|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Zentralabitur 2024** | **Chemie** | **Material für Prüflinge** |
| **Aufgabe II** | **gA** | **Prüfungszeit\*: 250 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

# 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**) **[14 BE]**

1.2 Stellen Sie die beiden Reaktionsgleichungen zur Bildung von Lanthan aus Lanthanoxid über das Zwischenprodukt Lanthanfluorid auf und prüfen Sie jeweils durch Angabe relevanter Oxidationszahlen, ob es sich um eine Redoxreaktion handelt (**M1**).  
**[8 BE]**

1.3. Erklären Sie das Prinzip der Chromatografie am Beispiel der Ionenaustausch-Chromatografie (**M2**).

Begründen Sie, in welcher Reihenfolge die Ionen des in **M3** angegebenen Seltenerdmetall-Ionen-Gemisches bei der Trennung aus der Säule austreten (**M2**). **[18 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, M4**). **[16 BE]**

#### 2. Verwendung und Bedarf

2.1 Berechnen Sie für beide Schritte des   
Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahrens die Standardreaktionsenthalpie (**M5a, M5b**).

Erläutern Sie die Vorteile des   
Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahrens gegenüber der Dampfreformierung (**M5a**). **[14 BE]**

2.2 Erläutern Sie unter Angabe der Reaktionsgleichungen beider in **M6** beschriebenen Reaktionen, weshalb Cer(IV)-oxid bei der Reaktion von Kohlenstoffmonooxid zu Kohlenstoffdioxid nicht als Katalysator fungiert. **[12 BE]**

2.3 Beurteilen Sie Möglichkeiten zur langfristigen Deckung des Bedarfs an Seltenerdmetallen unter Berücksichtigung von ökologischen und ökonomischen Aspekten (**M7**). **[18 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 bis 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 unter Bildung von Wasser 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: 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 Kationenaustauschers enthalten oft Sulfonat-Gruppen , die an ein makromolekulares Gerüst gebunden sind. Mit dem Kationenaustauscher 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

## M3: 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 pm

#### Quelle:

https://institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/; 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 14 V gewonnen werden.

#### Hinweis:

Die Grafik folgt auf der nächsten Seite.

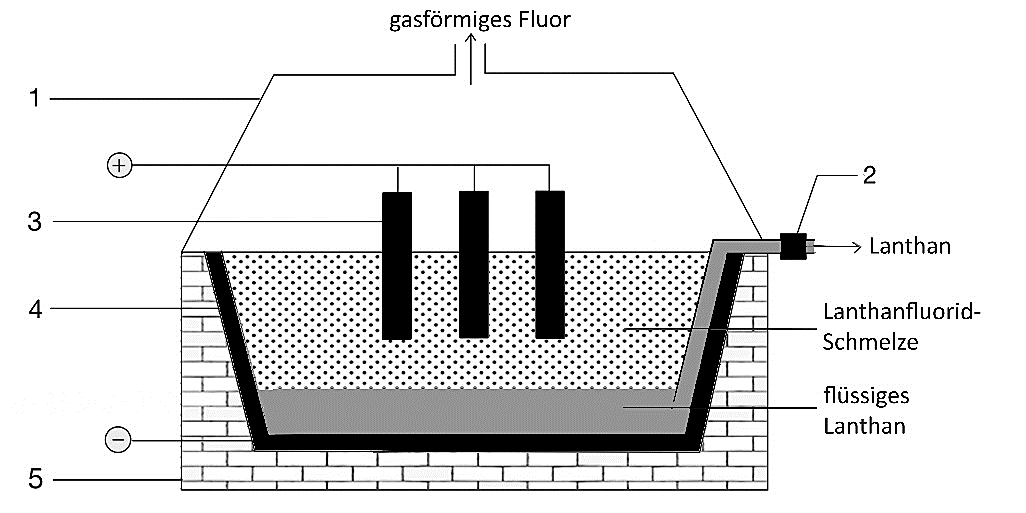
1 Deckel

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

## M5a: 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 sehr hohen Temperaturen, die durch gebündeltes Sonnenlicht erzeugt werden, statt:

Schritt 1:

Schritt 2:

Diese Methode wird derzeit noch erforscht. Sie ist zwar recht energieintensiv, hat aber einige Vorteile gegenüber anderen Methoden zur Wasserstoffgewinnung wie z. B. der am weitesten verbreiteten Methode der Dampfreformierung. Beim Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahren handelt es sich um ein Kreislauf-Verfahren, es ist klimafreundlicher und es entsteht kein Gasgemisch.

Bei der Dampfreformierung wird Wasserstoff in zwei Schritten aus Kohlenwasserstoffen, z. B. Methan aus Erdgas, gewonnen:

Schritt 1:

Schritt 2:

## M5b: Molare Standardbildungsenthalpien von Ceroxiden

#### verändert nach:

https://de.wikipedia.org/wiki/Cer(IV)-oxid-Cer(III)-oxid-Verfahren; https://de.wikipedia.org/wiki/Wasserstoffherstellung; letzter Zugriff: 11.11.2023

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

## M6: 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 wird unter anderem Cer(IV)-oxid eingesetzt.

Bei Sauerstoffmangel, z. B. beim Anfahren oder beim starken Beschleunigen, reagiert Cer(IV)-oxid 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

## M7: 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 1 % 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** | **14 BE** |  |
| **1.2** | **8 BE** |  |
| **1.3** | **18 BE** |  |
| **1.4** | **16 BE** |  |
| **2.1** | **14 BE** |  |
| **2.2** | **12 BE** |  |
| **2.3** | **18 BE** |  |