besonderes Metall

Foto: anonym, Flammenfärbung Li, Wikimedia Commons, gemeinfrei

Allgemeine Eigenschaften

- Metallisch glänzend
- Duktil
- Elektrisch leitend



<https://www.youtube.com/watch?v=hPSENX3NWpY>

Besondere Eigenschaften:

- Schneidbar
- Sehr reaktiv gegenüber Wasser und Luft
- Brennt mit roter Flamme



<https://www.youtube.com/watch?v=XxWGwHQ4UOM>



https://www.youtube.com/watch?v=7_S2KA6Rs3k



https://www.youtube.com/watch?v=iHTbuww_DL8



Foto: Petra Schultheiß-Reimann

Lithium

- ist das leichteste Metall mit hoher Energiedichte.
- muss in Öl gelagert werden.
- kommt nur in Verbindungen vor.

Ergebnissicherung und Zusammenfassung

Foto: Lithium ist von einer rauen Kruste umgeben, aber an der Schnittstelle ist eine metallisch glänzende Oberfläche zu erkennen.

Gemeinsame Eigenschaften von Metallen :

Wenn man die Eigenschaften von Lithium untersucht, stellt man fest, dass der innere Kern eines Lithiumstücks metallisch glänzt und elektrischen Strom leitet, die Kruste jedoch nicht. Das Glänzen und die Leitfähigkeit sind typisch für Metalle.

Schnittfläche

Eine frische Lithiumoberfläche überzieht sich sofort mit einem Film. Lithium ist sehr reaktiv. Daher besteht die raue Kruste aus den Reaktionsprodukten von Lithium mit Wasser und Sauerstoff sowie Stickstoff.

Die besonderen Eigenschaften von Lithium, wie z. B. Schneidbarkeit und Reaktivität gegenüber Wasser und Luft sowie Entflammbarkeit, sind charakteristisch für die Gruppe der Alkalimetalle. Lithium ist der erste Vertreter, das leichteste Metall mit der geringsten Dichte.

Lithium ...

... ist das leichteste Metall und hat eine hohe Energiedichte

... muss in Öl unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gelagert werden.

... kommt nur in seinen Verbindungen vor.

Wichtigste Anwendungen von Lithium-Ionen-Akkus

Lithium: hohe Energiedichte gepaart mit geringer Dichte

Fotos: Petra Schultheiß-Reimann

Stromspeicher für Photovoltaik



Elektrofahrrad



Smartphone

Elektroautos beim Laden



Dr. Petra Schultheiß-Reimann

7

Lithium hat eine hohe Energiedichte, gepaart mit seiner geringen Dichte.

Deshalb ist eine der wichtigsten Anwendungen der **Lithium-Ionen-Akku**, eine **wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterie** ... zur Speicherung von Strom aus Solaranlagen, Smartphones sowie Computern, Elektrofahrräder und Elektroautos.

Ebenso wird Lithium als Elektrodenmaterial in verschiedenen Batterieformen der nicht wiederaufladbaren Lithiumbatterie verwendet, wobei die Anode aus Lithium besteht. Eine Lithium-Halbzelle eignet sich aufgrund ihres im Vergleich zu anderen Halbzellen **niedrigen Elektrodenpotentials** besonders gut als Elektrode für eine Batterie.

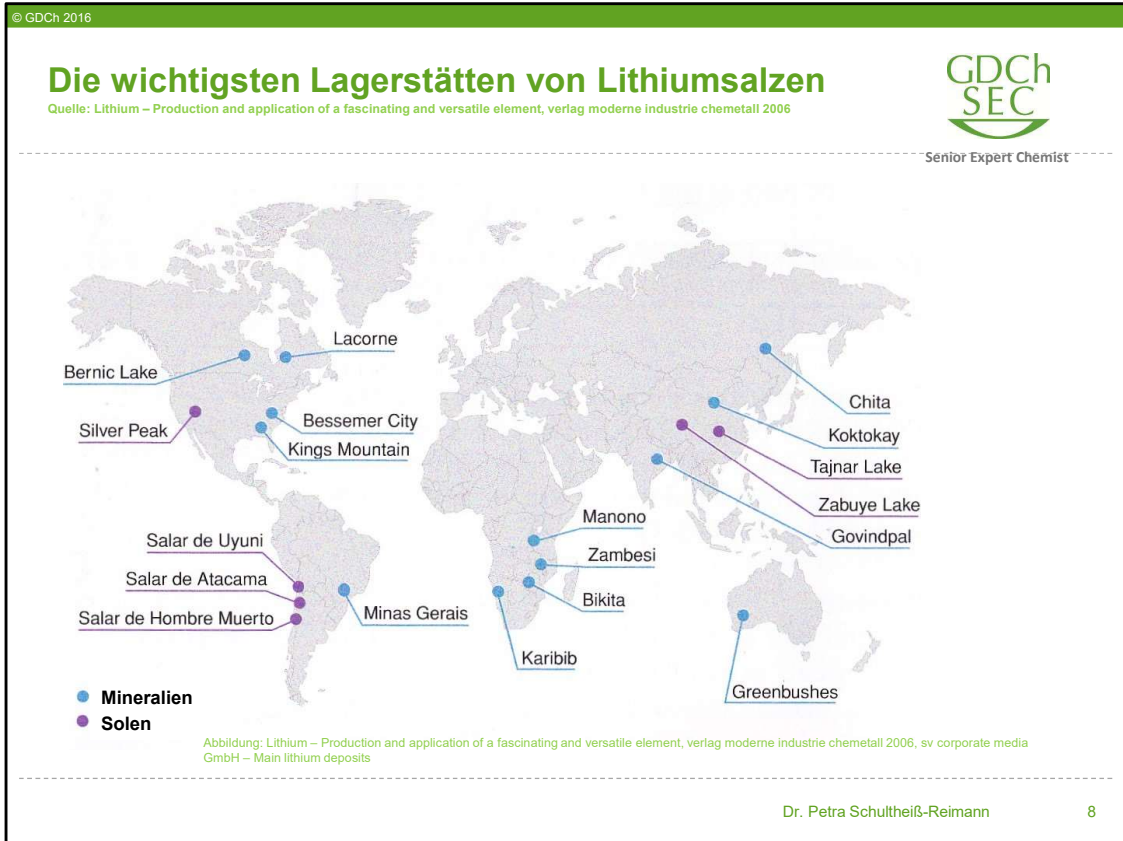
Die Lithium-Iod-Batterie wird in Herzschrittmachern eingesetzt.

Weitere Anwendungen:

Lithium wird auch als Lithiumoxid in der Glasindustrie und als mit Lithium angereicherte Emaille bei der Herstellung von Kochgeschirr, Öfen, Kühlschränken, Waschmaschinen, Badewannen und chemischen Reaktoren verwendet.

Lithium ist ein wichtiges Legierungsmetall, zum Beispiel mit Blei für Eisenbahnradlager oder mit Magnesium in der Raumfahrttechnik.

Lithiumverbindungen werden auch zur Erzeugung roter Flammen in Feuerwerkskörpern verwendet.



Vorkommen von Lithium als Sole sind hier als violette Kreise markiert.

Das Lithium ist als Sole im Lithiumdreieck sowie in China und den USA vorhanden. Die größten Lithiumvorkommen befinden sich im **Lithiumdreieck in den Anden**. Ein weiteres großes Lithiumvorkommen befindet sich in China, gefolgt von den **USA**.

Lithiumvorkommen in Form von Pegmatit sind hier als blaue Kreise dargestellt.

Erhebliche Lithiumvorkommen gibt es in **Australien, China** und den **USA**.

Die anderen lithiumproduzierenden Länder haben im Vergleich dazu nur geringe Reserven.

Die Informationen auf Folie 8 und 11 verdeutlichen das geopolitische Konfliktpotential. Querbezug zum Fach „Politik“ und „Geografie“ möglich – Folie 8-11

Altiplano und das Lithium-Dreieck

Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/Altiplano>, Zugriff: 07-11-202

- **Altiplano:** 3.600 Meter hoch und 170.000 km² groß
- Der Titicacasee ist der größte Hochgebirgssee der Welt
- **Lithium-Dreieck:** Argentinien, Salar del Hombre Muerto - Bolivien, Salar de Uyuni - Chile, Salar de Atacama
- Lithiumchlorid kommt in Salzseen vor, Salares (span.)



https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Nasa_Anden_Altiplano.jpg#/media/Da:tei:Nasa_Anden_Altiplano.jpg, gemeinfrei

- **Altiplano** bezeichnet eine ausgedehnte Hochebene. Es ist 3.600 Meter hoch und umfasst eine Fläche von 170.000 km².
- Der **Titicacasee** ist der größte Hochgebirgssee der Welt im Norden des Altiplano.
- Das **Lithiumdreieck** bezeichnet ein Gebiet im Dreiländereck Argentinien, Bolivien und Chile, zwischen dem argentinischen Salar del Hombre Muerto, dem bolivianischen Salar de Uyuni und dem chilenischen Salar de Atacama.
- **Lithiumchlorid kommt in den Salzseen vor, die auf Spanisch Salares genannt werden.**

Das Lithium aus Südamerika kommt derzeit hauptsächlich aus **Chile** aus dem **Salar de Atacama**.

Das Lithium im **Salar de Uyuni in Bolivien** ist noch nicht ausgebeutet.

Quelle: <https://de.wikipedia.org/wiki/AltiplanoTransition>

Salar de Uyuni - das größte Lithiumchlorid-Vorkommen der Welt

Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Uyuni, Zugriff: 07.11.2022

- Bildung der Salzkruste vor über 10.000 Jahren durch Austrocknung
- Gewinnung in einer Höhe von 3.700 Metern
- Flächengröße 10.000 km²
- Schätzung: 5,4 Millionen Tonnen Li (U.S. Geological Survey)
- Ziel der bolivianischen Regierung: Gewinnung von Lithium über die gesamte Wertschöpfungskette und kein Export des Rohstoffs



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/d/dd/Piles_of_Salt_Salar_de_Uyuni_Bolivia_Luca_Galuzzi_2006_a.jpg/220px-Piles_of_Salt_Salar_de_Uyuni_Bolivia_Luca_Galuzzi_2006_a.jpg gemeinfrei

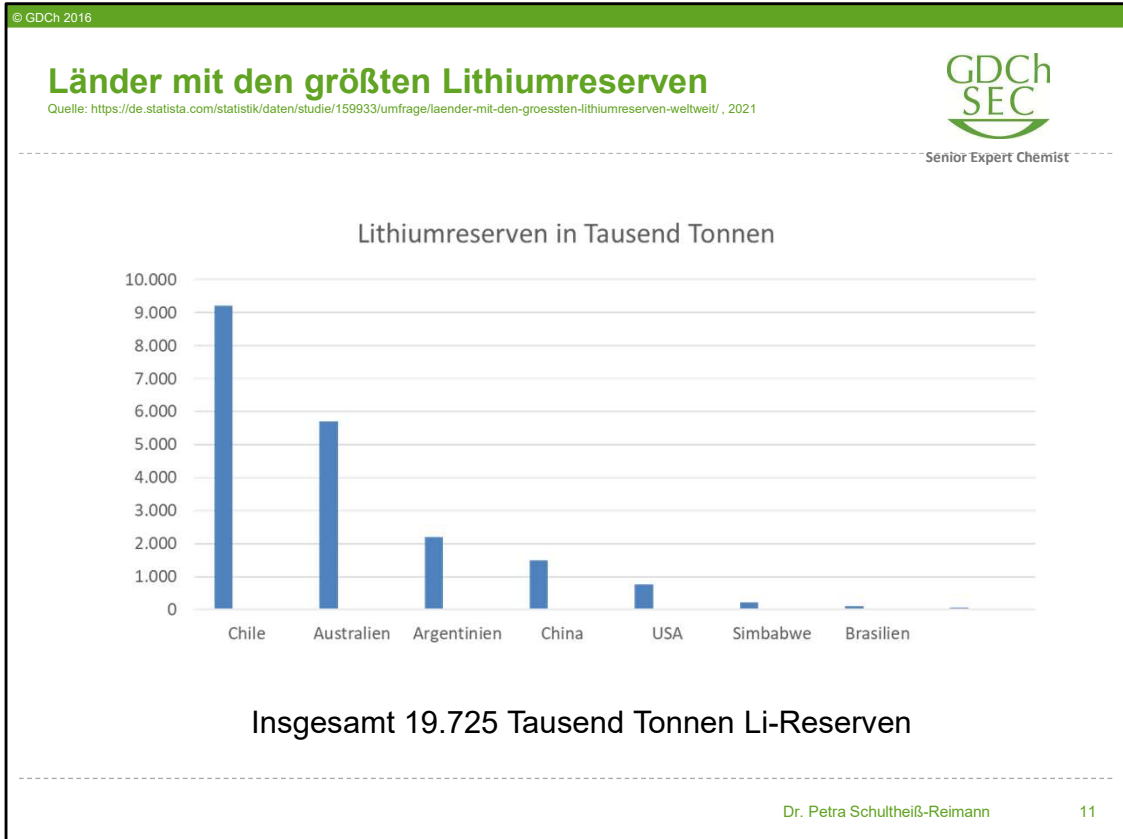
Foto: Salar de Uyuni. Unter der dicken Salzkruste befindet sich der Salzsee, der Lithiumchlorid enthält. Er ist der wertvollste Bodenschatz der Welt.

Nach Angaben des U.S. Geological Survey wird das Lithiumvorkommen auf rund 5,4 Millionen Tonnen geschätzt und ist damit das größte Lithiumvorkommen der Welt.

Salar de Uyuni

- Vor 10.000 Jahren tauchte der Salar de Uyuni auf und bildete die Salzkruste.
- Das Lithiumchlorid wird in einer Höhe von etwa 3700 Metern gewonnen.
- Der größte Salzsee der Welt erstreckt sich über mehr als 10.000 Quadratkilometer.
- Die bolivianische Regierung plant die Gewinnung von Lithium unter Nutzung der gesamten Wertschöpfungskette und ohne Export von Rohstoffen.
- Ein Joint Venture mit der K-UTEC AG Salt Technologies soll bei der Gewinnung des Minerals helfen.

Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Salar_de_UyuniTransition



Das **Balkendiagramm** zeigt die Länder mit den größten Lithiumreserven weltweit. Die Statistik bezieht sich auf das Jahr 2021. Bolivien ist in der Statistik nicht enthalten, da derzeit kein Lithium aus bolivianischen Lagerstätten gewonnen wird. Das Lithium aus dem Salar de Uyuni hat noch Projektstatus.

Wenn man die Lithiumreserven der Länder mit den größten Vorkommen ohne Bolivien zusammenzählt, kommt man auf **19.725 Tausend Tonnen**. Nach den dargestellten Statistiken liegt **Chile** mit seinen Lithiumreserven an erster Stelle, gefolgt von **Australien** und **Argentinien**. China hat vergleichsweise wenig Reserven und die USA noch weniger. Simbabwe, Brasilien und Portugal spielen kaum eine Rolle.

Zusätzliche Informationen:

Geologisch gesehen ist dieses Alkalimetall ein vergleichsweise seltener Rohstoff. Nur zwei hundertstel Promille der Masse der kontinentalen Erdkruste bestehen aus Lithium.

Eine Elektroautobatterie enthält 10-14 kg Lithium.

Eine Tonne Lithium kann **100 Autos** antreiben.

Es sind etwa **20 Millionen Tonnen** verfügbar.

Derzeit werden rund **100.000 Tonnen Lithium pro Jahr abgebaut**, laut einem Artikel in der FAZ vom 2. November 2022.

Verfahren zur Lithiumgewinnung

Quelle: Lithium – Production and application of a fascinating and versatile element, verlag moderne industrie chemetall 2006

Ausgehend von...

- ... **der Salzsole**: LiCl wird durch Verdampfen gewonnen und zu Li_2CO_3 weiterverarbeitet.
- ... die **heiße Sole**: Sie wird aus der Erdkruste gepumpt. Gleichzeitig wird dieses Verfahren huckepack auf geothermische Kraftwerke übertragen.
- ... **Pegmatit**, der als Erz im Tagebau abgebaut, zerkleinert und durch Flotation zu Li_2O (5%-7%) angereichert wird. Li_2O kann zur direkten Verwendung verkauft oder chemisch in Li_2CO_3 umgewandelt werden.

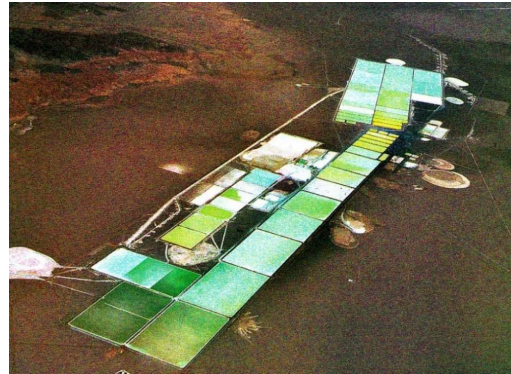


Abbildung: Lithium – Production and application of a fascinating and versatile element, verlag moderne industrie chemetall 2006, sv corporate media GmbH – Evaporation ponds in Chile

Es gibt drei verschiedene Arten von Vorkommen, für die jeweils ein anderes Verfahren erforderlich ist.

- 1.** Ausgehend von **der Sole** wird Lithiumchlorid durch Verdampfung gewonnen und zu Lithiumcarbonat weiterverarbeitet. Das Foto zeigt die Verdampfungstanks für die Verarbeitung der Sole.
- 2.** Ausgehend von **der heißen Sole**, die Lithium enthält, wird es direkt aus der Erdkruste gepumpt und für die Weiterverarbeitung angereichert. Das Besondere an dem Verfahren ist, dass sie huckepack auf geothermische Kraftwerke aufgesetzt werden. Nachdem die heiße Sole durch die dortigen Turbinen geflossen ist und Strom erzeugt hat, wird sie zur Lithiumgewinnung in spezielle Reaktoren geleitet, bevor das Solewasser wieder in die Erde gepumpt wird.
- 3.** ausgehend **von Pegmatit**, der als Erz im Tagebau abgebaut, zerkleinert und durch Flotation als Lithiumoxid angereichert wird. Lithiumoxid kann zur direkten Verwendung verkauft oder chemisch in Lithiumcarbonat umgewandelt werden.

Ressource	Lithium (mg / L)	Herausforderung	Chance
Salzseen	200 – 7.000	Verbrauch von großen Mengen an Wasser Min. 18 Monate Verdunstung	Verfügbare Sonnenenergie für die Verdunstung
Geothermie Thermalwasser Grundwasser-Sole	20 -200	Produkte sind härter als die aus den Salzseen Die Verarbeitung ist schwieriger	Riesige Ressourcen in den USA Geothermische Energie liefert den Strom
Pegmatit (Erz-Tagebau)	5% – 9% Li ₂ O in Erzen	Schädlich für die Umwelt (z. B. Abholzung von Wäldern, Zerstörung von Ackerland) Verbrauch von große Mengen Wasser Kann das Grundwasser verschmutzen	Große Ressourcen in Australien

Es ist bekannt, dass **die Salzseen** ...

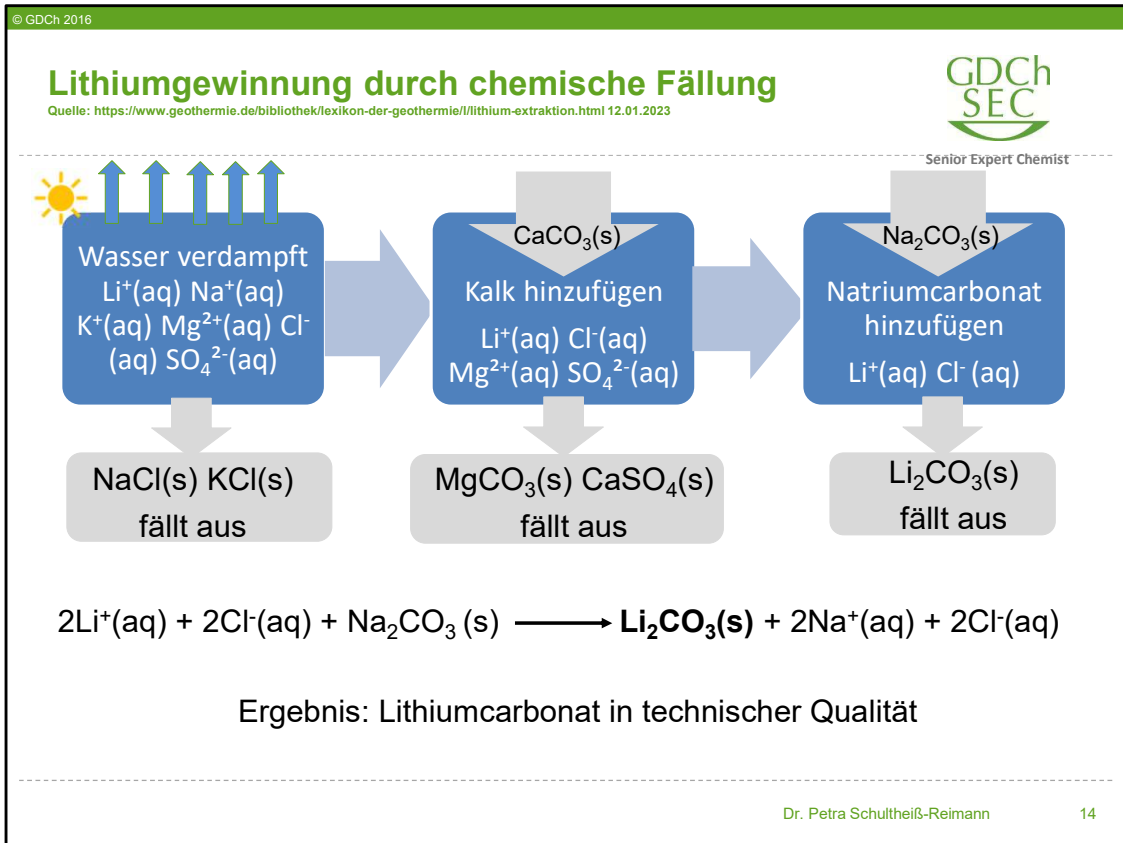
in einem Liter Wasser 200-7.000 mg Lithium enthalten. Das ist eine große Menge. Wie bereits angedeutet wird die Sole durch Wasserverdunstung mit Lithium angereichert. Das bedeutet, dass große Mengen an Wasser verdunsten müssen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Energie für die Verdunstung von der Sonne geliefert werden kann.

Im Falle **der Grundwassersole** ...

ist der Lithiumgehalt in einem Liter Wasser mit 20-200 mg deutlich geringer. Der Nachteil liegt in der Qualität des Produkts, das härter ist als das vergleichbare Produkt aus dem Salzsee, was seine Verarbeitung erschwert. In den USA gibt es große Vorkommen. Die Geothermie liefert die benötigte Energie, den Strom.

Im Falle von **Pegmatit** ...

basiert das Gewinnungsverfahren auf der traditionellen Erzaufbereitung durch Flotation. Die Herausforderungen sind mögliche Umweltschäden, der Verbrauch großer Wassermengen und die Möglichkeit einer Grundwasserkontamination. In Australien gibt es große Lithiumvorkommen.



Dem Verfahren liegt die unterschiedliche Löslichkeit von Salzen zu Grunde.

Die Folie zeigt eine schematische Darstellung der Lithiumgewinnung durch **chemische Fällung** in drei Schritten.

In einem **ersten Schritt** werden die Salze in der Sole aus dem Salar durch Verdunstung des Wassers in den Verdunstungsbecken angereichert. Dieser Prozess dauert 12-18 Monate. Natrium- und Kaliumchlorid fallen aufgrund ihrer geringeren Löslichkeit in Wasser aus. Die ausgefallenen Salze werden abgeschöpft und die Lithiumchloridlösung wird in einer chemischen Fabrik weiterverarbeitet.

In der **zweiten Stufe** wird der mit Lithiumsalzen angereicherten Sole Kalk zugesetzt. Das gelöste Magnesiumsulfat fällt als Magnesiumcarbonat und Calciumsulfat aus.

Man erhält eine Lösung mit Lithiumsalzen, die in der **dritten Stufe karbonisiert** wird. Das bedeutet, dass durch Zugabe von Natriumcarbonat Lithiumcarbonat in technischer Qualität (in < 99%iger Reinheit) ausfällt. Das Lithiumcarbonat kann in Säcke abgefüllt, versandt und leicht verarbeitet werden.

Die Reaktionsgleichung beschreibt die Karbonisierung von Lithiumchlorid.

Lithiumcarbonat (Li_2CO_3)

Quelle: Lithium – Production and application of a fascinating and versatile element, verlag moderne industrie 2006



Foto: Petra Schultheiß-Reimann

Eigenschaften :

- Farbloses feines Pulver
- Schwach löslich in heißem und kaltem Wasser
- Stabil an der Luft
- Ausgangsmaterial für die Verarbeitung zu anderen Lithiumsalzen

Herstellung von Lithiumchlorid :

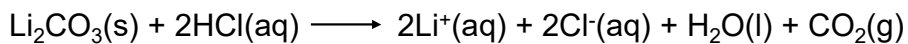


Foto: Lithiumcarbonat auf dem Uhrenglas

Lithiumcarbonat ist ...

ein farbloses, feines Pulver,
in heißem und kaltem Wasser leicht löslich,
luftbeständig.

Es kann leicht zu anderen Lithiumsalzen verarbeitet werden.

Herstellung von Lithiumchlorid zur Verwendung durch Elektrolyse:

Das Metall Lithium wird durch Elektrolyse aus Lithiumchlorid hergestellt.

Da Lithiumchlorid hygroskopisch ist, eignet es sich nicht für den Versand in Säcken.

Daher wird das Chlorid erst vor Ort aus Lithiumcarbonat durch Zugabe von Salzsäure hergestellt.

Reaktionsgleichung:

Bei der Reaktion von Lithiumcarbonat mit Salzsäure entsteht eine Lithiumchloridlösung sowie Wasser und Kohlendioxid als Nebenprodukte.

Herstellung von Lithium durch Elektrolyse

Quelle: Lithium – Production and application of a fascinating and versatile element, verlag moderne industrie chemetall 2006

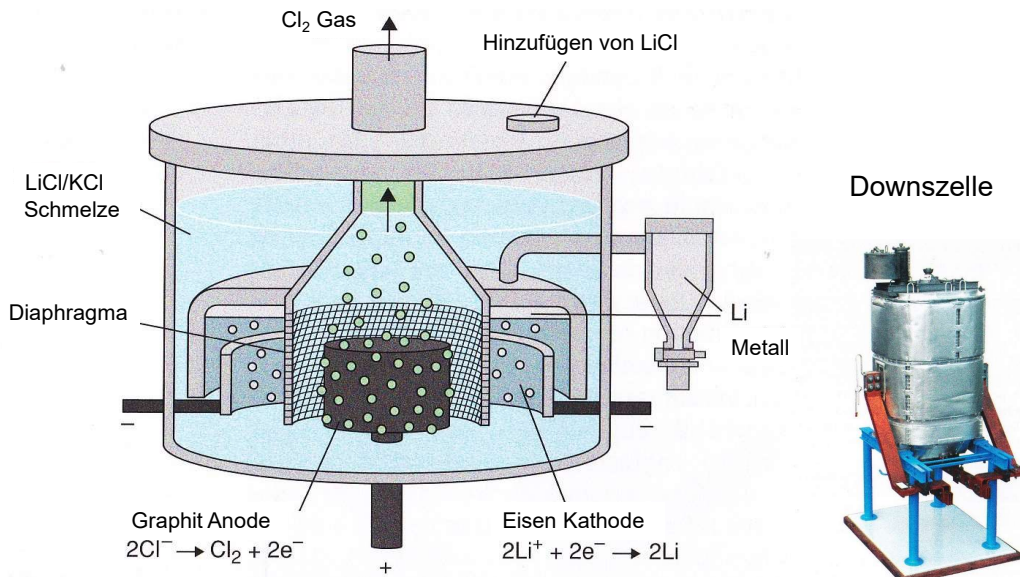


Abbildung: Lithium – Production and application of a fascinating and versatile element, verlag moderne industrie chemetall 2006, sv corporate media GmbH – Simplified schematic Bottom: model and Downs cell

Dr. Petra Schultheiß-Reimann

16

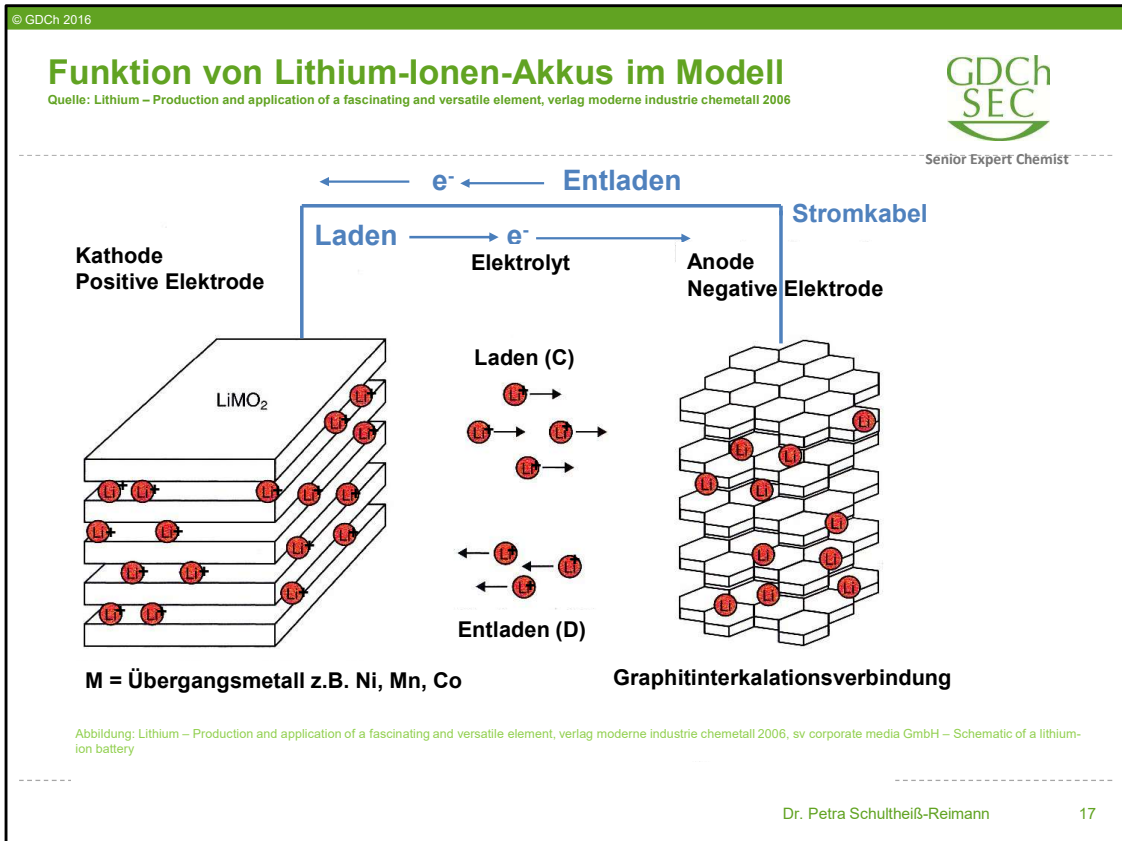
Lithium wird durch **Elektrolyse in einer Downs-Zelle** hergestellt. (Dieses Verfahren geht auf James C. Downs im Jahr 1902 zurück.)

Die **Elektrolysezelle** besteht aus einem Stahlbehälter. Das **Ausgangsmaterial** ist geschmolzenes Lithiumchlorid, in dem sich Lithium- und Chloridionen frei bewegen können.

An der **Graphitanode** wird durch Abgabe von Elektronen der Chloridanionen Chlor erzeugt und es entstehen Chloratome. Zwei Chloratome verbinden sich zu Chlormolekülen.

Die **Graphitanode** ist ringförmig von einer Eisenkathode umgeben. An der Kathode wird flüssiges Lithium abgelagert und durch ein Eisensteigrohr abgeführt. Positiv geladene Lithiumionen nehmen Elektronen auf, die über die elektrische Leitung von der Anode zur Kathode gewandert sind, und die Ionen werden zu Lithiumatomen.

Ein **Diaphragma** trennt das Chlor vom Lithium, um eine heftige Rückreaktion zu verhindern.



Die Lithium-Ionen-Batterie ist im Prinzip wie eine galvanische Zelle aufgebaut.

Die Anode besteht aus Graphit. Li-Atome können zwischen den Kohlenstoffschichten des Graphits eingelagert werden. Dies wird auch als Interkalationsverbindung bezeichnet. Der Graphit kann Li-Atome aufnehmen und abgeben, ohne dass sich sein Volumen ändert.

Die Kathode besteht aus Mischoxiden, Sauerstoffverbindungen, an denen neben Li auch andere Metalle wie **Ni, Mn** oder Co beteiligt sind.

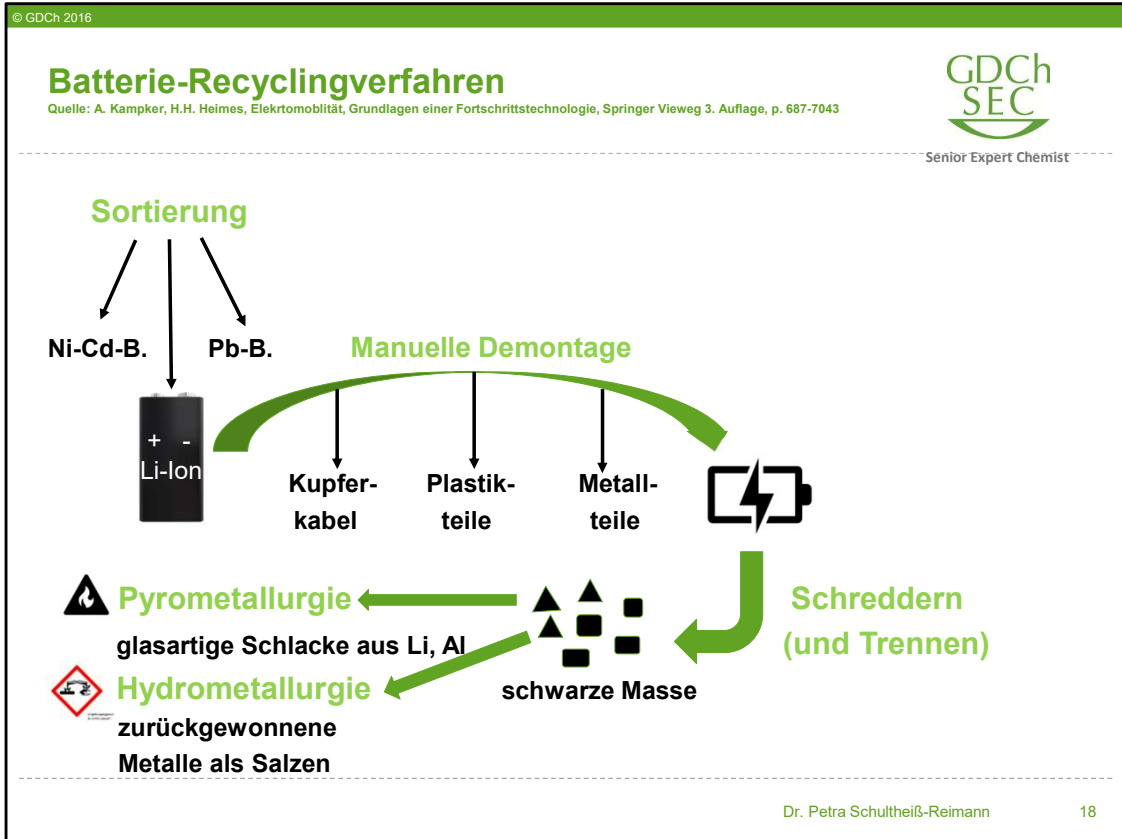
Der flüssige Elektrolyt besteht in der Regel aus Lithiumhexafluorophosphat und ermöglicht vor allem die Wanderung der Li-Ionen.

Der Separator verhindert den elektrischen Kontakt zwischen Anode und Kathode, der zu einem Kurzschluss führen würde. Li-Ionen können den Separator durchdringen.

Wenn das Elektroauto unterwegs ist, gibt jedes Li-Atom ein Elektron ab. Die Elektronen fließen über die elektrische Leitung in Richtung Kathode ab. (Elektrischer Strom ist nichts anderes als fließende Elektronen.) Das Elektron wird von einem Metallion, zum Beispiel Mangan, absorbiert. Mangan vier (Mn^{4+}) nimmt ein Elektron auf und wird zu Mangan drei (Mn^{3+}) oxidiert. Gleichzeitig wandern die gebildeten Li-Atome durch den Elektrolyten zur Kathode. Die Li-Kationen und Elektronen kommen an der Kathode an.

Beim Aufladen kehrt sich der Vorgang um. Das Ladegerät pumpt Elektronen von der Kathode zur Anode. Diese Elektronen werden aus dem Mischoxid entnommen. In unserem Fall gibt das Mn-Kation ein Elektron ab und das Elektron wandert zurück zur Anode. Gleichzeitig wandert das Li-Kation zurück zum anderen Pol, wo es ein Elektron aufnimmt und zu einem Li-Atom wird.

Quelle: <https://insideevs.de/news/595743/lithiumionenakku-funktionsweise-prinzip-elektroautobatterie>



Für das Recycling von Batterien, aufladbaren und nicht aufladbaren, sind vier Schritte erforderlich.

Zuerst werden die Batterien nach ihrem Typ, der Art des Metalls, sortiert. In meinem Vortrag werde ich mich auf die Lithium-Ionen-Batterie konzentrieren*.

Im **zweiten Schritt** werden die Kupferkabel, Kunststoffteile und Metallteile aus der Batterie entfernt.

Drittens wird der Rest in kleine Stücke geschreddert.

In der vierten Stufe wird das Metall aus der schwarzen Masse zurückgewonnen. Hierfür stehen zwei Verfahren zur Verfügung, nämlich das pyrometallische und das hydrometallische Verfahren.

Das **pyrometallische Verfahren** ist ein Hochtemperaturverfahren. Die schwarze Masse wird eingeschmolzen und bildet eine Legierung aus Kobalt, Kupfer, Nickel und einer glasartigen Schlacke, die Lithium und Aluminium enthält. Die Schlacke wird normalerweise in der Bauindustrie verwendet. Wenn Lithium daraus gewonnen werden soll, ist ein ähnlich komplexes Verfahren wie bei der Gewinnung von Lithium aus Erzen erforderlich.

Aus diesem Grund wird das **hydrometallische Verfahren**, ein Niedertemperaturverfahren in der Recyclingindustrie, zur Gewinnung von Lithium eingesetzt. Durch Sieben und mehrere Filterverfahren mit "chemischen" Lösungsmitteln wird ein Pulver gewonnen, das durch Auflösen in Salzsäure zu einer Lithiumchloridlösung führt.

Bemerkung:

* Vorsichtsmaßnahme: Lithium entsorgen, bevor der Recyclingprozess eingeleitet wird.

	Hydrometallurgisches Verfahren	Pyrometallurgisches Verfahren
Vorteil	Rückgewinnung von unedlen Metallen, organischen Bestandteilen und Kohlenstoff möglich	Verwertung von unedlen Metallen, organischen Bestandteilen, Kohlenstoff als Reduktionsmittel oder Energiequelle
	Geringes Abgasvolumen	Verkaufsfähige recycelte Metalle
	Hohe Selektivität	Hohe Raum-Zeit-Ausbeute
Nachteil	Handhabung großer Chemikalienmengen (Säuren, Laugen, Fällungsmitteln)	Große Mengen an Kraftstoff oder elektrischer Energie erforderlich
	Geringe Raum-Zeit-Ausbeute	Komplexe Abgasreinigung
	Große Mengen an Abwasser und Schlämmen	Hohe Rückgewinnungskosten wegen in der Schlacke gebundenes Lithium

Das **hydrometallurgische Verfahren** kann zur Rückgewinnung der unedlen Metalle aus der Batterie sowie der organischen Bestandteile und des Kohlenstoffs eingesetzt werden. Die Abgasmengen sind gering und die Produktion ist hochselektiv.

Die **Nachteile** sind der Umgang mit großen Mengen an Chemikalien wie Laugen, Säuren und Fällungsmitteln sowie die geringe Raum-Zeit-Ausbeute* und große Mengen an kontaminiertem Wasser und Schlamm.

Das **pyrometallurgische Verfahren** zeichnet sich durch die Wiederverwertbarkeit der unedlen Metalle, der organischen Bestandteile und des Kohlenstoffs als Reduktionsmittel oder Energiequelle aus. Die recycelten Metalle sind verkaufsfähig und das Verfahren hat eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute.

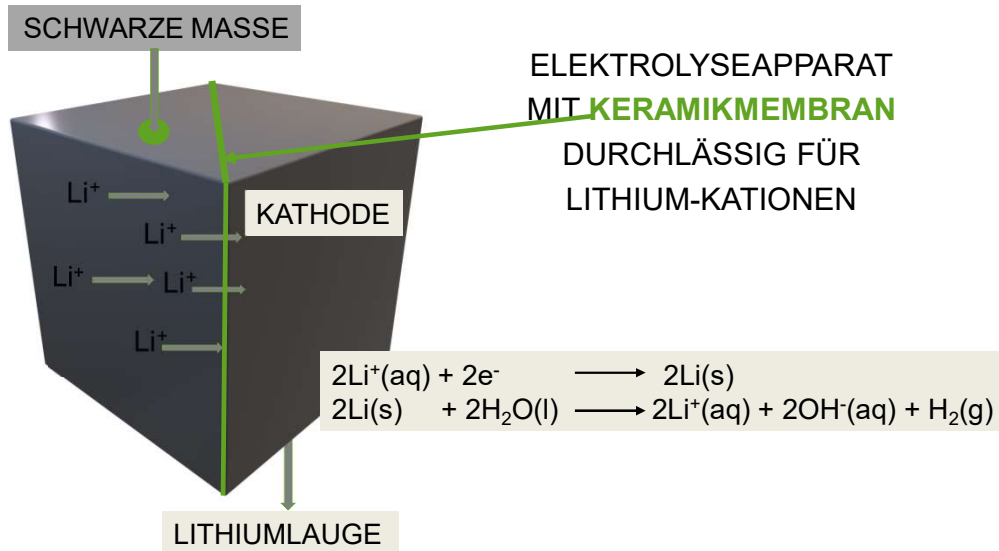
Nachteile sind der hohe Bedarf an Brennstoff oder elektrischer Energie, die aufwändige Abgasreinigung und das gebundene Lithium in der Schlacke, dessen Rückgewinnung kostenintensiv ist.

In Deutschland gibt es etwa sechs Unternehmen, die Lithium recyceln. Sie arbeiten mit dem hydrometallurgischen Verfahren.

* Unter Raum-Zeit-Ausbeute versteht man eine Produktleistung eines Reaktionsgefäßes (Reaktor), die pro Raum und Zeit im Reaktor gebildete Produktmenge (z.B. in kg pro l und sec) beschreibt.

Lithiumrecycling – ein Projekt von Evonik 2023 Schematische Darstellung

Quelle: FAZ-Wirtschaft, 10. Januar 2023, Nr. 8 Seite 35



Anfang des Jahres 2023 wurde in der FAZ unter dem Titel "Lithium aus der Keramikbox" auf ein Projekt von Evonik hingewiesen.

Idee von Evonik

Die entstehende "**schwarze Masse**" aus alten Lithium-Ionen-Batterien wird in einer alkalischen Lösung aufgelöst und in die spezielle **Elektrolyseapparatur** geleitet, die Sie hier auf dem Bild sehen können.

Das Geheimnis des Evonik-Elektrolysegeräts ist die **Keramikmembran**, die zwischen Kathode und Anode eingefügt wird.


Die Abfallflüssigkeit fließt zwischen der positiv geladenen Anode und der Membran. Die positiv geladenen Ionen werden von der negativ geladenen Kathode angezogen. **Die Membran lässt jedoch nur Lithiumkationen passieren.** Auf der Kathodenseite entsteht dann Lithium, das mit Wasser weiter zu Lithiumhydroxid reagiert.

Lithiumhydroxid wird an Batteriehersteller geliefert, die es direkt in Batterien verwenden.


Lithium und seine Verbindungen - Toxikologie

Quelle: Wissenschaftliche Begründung der DFG von 2013; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527600418.mb743993anod0056>;
EU-Projekt zur Legaleinstufung von Lithiumsalzen mit Repr. 1A H360FD und Lac. H362
https://echa.europa.eu/documents/10162/9015407/news_annex_rac_seac_sept_2021_en.pdf/fb6cad82-1f9e-a542-690d-24f32b1277cc?t=1632317364285

Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat, Lithiumhydroxid

 **Akute Wirkungen (wegen Li⁺-Kationen):** Gesundheitsschädlich beim Verschlucken

Einstufung: Akute Toxizität, Kategorie 4, oral; **H302**

 **Chronische Wirkungen (wegen Li⁺-Kationen):** auf ZNS, Herz, Nieren, Schilddrüse, Fortpflanzungssystem und Schädigung der Fruchtbarkeit und des ungeborenen Kindes, des gestillten Kindes;


Einstufung und MAK-Wert für Lithiumverbindungen:

MAK = 0,2 mg Lithium/m³ zugeordnet zur Schwangerschaftsgruppe C

Vorschläge: Harmonisierte Einstufung und Kennzeichnung von Stoffen;

Repr. 1A H360 FD

Lithium, Lithiumhydroxid

 **Akute Wirkung (wegen OH⁻-Anionen):**

Reizende und ätzende Wirkung auf Haut, Augen und Atemwege

Einstufung: Ätzwirkung auf die Haut, Kategorie 1B; **H314**

Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat und **Lithiumhydroxid** sind beim Verschlucken schädlich und haben eine chronische Wirkung auf das Zentrale Nervensystem (ZNS), das Herz, die Niere und die Schilddrüse.

Außerdem haben Studien gezeigt, dass das Lithiumkation für **eine Schädigung der Fruchtbarkeit und des ungeborenen Kindes verantwortlich ist und bei gestillten Kindern Schäden verursacht**. Aus diesem Grund werden anorganische Lithiumverbindungen wie Lithiumchlorid, Lithiumcarbonat und Lithiumhydroxid als Gruppe C mit einer maximalen Arbeitsplatzkonzentration von 0,2 mg/m³ eingestuft.

Es müssen geeignete **Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen** ergriffen werden, wie z. B. das Arbeiten in einem Abzug, um ein Einatmen zu vermeiden. Darüber hinaus dürfen Lithiumverbindungen nicht ins Abwasser oder Trinkwasser gelangen.

Die GHS-Einstufung der Registranten/Lieferanten für Lithiumchlorid weist derzeit keine GHS-Einstufung H360FD auf. **Eine harmonisierte Einstufung und Kennzeichnung aller Lithiumverbindungen wäre wichtig.**

Das **Hydroxid anion in Lithiumhydroxid** sowie das Anion, das bei der Reaktion von **Lithium** mit Wasser entsteht, sind für die **lokale Reizung** durch Lithium und Lithiumhydroxid verantwortlich. Laugen haben eine **ätzende Wirkung**.

Weiterführender Artikel zu Lithium von Dr. Carolin Sage, Consider Science

<https://considerscience.com>

„Lithium – ein kleines Molekül kommt groß raus“



Link: <https://www.faszinationchemie.de/wissen-und-fakten/news/lithium-ein-kleines-metall-kommt-gross-raus>

Die Folien sind auf Basis eines Vortrags „Das weiße Gold der Anden“ entstanden. Sie sind schülergerecht überarbeitet, um mit den Lernenden in einen Dialog treten zu können, sie einzubeziehen in den Lernprozess sowie sie teilweise selbständig arbeiten zu lassen, und angepasst an die jeweiligen Lernvoraussetzungen der einzelnen Lernjahre.

Ideen zum Einsatz des Unterrichtsmaterials:

- Herstellen eines Kontextes zu einem sinnstiftenden Zusammenhang der Lebensrealität Lernender als Einstieg in eine Unterrichtseinheit „Alkalimetalle“ (Folie 7: Wichtigste Anwendungen von Lithium-Ionen-Akkus)
- Lithium als Einstiegsmetall, um die Unterrichtseinheit „Alkalimetalle“ forschend zu entwickeln (SEK I)
- Unterschiedliche Löslichkeit von Salzen wird für Trennprozesse bei der Gewinnung von Lithium aus dem Salzsee genutzt. – Daraus lässt sich eine experimentelle Lernaufgabe zum Trennen von Stoffen (Salzen) entwickeln. Folie 14 „Lithiumgewinnung durch chemische Fällung“ wäre zur Ergebnissicherung nutzbar.
- Beispiele für elektrochemische Prozesse in der industriellen Anwendung als Schemata: Folie 16 „Herstellung von Lithium durch Elektrolyse“, Folie 17 „Funktion von Lithium-Ionen-Akkus im Modell“ Folie 20 „Lithiumrecycling – ein Projekt von Evonik 2023“ – Mit den Schemata lassen sich elektrochemische Vorgänge anschaulich erklären.
- Geopolitisches Konfliktpotential verdeutlichen Folie 8-11 – Herstellen des Querbezugs zum Fach „Politik“ und „Geografie“ wäre möglich.