|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Zentralabitur 2024** | **Chemie** | **Material für Prüflinge** |
| **Aufgabe II** | **eA** | **Prüfungszeit\*: 300 min** |

\*einschließlich Auswahlzeit.

**Name:** \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

**Klasse:** \_\_\_\_\_\_\_\_

#### Hilfsmittel

1. Taschenrechner

2. Eine von der Schule eingeführte für das Abitur zugelassene Formelsammlung

3. Ggf. die Abbildung oder der Abdruck des Periodensystems

Inhaltsverzeichnis

[Aufgabenstellung 3](#_Toc162276600)

[Seltenerdmetalle – gar nicht so selten (100 BE) 3](#_Toc162276601)

[Material 6](#_Toc162276602)

[M1 Seltenerdmetalle 6](#_Toc162276603)

[M2: Oxalsäure und Oxalate 10](#_Toc162276604)

[M3: Ionenaustausch-Chromatografie mit einem Kationenaustauscher 11](#_Toc162276605)

[M4: Trennung einer Lösung mit Seltenerdmetall-Ionen 15](#_Toc162276606)

[M5: Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung von Lanthan 16](#_Toc162276607)

[M6a: Das Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahren 19](#_Toc162276608)

[M6b: Molare Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von Ceroxiden 20](#_Toc162276609)

[M7: Platin und Cer(IV)-oxid im Abgaskatalysator 21](#_Toc162276610)

[M8: Bedarf, Gewinnung und Recycling von Seltenerdmetallen 23](#_Toc162276611)

# Aufgabenstellung

## Seltenerdmetalle – gar nicht so selten (100 BE)

#### 1. Gewinnung

1.1 Stellen Sie den Prozess zur Gewinnung von Lanthanoxid und Lanthan in einem Flussdiagramm dar (**M1**). **[12 BE]**

1.2 Beschreiben Sie das Phänomen der Mesomerie am Beispiel des Oxalat-Anions (**M2**).

Stellen Sie die drei Reaktionsgleichungen zur Bildung von Lanthan aus Lanthanoxalat über die Zwischenprodukte Lanthanoxid und Lanthanfluorid auf und prüfen Sie jeweils durch Angabe relevanter Oxidationszahlen, ob es sich um eine Redoxreaktion handelt **(M1, M2)**. **[15 BE]**

1.3. Erklären Sie das Prinzip der Chromatografie am Beispiel der Ionenaustausch-Chromatografie (**M3**).

Begründen Sie, in welcher Reihenfolge die Ionen des in **M4** angegebenen Seltenerdmetall-Ionen-Gemisches bei der Trennung aus der Säule austreten (**M3**). **[16 BE]**

1.4. Beschreiben Sie das Verfahren der Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung von Lanthan aus Lanthanfluorid und stellen Sie die Reaktionsgleichungen für die an den Elektroden ablaufenden Teilreaktionen sowie die Gesamtreaktion auf (**M1**, **M5**). **[14 BE]**

#### 2. Verwendung und Bedarf

2.1 Berechnen Sie für beide Schritte des Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahrens die Standardreaktionsenthalpie (**M6a, M6b**).

Überprüfen Sie für den ersten Schritt die Temperaturangabe mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (**M6a, M6b**). **[15 BE]**

2.2 Nennen Sie die Merkmale eines Katalysators und vergleichen Sie die Wirkungsweisen von Cer(IV)-oxid  
und von Platin im Abgaskatalysator unter Angabe der beiden Reaktionsgleichungen zur Umwandlung von Kohlenstoffmonooxid (**M7**). **[12 BE]**  
**Hinweis:** Auf die Darstellung der Spaltung des Sauerstoff-Moleküls kann verzichtet werden.

2.3 Beurteilen Sie Möglichkeiten zur langfristigen Deckung des Bedarfs an Seltenerdmetallen unter Berücksichtigung von ökologischen und ökonomischen Aspekten (**M8**).  
**[16 BE]**

# Material

## M1 Seltenerdmetalle

#### Allgemeine Informationen

Die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan (3. Nebengruppe) sowie die auf das Element Lanthan folgenden 14 Elemente bis Lutetium, die Lanthanoide,  
werden als Seltenerdmetalle bezeichnet.

Die oft verwendete verkürzte Bezeichnung „Seltene Erden“  
statt Seltenerdmetalle ist missverständlich. Diese Bezeichnung basiert darauf, dass sie zuerst in seltenen Mineralien gefunden und aus diesen in Form ihrer Oxide (früher „Erden“ genannt) isoliert wurden. Einige Seltenerdmetalle kommen als Erze in  
der Erdkruste jedoch häufiger vor als beispielsweise Blei oder Kupfer. Größere Lagerstätten sind allerdings tatsächlich selten. Seltenerdmetalle sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Es sind unedle Metalle, die ähnlich reaktiv sind wie die Erdalkalimetalle (2. Hauptgruppe). Die Atome der Seltenerdmetalle bilden fast alle dreifach positiv geladene Ionen.

Seltenerdmetalle sind ein wichtiger Rohstoff für viele aktuelle Schlüsseltechnologien. Technisch werden überwiegend Verbindungen wie Oxide verwendet. Elementare Seltenerdmetalle finden eher wenig Verwendung.

#### Gewinnung von Lanthanoxid und Lanthan

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Gewinnung von Lanthanoxid und Lanthan. Im Folgenden wird ein mögliches Verfahren beschrieben:

Der Rohstoff, das Erz, enthält zunächst sowohl verschiedene Seltenerdmetallverbindungen als auch sehr viele Verbindungen unerwünschter Metalle. Im ersten Schritt wird das Erz durch Brechen und Mahlen zerkleinert. Anschließend werden die Körner nach Dichte, magnetischen oder elektrischen Eigenschaften getrennt. Das so gewonnene angereicherte Erz-Gemisch enthält etwa an Seltenerdmetallverbindungen statt zuvor ca. . Die übrigen Mineralien werden deponiert und nicht weiterverarbeitet.

Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure bei gehen weitere unerwünschte Fremdmetallverbindungen in Lösung. Die Seltenerdmetalle bilden hingegen schwerlösliche Sulfate, welche ausfallen und abfiltriert werden. So findet eine Trennung von verbliebenen

Fremdmetall-Verbindungen statt. Für die Weiterverarbeitung werden die ausgefallenen Seltenerdmetallsulfate mit Salzsäure wieder gelöst. Die einzelnen Seltenerdmetall-Ionen werden dann mit einem Kationenaustauscher voneinander getrennt, sodass als Produkt eine Lösung vorliegt, die praktisch nur noch Lanthan-Ionen als Kationen enthält.

Danach müssen die Lanthan-Ionen durch Fällung in Form  
von festen Salzen gewonnen werden. Ein oft genutztes Fällungsreagenz ist Oxalsäure zur Bildung von Lanthanoxalat. Diese Verbindung lässt sich einfach in das Haupthandelsprodukt Lanthanoxid umwandeln. Dazu erhitzt man das Oxalat mit Luftsauerstoff auf , wobei unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid das Metalloxid entsteht. In einem letzten Schritt kann elementares Lanthan aus dem Oxid gewonnen werden. Eine Möglichkeit hierfür ist die Umsetzung von Lanthanoxid mit Flusssäure und die anschließende Reaktion von Lanthanfluorid mit Calcium zu Calciumfluorid und Lanthan.

#### verändert nach:

https://de.wikipedia.org/wiki/Metalle\_der\_Seltenen\_Erden; https://institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/; https://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/11630/5/Johannes%20Oehl%20Dissertation%202020.pdf; letzter Zugriff: 02.07.2023

## M2: Oxalsäure und Oxalate

Oxalsäure (Ethandisäure) ist die einfachste Dicarbonsäure. Ihre Salze heißen Oxalate (Ethandioate).

**Oxalsäure-Molekül**

**Oxalat-Anion**Schreibweise mit mesomeren Grenzstrukturen

**Oxalat-Anion**  
Schreibweise mit delokalisierten Elektronen

O

O

O

O

2-

O

O

O

O

O

O

O

O

OH

HO

O

O

**verändert nach:** https://de.wikipedia.org/wiki/Oxalsäure; letzter Zugriff: 02.07.2023

#### Bildbeschreibung (M2):

Die drei Abbildungen zeigen die Strukturformeln eines Oxalsäure-Moleküls und zwei Oxalat-Anionen in Schreibweise mit mesomeren Grenzstrukturen und delokalisierten Elektronen.

## M3: Ionenaustausch-Chromatografie mit einem Kationenaustauscher

Die Ionenaustausch-Chromatografie (IC) ist eine Form der Flüssig-Fest-Chromatografie, die auf der Anlagerung und dem Austausch von Ionen an Molekülen von Kunstharz basiert.  
Die Moleküle des Kunstharzes eines Kationen-austauschers enthalten oft Sulfonat-Gruppen , die an ein makromolekulares Gerüst gebunden sind. Mit dem Kationenaustau-scher können in Wasser gelöste Kationen,  
die sehr ähnliche chemische Eigenschaften haben, anhand ihrer Ladung und Größe voneinander getrennt werden: Kationen mit höherer Ladung werden von der stationären Phase stärker adsorbiert als Kationen mit geringerer Ladung. Bei gleicher Ladung werden kleinere Kationen stärker adsorbiert als größere, da ihre Ladungsdichte höher ist.

**Vorgehen:** Die zu trennende wässrige Lösung mit verschiedenen Kationen wird in die vorbereitete Trennsäule gegeben (Abbildung). Dabei werden die vorher in der Säule befindlichen Kupfer-Ionen in die Lösung abgegeben und eine äquivalente Ladungsmenge Kationen aus der zu trennenden Lösung wird von den Sulfonat-Gruppen der Moleküle des Kunstharzes adsorbiert. Dann wird ein spezielles Lösemittel, der sogenannte Eluent, in die Trennsäule eingelassen.  
Die gelösten Kupfer-Ionen werden aus der Säule ausgespült. Als Eluent werden häufig saure Lösungen verwendet. Der Eluent kommt zunächst stark verdünnt zum Einsatz und löst  
so die am wenigsten stark adsorbierten Ionen aus der Säule. Mit steigender Konzentration des Eluenten können die stärker adsorbierten Kationen gelöst werden. So werden die verschiedenen Kationen in Abhängigkeit von ihrer Ionenstärke (Ladung und Ionenradius) nacheinander aus der Säule gelöst und voneinander getrennt.

**Modell einer mit Kupfer-Ionen  
beladenen Kunstharz-Trennsäule**

#### verändert nach:

https://elib.uni-stuttgart.de/bitstream/11682/11630/5/Johannes%20Oehl%20Dissertation%202020.pdf; https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/ionenaustauschchromatographie/4545; https://www.osmo-membrane.de/de/technology/verfahrensübersicht/ionentauscherverfahren.html; https://carlroth.blog/ionenchromatograpie-einfach-erklaert/; letzter Zugriff: 02.07.2023

## M4: Trennung einer Lösung mit Seltenerdmetall-Ionen

Eine wässrige Seltenerdmetall-Ionen-Lösung soll  
durch Ionenaustausch-Chromatografie mit einem Kationenaustauscher getrennt werden.   
Die Lösung enthält folgende Ionensorten:  
*, , , ,*

Ionenradien in

#### Quelle:

https://de.wikipedia.org/wiki/Liste\_der\_Ionenradien;  
letzter Zugriff: 02.07.2023

## M5: Schmelzflusselektrolyse zur Gewinnung von Lanthan

Lanthan kann aus Lanthanfluorid auch durch Schmelzflusselektrolyse bei sehr hoher Temperatur  
und einer Spannung von gewonnen werden.

#### Hinweis:

Die Grafik folgt auf der nächsten Seite.

#### Bildbeschreibung:

Die Abbildung zeigt das Schema einer Schmelzflusselektrolyse.  
Für weitere Hinweise siehe Legende unten:

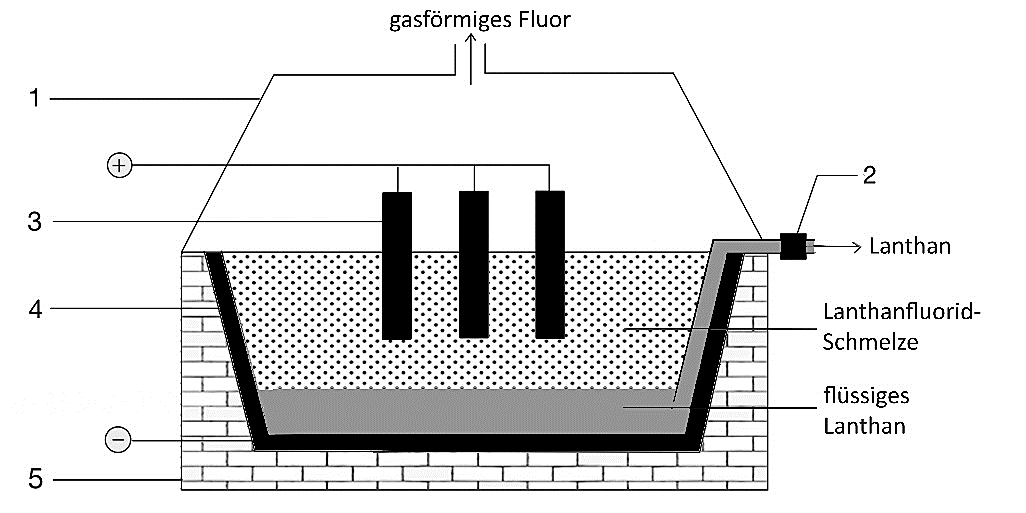
1 Deckel

2 Pumpe

3 Graphit-Elektroden

4 Stahl-Wanne (fungiert als Elektrode)

5 Betonwanne



gasförmiges Fluor

1

2

3

4

5

Lanthan

Lanthanfluorid-Schmelze

flüssiges Lanthan

+

**–**

#### vereinfacht nach:

https://www.leifichemie.de/anorganische-chemie/metalle-und-erze/grundwissen/die-schmelzflusselektrolyse; https://www.db-thueringen.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbt\_derivate\_00029682/ilm1-2014100070.pdf; https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/Mineralienportrait/Seltene%20Erden/Gewinnung;  
letzter Zugriff: 02.08.2023

## M6a: Das Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahren

Das Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahren ist ein zweischrittiges Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff. Der erste Schritt findet bei Temperaturen weit über , die durch gebündeltes Sonnenlicht erzeugt werden, statt.

Schritt 1:

Schritt 2:

## M6b: Molare Standardbildungsenthalpien und Standardentropien von Ceroxiden

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Verhältnis-formel** |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

#### verändert nach:

https://de.wikipedia.org/wiki/Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahren; letzter Zugriff: 01.08.2023;

Binnewies et al, Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, München 2004, S. 754

## M7: Platin und Cer(IV)-oxid im Abgaskatalysator

In Kraftfahrzeugen mit Verbrennungsmotor sind zur Reduzierung von Schadstoffemissionen im Abgas sogenannte Abgaskatalysatoren eingebaut. Für die Verringerung des giftigen Kohlenstoffmonooxids in Abgasen werden Platin  
und Cer(IV)-oxid eingesetzt.

Die Wirkungsweise von Platin in Abgaskatalysatoren für  
die Reaktion von Kohlenstoffmonooxid mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid kann mit modernen Analyseverfahren  
genau gezeigt werden: Ein Sauerstoff-Molekül wird an der Platinoberfläche in zwei Sauerstoff-Atome gespalten. Atomarer Sauerstoff kann nun mit Kohlenstoffmonooxid, das sich auf der Katalysatoroberfläche befindet, zu Kohlenstoffdioxid reagieren, das dann durch den Auspuff abgegeben wird.

Ergänzend zu Platin wird auch Cer(IV)-oxid im Abgaskatalysator von Kraftfahrzeugen zur Verminderung  
von Kohlenstoffmonooxid-Emissionen verwendet. Bei Sauerstoffmangel, z. B. beim Anfahren oder beim starken Beschleunigen, reagiert es mit Kohlenstoffmonooxid zu  
Cer(III)-oxid und Kohlenstoffdioxid. Bei gleichmäßiger Fahrgeschwindigkeit reagiert Cer(III)-oxid mit Sauerstoff  
dann wieder zurück zu Cer(IV)-oxid.

#### verändert nach:

https://de.wikipedia.org/wiki/Cer(III)-oxid; https://www.lernhelfer.de/schuelerlexikon/chemie/artikel/abgaskatalysator; letzter Zugriff: 01.08.2023

## M8: Bedarf, Gewinnung und Recycling von Seltenerdmetallen

Jüngst hat die Energiewende Seltenerdmetalle verstärkt ins Gespräch gebracht, denn die Metalle und ihre Verbindungen sind Bestandteile von leistungsfähigen Windrad-Turbinen, Elektromotoren und stromsparenden LEDs. Auch in Festplatten, Flachbild-Fernsehern und Glasfaserkabeln sind sie zu finden. Der weltweite Bedarf wird Schätzungen zufolge von 131.500 Tonnen im Jahr 2020 auf 188.300 Tonnen im Jahr 2030 steigen – allein schon durch den Ausbau von Windkraft und Elektromobilität. Bis zu drei Kilogramm der Metalle, einschließlich ihres Anteils in Verbindungen, stecken in  
einem Elektroauto, in einem Offshore Windrad sogar bis  
zu 300 Kilogramm. Etwa die Hälfte der Weltproduktion von Seltenerdmetallen stammt aus China. Es hat den Weltmarkt bei Abbau und Weiterverarbeitung in der Hand. Auch Russland und Brasilien gehören zu den Ländern mit den größten Reserven. Bekannte Vorkommen in Schweden und Grönland werden aktuell noch nicht abgebaut. Genehmigungsverfahren und Prüfungen könnten 10 bis 15 Jahre dauern. Zudem ist fraglich, ob sich ein Abbau in Europa wirtschaftlich rechnet, denn es ist, im Vergleich zu einem Import aus China, mit bis zu 100-mal so hohen Produktionskosten zu rechnen.

Beim Abbau der Erze, aus denen Seltenerdmetalle gewonnen werden, treten unter anderem giftige Staubentwicklung und schwermetallhaltige sowie radioaktiv belastete Rückstände auf. Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzung belasten die Gesundheit von Arbeitern und Anwohnern. Der Raubbau an der Natur lässt sich beim Tagebau kaum vermeiden und hinterlässt wüstenähnliche Flächen. Außerdem sind während des gesamten Prozesses viel Wasser und Strom nötig und es kommt zu hohen Treibhausgas-Emissionen. Deshalb war es für viele Länder nicht attraktiv, in die Produktion einzusteigen. Beim Import von Seltenerdmetallen sollte der Umweltschutz aus Sicht von Geowissenschaftlern eine wichtige Rolle spielen. Neue umweltverträglichere Anlagen sind allerdings sehr teuer.  
Angesichts der begrenzten Reserven und des hohen Wertes der Seltenerdmetalle und ihrer Verbindungen wird das Recycling immer wichtiger. Aktuell werden nur etwa der Seltenerdmetalle recycelt, was einerseits daran liegt, dass sie oft nur in sehr geringen Mengen in Produkten vorkommen. Außerdem gibt es bisher keine lohnenswerten Strategien oder Programme für das Recycling. Das Recycling aus Konsumgütern, die das Ende ihrer Nutzungsdauer erreichen,  
ist extrem aufwändig. So muss das Recycling von Seltenerdmetallen gleichzeitig mit dem Recycling anderer wertvoller Ressourcen und potenziell gefährlicher Stoffe erfolgen. Zahlreiche wissenschaftliche und technische Fragen müssen daher gelöst werden, erstens, um Konsumgüter  
zu schaffen, die am Ende ihrer Nutzungsdauer leicht recycelbar sind, und zweitens, um das Recycling von Seltenerdmetallen sinnvoll und wirtschaftlich zu gestalten. Es gibt mehrere Forschungsprojekte, die sich aktuell damit beschäftigen, wie Seltenerdmetalle zurückgewonnen werden können. Allerdings bedarf es dafür größerer Rückläufe. Viele Geräte mit einem relativ hohen Gehalt an Seltenerdmetallen oder ihrer Verbindungen, z. B. Batterien von Elektroautos und Magnete  
in Windkraftanlagen, sind noch in Gebrauch und Jahre davon entfernt, ausgemustert zu werden.

#### verändert nach:

https://institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/; https://www.geo.de/natur/nachhaltigkeit/seltene-erden--moeglichkeiten-und-risiken-33191906.html; https://www.rnd.de/wissen/seltene-erden-was-ist-das-und-wofuer-werden-sie-gebraucht-DUUTMEHKUZBZ3HICISFR56YM5I.html; https://www.tagesschau.de/wirtschaft/weltwirtschaft/seltene-erden-korrikette-101.html; https://www.heise.de/news/Seltene-Erden-aus-Suedgroenland-Abbau-soll-2024-beginnen-9230339.html; https://www.tagesschau.de/wissen/forschung/seltene-erden-smartphone-recyceln-101.html; https://www.chemie.de/news/1181131/eine-kreislaufwirtschaft-fuer-seltene-erden-wie-kann-das-gelingen.html;  
letzter Zugriff: 02.08.2023

#### Gesamtergebnis

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Aufgabe** | **Mögliche Punkte** | **Erreichte Punkte** |
| **1.1** | **12 BE** |  |
| **1.2** | **15 BE** |  |
| **1.3** | **16 BE** |  |
| **1.4** | **14 BE** |  |
| **2.1** | **15 BE** |  |
| **2.2** | **12 BE** |  |
| **2.3** | **16 BE** |  |