

## Zinksulfat

### ein technisches Produkt mit didaktisch interessanten Facetten

Didaktische und technische Hintergrundinformationen und Schülerversuche

von Bernd Rohe und Prof. Dr. M. Tausch



## Vorwort

Zink ist für Menschen, Tiere und Pflanzen ein essentielles, d.h. lebenswichtiges Spurenelement. Um eine ausreichende Versorgung mit Zink zu gewährleisten, wird Zink dem Menschen bei Bedarf als Nahrungsergänzungsmittel zur Verfügung gestellt. Futtermittel und Düngemittel werden mit Zink angereichert. Eine Form, in der Zink diesen Zwecken zugeführt wird, ist das Zinksulfat. In dieser Form können die Organismen das Spurenelement leichter aufnehmen und nutzbar machen.

Zinksulfat wird in großtechnischen, chemischen Anlagen hergestellt. Der komplexe Herstellungsprozess wurde von Herrn Rohe in Zusammenarbeit mit Herrn Prof. Tausch vom Lehrstuhl für Chemie-Didaktik an der Universität Duisburg in elf Schülerversuche zerlegt. Detaillierte Beschreibungen der Versuche und Präsentationen für den direkten Einsatz im Schulunterricht finden sich auf der beigefügten CD-ROM. Alle Versuche lassen sich mit schuleigenen Materialien leicht durchführen. Hintergrundinformationen über Zinksulfat, seine Herstellung und Anwendungen sowie didaktische Hinweise zur Einbindung des Themas in den Schulunterricht im Rahmen der Lehrpläne der gymnasialen Oberstufe ergänzen die Beschreibungen praxisnah.

Düsseldorf im Januar 2010

### INITIATIVE ZINK

Am Bonnhof 5, 40474 Düsseldorf  
Tel.: 0211-4796-176 Fax: 0211-4796-25176  
E-mail: [informationen@initiative-zink.de](mailto:informationen@initiative-zink.de)  
[www.initiative-zink.de](http://www.initiative-zink.de)    [www.zink.de](http://www.zink.de)

Die Initiative Zink ist ein Zusammenschluss von Zinkerzeugern, Zinkrecyclern, Halbzeugproduzenten, Herstellern und Verarbeitern von Zinkverbindungen unter dem Dach der Wirtschaftsvereinigung Metalle. Sie ist Ansprechpartner für Behörden, Anwender und für die Presse in allen Fragen rund um das Zink. Die Initiative Zink hat ihren Sitz in Düsseldorf und arbeitet in enger Kooperation mit nationalen und internationalen Zinkverbänden.

## Inhalt

<b>1</b> .....	<b>EINLEITUNG</b>	<b>4</b>
<b>2</b> .....	<b>ALLGEMEINES ÜBER ZINKSULFATE</b>	<b>4</b>
2.1 .....	ZINKSULFAT-HEPTAHYDRAT ( $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$ )	4
2.2 .....	ZINKSULFAT-HEXAHYDRAT ( $ZnSO_4 \cdot 6 H_2O$ )	5
<b>3</b> .....	<b>ANWENDUNGEN VON ZINKSULFATEN</b>	<b>6</b>
<b>4</b> .....	<b>HERSTELLUNG VON ZINKSULFATEN</b>	<b>6</b>
4.1 .....	MÖGLICHKEITEN DER HERSTELLVERFAHREN VON ZINKSULFATEN	6
4.2 .....	GROßTECHNISCHE ZINKSULFAT-PRODUKTION DURCH AUFLÖSEN VON ZINKOXID ODER OXIDISCHEN ZINKERZEN IN VERDÜNNTER SCHWEFELSAURE .....	7
4.2.1	<i>Reaktionsansatz/ Neutralisationsreaktion</i> .....	7
4.2.2	<i>„Eisen-Mangan-Fällung“</i> .....	8
4.2.3	<i>Zementation</i> .....	9
4.2.4	<i>Kristallisation</i> .....	10
4.2.5	<i>Umwandlung von Zinksulfat-Hexahydrat in Zinksulfat-Monohydrat</i> .....	11
<b>5</b>	<b>ZINKSULFAT-PRODUKTION IM SCHULVERSUCH</b> .....	<b>13</b>
<b>6</b> .....	<b>DIDAKTISCHE ASPEKTE FÜR DEN SCHULUNTERRICHT</b>	<b>14</b>
6.1 .....	BEGRÜNDUNG DES THEMAS FÜR DEN EINSATZ IM CHEMIEUNTERRICHT	14
6.2 .....	ALLGEMEINE EINORDNUNG DES THEMAS IN DEN LEHRPLAN	15
6.3 .....	MÖGLICHKEITEN FÜR FÄCHERÜBERGREIFENDEN, FÄCHERVERBINDENDEN UND KURSÜBERGREIFENDEN UNTERRICHT .....	15
6.3.1	<i>Biologie</i> .....	15
6.3.2	<i>Technik</i> .....	17
6.3.3	<i>Geographie</i> .....	17
6.3.4	<i>Sozialwissenschaften / Politik-Wirtschaft</i> .....	17
6.3.5	<i>Ernährungslehre</i> .....	18
6.3.6	<i>Geschichte</i> .....	18
<b>7</b> .....	<b>WEITERFÜHRENDE HINWEISE</b>	<b>18</b>
7.1 .....	LITERATUR	18
7.2 .....	WEBSITES	19

## 1 Einleitung

### Zinksulfat ...

*„Wie bitte? Ist das interessant oder gar spannend? Naja – ich weiß nicht?“*

### Großtechnische Produktion ...

*„Warum großtechnisch? Wie viel Zinksulfat benötigt man denn?“*

*Anscheinend benötigt man mehr von diesem Produkt als man denkt! Aber wofür? Und wo?“*

### Einbettung in den Chemieunterricht ...

*„Wieso das denn? Es gibt doch viel bekanntere und „spannendere“ Substanzen als ein farbloses Salz!“*

*Es scheint zwar großtechnisch hergestellt und benötigt zu werden – aber deshalb sofort in den Chemieunterricht?“*

Dem Chemiker oder Chemielehrer fällt bei dem Stichwort „Zinksulfat“ meistens der Einsatz in galvanischen Elementen im Bereich der Elektrochemie ein (hier sind vor allem das „Daniell-Element“ bzw. der „Zinkbaum“ zu nennen), wo die Halbzelle  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  gute Dienste leistet.

Bei längerem Überlegen stellt man allerdings fest, dass die „klassische Wasserstoff-Darstellung“, die jeder Schüler, egal ob er chemisch interessiert ist oder nicht, mehrmals in der Schule durchgeführt und vorgeführt bekommen hat – nämlich der Umsatz von Zinkgranalien mit verdünnter Schwefelsäure – ja auch zur Zinksulfat-Lösung führt!

Nach kurzer Zeit fällt dem Leser doch schon einiges im Zusammenhang mit Zinksulfat ein – „Erstaunt?“.

## 2 Allgemeines über Zinksulfate

$\text{ZnSO}_4$  mit einer Molmasse von 161,44 g/mol bildet rhombische, farblose Kristalle. Es kommt in der Natur als Zinkosit vor allem in Spanien vor. Beim Erhitzen zerfällt es ab etwa 650°C teilweise in  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$ .

Zwischen 700 und 800°C entsteht basisches Sulfat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ), das sich bei weiterer Temperatursteigerung in Zinkoxid umwandelt.

Zinksulfat bildet Hydrate mit 7, 6, 4, 3, 2 und 1 Wassermolekülen, wobei das Hepta-, Hexa- und Monohydrat im technischen Maßstab hergestellt werden.

### 2.1 Zinksulfat-Heptahydrat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ )

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , auch Zinkvitriol, weißer Vitriol oder Galizenstein (lat.: atramentum album) genannt, mit einer Molmasse von 287,56 g/mol, bildet weiße, glänzende, säulenförmige rhombische Kristalle. Unter gewöhnlichen Umständen findet sich ein Verhältnis der Kantenlängen von  $a : b : c = 0,98 : 1 : 0,56$ . In der Natur kommt es als Goslarit im Harz vor.

Zinksulfat-Heptahydrat besitzt eine Dichte von 1,96 – 1,98 g/cm<sup>3</sup>. Es neigt bei längerer Lagerung zu Verhärtungen. Für Zinksulfat-Heptahydrat lässt sich eine Lösungswärme von -17,8 kJ/mol angeben. Der Löseprozess ist damit endotherm.

Chemisch betrachtet muss man für das Zinksulfat-Heptahydrat die Formel  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  angeben. Sechs Wassermoleküle sind als oktaedrischer Komplex um das Zentralatom Zink angeordnet. Das siebte Wassermolekül ist nur durch Dipol-Dipol- oder Wasserstoffbrückenbindungen an das Anion oder die anderen Wassermoleküle gebunden. Dies erklärt auch die Umwandlung von Zinksulfat-Heptahydrat zu Zinksulfat-Hexahydrat bei lediglich  $39^\circ\text{C}$ .

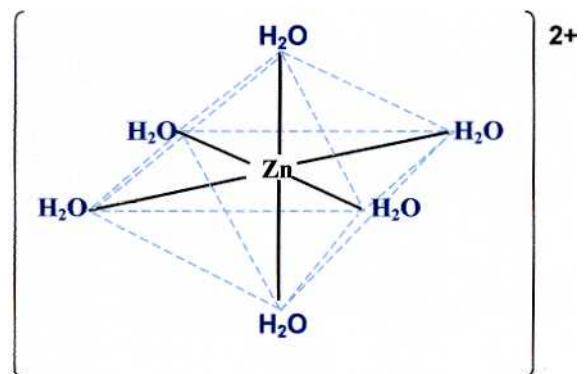
## 2.2 Zinksulfat-Hexahydrat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ )

Zinksulfat-Hexahydrat kommt in der Natur neben Zinksulfat-Heptahydrat vor. Es wird aus warmer Zinksulfat-Lösung ( $30\text{-}60^\circ\text{C}$ ) auskristallisiert.

Zinksulfat-Hexahydrat ist monoklin, prismatisch mit einem Kantenverhältnis

$a : b : c = 1,38 : 1 : 1,66$ . Die Dichte liegt bei  $2,07 \text{ g/cm}^3$ .

Für Zinksulfat-Hexahydrat lässt sich eine Lösungswärme von  $-3,5 \text{ kJ/mol}$  angeben. Der Löseprozess ist damit schwach endotherm. Zinksulfat-Hexahydrat liegt als oktaedrischer Aqua-Komplex mit der Koordinationszahl 6 vor.



**Abbildung 1:** Oktaedrischer Zinkaquakomplex

## 2.3 Zinksulfat-Monohydrat ( $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Zinksulfat-Monohydrat, wird aus dem Hepta- oder Hexahydrat durch thermische Entwässerung oder Entwässerung mit z.B. 95 %igem Alkohol gewonnen.

Aus den zinksulfathaltigen Lösungen kristallisiert es direkt aus, wenn die Lösung auf einen  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt von 34-44 % konzentriert wird, bzw. bei der Ausfällung eine Temperatur  $>70^\circ\text{C}$  besitzt. Auch durch geeignete Trocknungsverfahren, z.B. im Drehrohrofen oder durch Sprühverfahren, kann man das Monohydrat aus der  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung erhalten. Das letzte Mol Wasser entweicht erst bei  $240^\circ\text{C}$ .

Bei Zinksulfat-Monohydrat findet beim Auflösen in Wasser eine exotherme Reaktion statt. Für Zinksulfat-Monohydrat lässt sich eine Lösungswärme von  $+41,6 \text{ kJ/mol}$  angeben.

### 3 Anwendungen von Zinksulfaten

Zinksulfat ist neben Zinkoxid und Zinkchlorid das technisch wichtigste und meistverwendete Zinksalz. Man benutzt es:

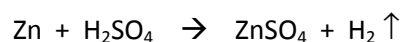
- in Mineralstoffpräparaten und Nahrungsergänzungsmitteln, um den Zinkbedarf zu decken,
- in der Medizin als Adstringens und Desinfiziens und in anderen Pharmazeutika,
- als Spurennährstoff in Dünge- und Futtermitteln,
- zur Herstellung von Zinksulfid-Pigmenten (z.B. Lithopone) und anderen Zinkverbindungen,
- in galvanischen Verzinkungsbädern,
- als Zusatz von Fällbädern bei der Kunstseideherstellung,
- zur Flotation von Erzen,
- zum Ansetzen von Zinksulfat-Lösungen zur Gewinnung von reinstem Elektrolytzink,
- in der Textilindustrie als Beize für Alizarin-, Reserve- und Schwefelfarbstoffe,
- zum Beschweren von Baumwolle,
- als Konservierungsmittel in Schlicht- und Appreturflotten sowie für Holz.

### 4 Herstellung von Zinksulfaten

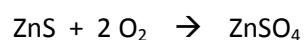
#### 4.1 Möglichkeiten der Herstellverfahren von Zinksulfaten

In der Literatur werden drei verschiedene Herstellungsmöglichkeiten von Zinksulfat beschrieben:

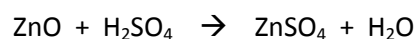
- **Lösen von metallischen Zinkabfällen bzw. Messing-abfällen in Schwefelsäure:** (Labor und Industrie)



- **Vorsichtiges Rösten von Zinkblende:** (Industrie)



- **Auflösen von Zinkoxid oder oxidischen Zinkerzen in verdünnter Schwefelsäure:** (Labor und Industrie)



Im Folgenden wird fast ausschließlich auf die Herstellung von Zinksulfat durch das Auflösen und die Reaktion von Zinkoxid oder oxidischen Zinkerzen in verdünnter Schwefelsäure eingegangen.

Die in der Industrie eingesetzten Rohstoffe haben technische Qualität oder sind Abfälle, so dass die entstehende Zinksulfat-Rohlösung mit einem mehr oder weniger großen Anteil von verschiedensten Verunreinigungen befreit werden muss.

Nach der Entfernung der Verunreinigungen, auf die nachfolgend noch genauer eingegangen wird, kann man bei Raumtemperatur (25°C) Zinksulfat-Heptahydrat auskristallisieren lassen. Zwischen einer Temperatur von 30°C bis 60°C kristallisiert Zinksulfat-Hexahydrat aus; oberhalb von 70°C findet die Kristallisation von Zinksulfat-Monohydrat statt. Zinksulfat-Monohydrat kann aber auch durch Trocknung von Zinksulfat-Hepta- / Hexahydrat hergestellt werden. Dabei werden die Kristallwasser thermisch entfernt.

## 4.2 Großtechnische Zinksulfat-Produktion durch Auflösen von Zinkoxid oder oxidischen Zinkerzen in verdünnter Schwefelsäure

Bei der großtechnischen Zinksulfat-Produktion wird als Rohstoff Zinkoxid in verschiedensten Qualitäten eingesetzt. Der Zinkgehalt in der Trockenmasse oder der oxidischen Rohstoffe liegt in der Regel zwischen 50 und 80%.

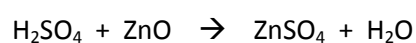
Anzumerken ist, dass es sich bei den zinkhaltigen Rohstoffen um Abfälle handelt, die mit mehr oder weniger Begleitstoffen (Bleioxid, Eisenoxid, Mangan-, Kupfer, Nickel- und Cadmiumverbindungen) verunreinigt sind.

Die Abfälle stammen größtenteils aus der Messingverblasung. Dort wird Messingschrott thermisch in die Bestandteile Kupfer und Zink (reagiert größtenteils zu Zinkoxid) getrennt. Zinkoxid wird in den Filtern als Flugstaub gesammelt und dann als zinkhaltiger Sekundärrohstoff zu Zinksulfat weiterverarbeitet.

### 4.2.1 Reaktionsansatz/ Neutralisationsreaktion

Das Zinkoxid wird als loses Pulver oder in so genannten Big Bags (Sack mit ca. 1,5m<sup>3</sup> Volumen) angeliefert und dann in den so genannten „Anteigreaktoren“ mit Wasser und konzentrierter Schwefelsäure umgesetzt (s. *Abb. 1 Blockfließband*).

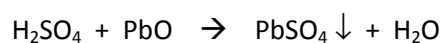
Es findet eine heftige Reaktion statt, bei der sich die Temperatur der Lösung auf ca. 80°C erhöht. Die Reaktion verläuft nach folgender Reaktionsgleichung:



Bei dem Prozess werden sämtliche Verunreinigungen in Lösung bzw. zur Reaktion gebracht.

So reagieren die Bleiverbindungen (im Wesentlichen Bleioxid) größtenteils zu schwerlöslichem Bleisulfat, welches als beiger Niederschlag ausfällt.

(  $K_L(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  bei 25°C )



Nicht alle  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen können in den Anteigreaktoren als Bleisulfat ausgefällt werden. Die sich noch in der Lösung befindenden  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen werden bei der Zementation (2. Reinigungsstufe) als elementares Blei ausgefällt.

Die Reaktion ist beendet, wenn sich der pH-Wert zwischen 4,0 und 5,0 befindet und die Dichte der Lösung zwischen 1,40 und 1,50 g/cm<sup>3</sup> liegt – andernfalls muss Schwefelsäure oder Zinkoxid weiter zugegeben werden.

Das Bleisulfat wird mittels einer Zentrifuge aus der Zinksulfat-Rohlösung entfernt. Der abgetrennte Bleisulfatschlamm wird zur Extraktion des verbliebenen Zinks bei einem pH-Wert von 1 bis 2 gewaschen, um den Zinkverlust minimal zu halten. Die Waschlage wird dem Prozess separat wieder zugeführt.

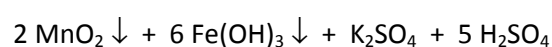
Dem Bleisulfatschlamm (siehe Abb. 3 Blockfließband) wird Calciumoxid zur Neutralisation von überschüssiger Schwefelsäure zugesetzt. Danach wird der Bleischlamm in Bleihütten zu elementarem Blei aufgearbeitet.

#### 4.2.2 „Eisen-Mangan-Fällung“

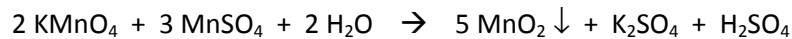
Die Zinksulfat-Rohlösung ist nach der Filtration des Bleisulfatschlammes grün (hervorgerufen durch die  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Ni}^{2+}$ -Ionen) und wird der ersten Fällungs- bzw. Reinigungsstufe der sogenannten „Eisen-Mangan-Fällung“ unterzogen (siehe Abb. 4 Blockfließband).

Dort wird die Lösung auf 60-70°C erwärmt. Durch Zugabe von Kaliumpermanganat färbt sich die Lösung braun. Die zweiwertigen Eisen-Ionen in der Lösung werden oxidiert und nach folgender Reaktionsgleichung als Eisen(III)-hydroxid ausgefällt.

(  $K_L(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 5,0 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4 / \text{l}^4$  )



Die zweiwertigen Manganionen, die sich auch in der Lösung befinden, komproportionieren mit den Permanganationen und es fällt Mangandioxid (Braunstein) aus.



Zur optimalen Fällung muss die Lösung einen pH-Wert zwischen 4 und 5 haben.

Wie aus den chemischen Reaktionsgleichungen hervorgeht, entsteht bei den Reaktionen Schwefelsäure. Besonders bei hohen  $\text{Fe}^{2+}$  - und/oder  $\text{Mn}^{2+}$ -Gehalten muss Natronlauge oder Natriumcarbonat nachdosiert werden, um den optimalen pH-Wert für eine Fällung von Eisen(III)-hydroxid bzw. Braunstein einzustellen und zu halten. Dabei fällt teilweise aufgrund der hohen Zinkionenkonzentration schon Zinkhydroxid aus, was in einer anschließenden Waschung des Schlammes wieder in Lösung gebracht wird.

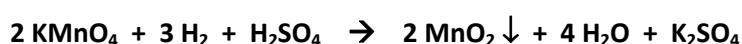
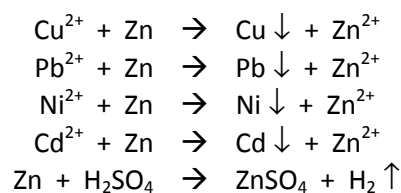
Es wird solange kristallines Kaliumpermanganat zugegeben, bis eine filtrierte Behälterprobe durch eine leichte Rosafärbung einen geringen Permanganat-Überschuss anzeigt.

Der Eisenhydroxid- und Mangandioxid-Schlamm wird abfiltriert (*siehe Abb. 5 Blockfließband*). Dieser Schlamm ist auch unter dem Namen „Jarosit-Schlamm“ oder „Zinkhydroxid-Schlamm“ bekannt (*siehe Abb. 6 Blockfließband*).

Auch bei diesem anfallenden Schlamm wird mit Calciumoxid die überschüssige Schwefelsäure neutralisiert. Danach wird der Schlamm deponiert, da die metallischen Anteile sehr gering sind, um eine Aufarbeitung rentabel zu machen.

### 4.2.3 Zementation

In der zweiten Fällungsstufe, der sogenannten „Zementation“ (*siehe Abb. 7 Blockfließband*), werden die  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  und die restlichen  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen zur Reaktion gebracht und dadurch als elementare Metalle ausgefällt. Es wird der Lösung Zinkstaub zugeführt; dabei finden folgende Reaktionen statt:

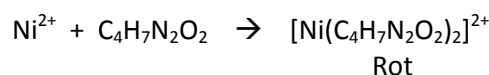


Die Lösung färbt sich sofort schwarz, was auf die feine Verteilung der elementar ausfallenden Metalle zurückzuführen ist.

Obige Reaktionen finden aufgrund der unterschiedlichen Standardpotentiale der einzelnen Metalle statt. Zink ist das unedelste Element, was sich in der Lösung befindet, so dass das elementare Zink in Lösung geht und bei dieser Redoxreaktion die edleren Metalle Cadmium, Nickel, Blei und Kupfer ausfallen.

Die Metalle werden der Reihe nach (Kupfer, Blei, Nickel und Cadmium) aufgrund der Spannungsreihe zementiert. Der Endpunkt der Zementation wird betrieblich mit Hilfe eines Nickel-Nachweises (mit Dimethylglyoxim) angezeigt. Dazu wird eine filtrierte Probe zur Maskierung mit ammoniakalischer Natriumcitrat-Lösung versetzt und danach methanolische Dimethylglyoxim-Lösung zugesetzt. Zeigt die Probe eine Rotfärbung von Nickeldimethylglyoxim an, so ist die Reaktion noch nicht vollständig abgelaufen.

Die Nachweisreaktion findet wie folgt statt:



Auch wenn der Nickel-Nachweis keine Rotfärbung anzeigt, wird erwartet, um sicher zu gehen, dass auch alle Cadmiumionen reagiert sind. Aus chemischen Gesichtspunkten ist es sicher sinnvoller, einen Cadmium-Nachweis als Endpunkt der Zementation durchzuführen. Allerdings sind Cadmium-Nachweise für eine betriebliche Probe als Schnelltest zu kompliziert durchzuführen.

Nach der vollständigen Ausfällung wird die Lösung filtriert. Auch hier wird der so genannte schwarze Zementations- oder Kupferschlamm gewaschen, um restliches Zinksulfat zu entfernen. Der Schlamm wird in Kupferhütten aufgearbeitet, indem man die elementaren Metalle (insbesondere Kupfer und Cadmium) gewinnt.

Im Blockfließbild ist der oben beschriebene betriebliche Ablauf der Herstellung und Reinigung der Zinksulfat-Rohlösung schematisch dargestellt.

#### 4.2.4 Kristallisation

Die filtrierte Zinksulfat-Reinlösung oder Fertiglauge ist jetzt schwach blau-weiß und wird dem sogenannten „Kristaller“ zugeführt. Dort wird die Lösung aufkonzentriert, indem Wasser mit Hilfe von Temperaturerhöhung entzogen wird. Es entsteht eine viskose Lösung, aus der Zinksulfat-Hexahydrat (aufgrund der Temperatur von ca. 40°C ist die Kristallisation von Hexahydrat bevorzugt) ausfällt und mittels einer Zentrifuge abgetrennt wird.

Die entstehenden Kristalle werden gesiebt, danach in Säcke oder Big Bags verpackt und verkauft.

#### 4.2.5 Umwandlung von Zinksulfat-Hexahydrat in Zinksulfat-Monohydrat

Ein Teil der Zinksulfat-Hexahydrat-Produktion wird mittels eines Trockners thermisch durch Entzug von Kristallwassern in Zinksulfat-Monohydrat überführt. Danach wird das Produkt verpackt und verkauft.

Würde man in der Industrie hochreines Zinkoxid als Rohstoff einsetzen, könnte man sich den oben beschriebenen aufwendigen Reinigungsprozess ersparen.

Hochreine Rohstoffe werden für die Produktion von Pharmaqualitäten, die in der Arzneimittelindustrie verwendet werden und deshalb strengsten Auflagen unterliegen, eingesetzt.

Allerdings ist das für die Herstellung von Zinksulfat-Pharmaqualitäten erforderliche Zinkoxid teurer, da es sich nicht für technische Qualitäten, wie sie außerhalb der Arzneimittelindustrie zum Einsatz kommen, als Rohstoff rentiert. Hier wird verunreinigtes Zinkoxid als Sekundärrohstoff eingesetzt und dann die verschiedensten Reinigungsstufen nachgeschaltet. Von der Theorie zur Praxis und dann zur Großproduktion müssen, wie man hier gut erkennt, verschiedenste Faktoren berücksichtigt werden, die sich stets aufgrund eines sich wandelnden Marktes verändern.

Am Bonnhof 5, 40474 Düsseldorf  
Postfach 10 54 63, 40045 Düsseldorf  
Tel. 0211 / 47 96-176, Fax 0211 / 47 96-25176  
information@initiative-zink.de  
www.initiative-zink.de

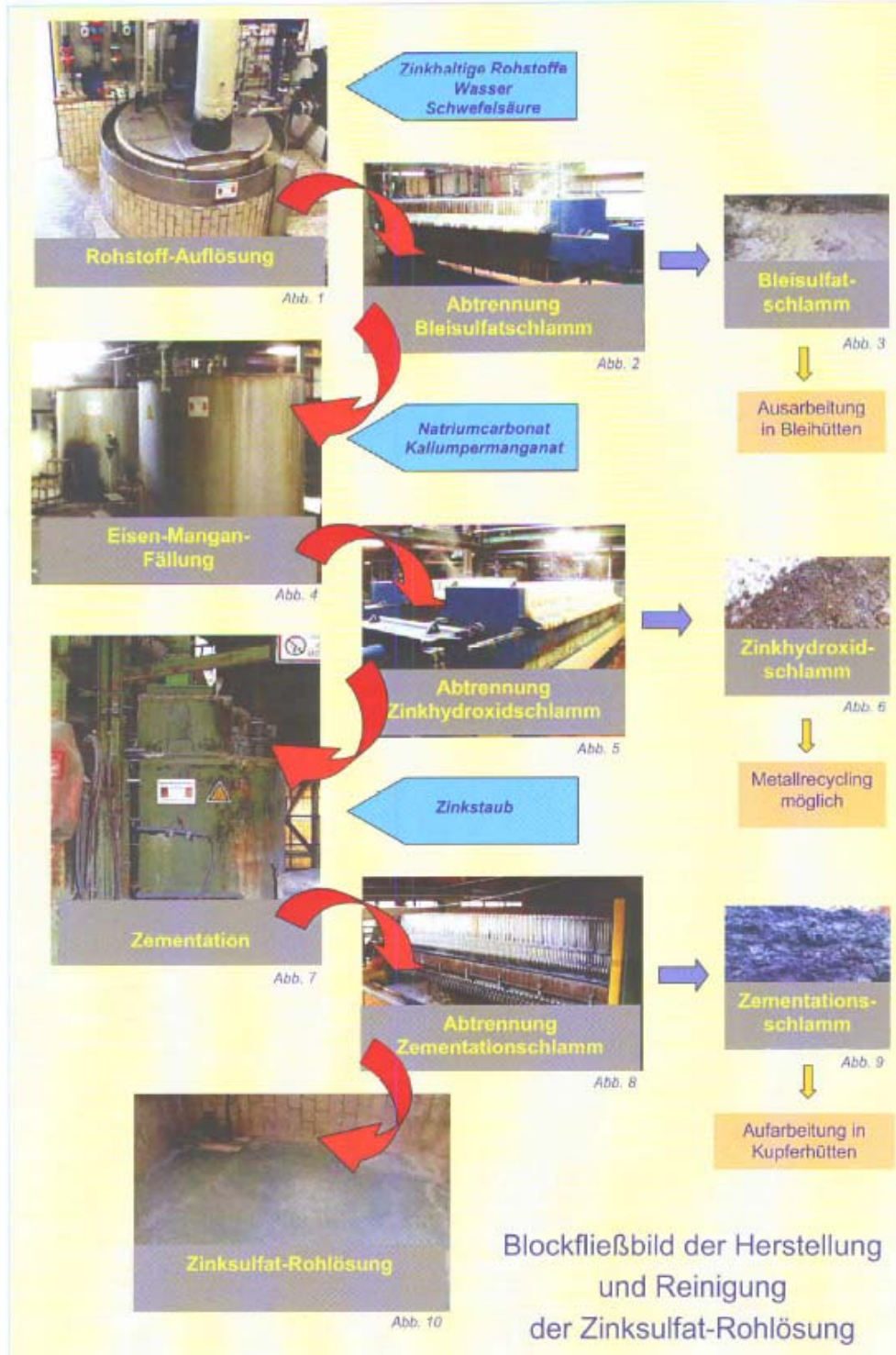


Abbildung 2: Herstellung und Reinigung der Zinksulfat-Rohlösung

## 5 Zinksulfat-Produktion im Schulversuch

„Wie kann nun der Lehrer dem Schüler einen Eindruck von den chemisch-großtechnischen Verfahren vermitteln, wie kann er beim Schüler Vorstellungen vom Ablauf der Vorgänge in den oft verwirrend vielfältigen Anlagen bei der Herstellung eines Produktes erzeugen, wie kann er aus den vielen Verfahren, Tätigkeiten, Geräten, Apparaturen das Wesentliche herausarbeiten, um einen Einblick in die chemische Technologie und in einem gewissen Grade einen Überblick über chemisch-technologische Sachverhalte zu vermitteln? Die eindrucksvollste Begegnung mit der chemischen Technologie findet ohne Zweifel bei der Besichtigung eines Chemiebetriebes statt.“

Vom Ansetzen der eingesetzten Edukte über die einzelnen Fällungsstufen für verschiedenste Verunreinigungen bis hin zur Kristallisation von Zinksulfat-Hexahydrat und anschließender möglicher Weiterverarbeitung zu Zinksulfat-Monohydrat sind Experimente entwickelt worden, welche sich auf beiliegender CD-ROM befinden. In den ausgearbeiteten Experimenten wird die Chemie der großtechnischen Zinksulfat-Produktion im Becherglas durchgeführt und nachvollzogen. Dabei sind alle wichtigen Produktionsschritte dargestellt, so dass im Unterricht (auch ohne Werksbesichtigung) ein komplettes Bild dieses Produktionsprozesses vermittelt werden kann.

Der Nachweis von z.B. Eisen- und Kupferionen, die als Verunreinigungen analytisch vor und nach den einzelnen Fällungsreaktionen nachgewiesen werden könnten, stellt sich bei der Zinksulfat-Rohlösung als problematisch dar. Die hohe Zinkionen-Konzentration wirkt störend auf klassische schulische Nachweismöglichkeiten (z.B. Berliner Blau).

Die einzelnen Fällungsreaktionen werden jeweils in die stattfindenden Einzelreaktionen zerlegt. So können auch ohne „High-Tech-Analytik“ die durchgeführten Reaktionen genauestens aufgeklärt werden. Es zeigt sich, dass sowohl im industriellen Prozess wie auch in den Laborexperimenten mit relativ einfachen chemischen Mitteln Verunreinigungen bis in den ppm-Bereich reduziert werden.

Die schulische wie auch die großtechnische Herstellung von Zinksulfaten und ein Vergleich beider Herstellungen befinden sich als PowerPoint-Präsentationen auf der beiliegenden CD-ROM.

**Die auf der beiliegenden CD-ROM abrufbaren Versuchsvorschriften wurden sorgfältig, auf praktischen Erfahrungen beruhend, entwickelt. Da Fehler aber nie ganz ausgeschlossen werden können, übernehmen die Autoren sowie die Initiative Zink keine Haftung für Folgen, die auf beschriebene Experimente zurückzuführen sind.**

**Die im Folgenden beschriebenen Versuche dürfen nur unter Aufsicht und Anleitung eines Fachlehrers durchgeführt werden. Die Einhaltung der in Chemie-Laboren geltenden Vorsichtsmaßnahmen und Sorgfaltspflichten ist sicherzustellen.**

**Vorschläge zur Verbesserung sind erwünscht und werden dankbar angenommen.**

## 6 Didaktische Aspekte für den Schulunterricht

### 6.1 Begründung des Themas für den Einsatz im Chemieunterricht

Die Einbettung der Schulexperimente im Zusammenhang mit der großtechnischen Zinksulfat-Produktion hat im Chemieunterricht eine hohe Berechtigung, als Unterrichtssequenz ausführlicher untersucht zu werden.

In den Rahmenrichtlinien NRW für die Sekundarstufe II wird bei den Aufgaben und Zielen des Chemieunterrichtes erwähnt:

„Vorgänge aus Technik und Industrie, Alltag und Lebenswelt sowie Natur und Umwelt, die in ihrer Komplexität die **fachlichen Grenzen überschreiten** können, treten als Auswahl- und Strukturierungskriterien deutlich in den Vordergrund.  
[...]

Chemische Produktionsprozesse, die in **Technik und Industrie** genutzt werden, bringen der Gesellschaft und ihren Individuen in der Regel wirtschaftliche Vorteile und Annehmlichkeiten, sind aber häufig mit Umweltbelastungen verknüpft. Die Schülerinnen und Schüler lernen, dass die Anwendung chemischer Kenntnisse zur Optimierung oder Umstellung von Produktionsverfahren und damit zur Reduktion oder sogar Vermeidung dieser Belastungen beitragen kann. Die Entwicklung von Recyclingverfahren für Zwischen- und Endprodukte ermöglicht die Herabsetzung von Emissionen und die Verringerung von Entsorgungsproblemen. Durch die Thematisierung von Nutzen und Schaden im Unterricht können Entscheidungsprozesse nachvollzogen werden. Dabei wird deutlich, dass derartige Entscheidungen immer zugleich interessengeleitete Werturteile darstellen, die einem gesellschaftlichen Wandel unterliegen. Neben der volkswirtschaftlichen Bedeutung der chemischen Industrie sollen die Schülerinnen und Schüler in der gymnasialen Oberstufe auch erfahren, dass dieser Wirtschaftsbereich ein wichtiges **Berufsfeld** mit einer großen Vielfalt an Ausbildungsberufen und Arbeitsplätzen darstellt.“<sup>1</sup>

Die unterschiedlichsten Aspekte unterstreichen somit die Thematisierung eines großtechnischen Produktionsprozesses im Chemieunterricht.

Da in der chemischen Industrie meist der Ausgangsstoff nicht in einem Arbeitsschritt in das Endprodukt überführt werden kann, findet man bei diesen Herstellverfahren viele klassische chemische Reaktionen, die Bestandteil des Lehrplans sind, vor.

Auch die Vielfalt bei der Zinksulfat-Produktion ist beeindruckend.

Sie reicht von Neutralisationsreaktionen über Säure-Base-Begriffe, von komplexen Redoxreaktionen und Komproportionierungen, vom Löslichkeitsprodukt und der Spannungsreihe der Metalle bis hin zu Lösungsenthalpien und Kristall- und Komplex-Strukturen.

Diese fachlichen Gesichtspunkte in Zusammenhang mit den zuvor genannten vom Chemieunterricht geforderten Zielen und Aufgaben lassen die großtechnische Zinksulfat-Produktion zu einer Bereicherung des Chemieunterrichtes werden.

Zudem sind die Anwendungsgebiete z.B. in der Düngemittel- und Futtermittelindustrie und der Medizin interessante Aspekte, mit denen die Schüler sich auf jeden Fall auseinandersetzen sollten. Hier kann fächerübergreifender Unterricht z.B. mit dem Fach Biologie die einzelnen Aspekte noch vertiefen und näher betrachten.

---

<sup>1</sup> aus: **Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen**, „Sekundarstufe II – Gymnasium / Gesamtschule – Richtlinien und Lehrpläne“, 1. Aufl., Ritterbach-Verlag GmbH, Frechen / Düsseldorf, 1999; S. 5f.

## 6.2 Allgemeine Einordnung des Themas in den Lehrplan

Die „Schulexperimente im Zusammenhang mit der großtechnischen Zinksulfat-Produktion“ lassen sich wie folgt in den Chemieunterricht einbetten:

- Projekt in der Sekundarstufe I
- Unterrichtsreihe in der Jahrgangsstufe 11
- ausgewählte Experimente in der 12. und 13. Jahrgangsstufe im Rahmen der Elektrochemie, Komplexchemie oder Analytik

Im didaktischen Kapitel der CD-ROM befinden sich weitere Anmerkungen bzw. grobe Ausarbeitungen von Unterrichtssequenzen. Detailliertere Unterrichtseinheiten sollen zukünftig aufgrund von Schulversuchen entworfen werden.

In Tabelle 1 finden Sie einen kurzen Überblick über die Experimente und eine mögliche Anwendung im Chemieunterricht. (Die Angaben orientieren sich an den Rahmenrichtlinien aus Nordrhein-Westfalen).

## 6.3 Möglichkeiten für fächerübergreifenden, fächerverbindenden und kursübergreifenden Unterricht

### 6.31 Biologie

Im Biologieunterricht können die Anwendungsgebiete von Zinksulfat-Hydraten und Zink näher beleuchtet werden. Es besteht die Möglichkeit, sich einen körpereigenen enzymatischen Prozess im Detail anzuschauen, so wie die Wichtigkeit von Zink im Organismus, welches immer im Schatten des Eisens (z.B. Zentralatom im Hämoglobin) steht, zu unterstreichen.

**Tabelle 1:** Einordnung der Experimente in den Chemieunterricht

Versuchsnummer	Kurzbeschreibung des Versuches	Chemische Aspekte der Experimente	Sekundarstufe	Unterrichtssequenz (Jahrgangsstufe)
4.2.V1	Zinkoxid-Gemisch			
4.2.V2 4.2.V3	„Anteigreaktoren“/ Einzelreaktionen	Neutralisationsreaktion , Löslichkeitsprodukt	Sek I/ II	Säuren & Basen (9/ 10), Analytik (13), Technischer Prozess (11)
4.2.V4 4.2.V5	„Eisen-Mangan- Fällung“/ Einzelreaktionen	Redoxreaktionen, Manganometrie“, Komproportionierung von Mangan, Oxidationszahlen, Löslichkeitsprodukt	Sek. II	Manganometrie/ Oxidationszahlen (Elektrochemie – 12), Technischer Prozess (11)
4.2.V6 4.2.V7	„Zementation“/ Einzelreaktionen	Redoxchemie, Elektrochemie (Edelkeit von Metallen/ Spannungsreihe), Ni- Nachweis als Chelatkomplex	Sek. II	Technischer Prozess (11), Analytik (13), Komplexverbind- ungen (13)
4.2.V8	Kristallisation	Kristallstrukturen, Komplexchemie	Sek. II	Technischer Prozess (11), Kristalline Strukturen (13), Komplexverbind- ungen (13)
4.2.V9	Umwandlung von Hexahydrat in Monohydrat	Komplexchemie, Molmassenberechnung	Sek. I/ II	Molmassenberech- nung (9), Analytik (13), Komplex- verbindungen (13), Technischer Prozess (11)
4.2.V10	Monohydrat aus Ethanol	Molmassenberech- nung, Analytik	Sek. II	Analytik (13), Technischer Prozess (11)
4.2.V11	Lösungsenthalpie von Zinksulfat- Hydraten	Gitterenergie, Hydratationsenergie, Lösungsenthalpie, Hydratisierung	Sek. II	Kristallstrukturen (13), Energetik (13), Technischer Prozess (11)

Hierbei sollte man auch auf den Mineralstoff-Haushalt des Organismus und die Vor- und Nachteile der Einnahme von Mineralpräparaten mit Zink eingehen.

Darüber hinaus kann man auf die Wirkungsweise von zinkhaltigen Pflanzendüngemitteln in der Landwirtschaft betrachten.

### 6.3.2 Technik

Im Fach Technik kann man im Zusammenhang mit der großtechnischen Zinksulfat-Produktion auf die Anlage als solche eingehen. Hier kann z.B. die Frage der Bauwerkstoffe für Reaktoren, Rohrleitungen und Filter in den Vordergrund rücken. Aufgrund der aggressiven und korrosionsfördernden Medien, wie Schwefelsäure und Wasserdampf aus den Reaktoren, werden an die Stahlkonstruktionen in der Industrie besondere Anforderungen gestellt.

Außerdem kann man auf „Stoffkreisläufe“ eingehen. Das Zinkoxid, das in der Zinksulfat-Produktion eingesetzt wird, kommt aus dem Recyclingprozess für Altmessing und wird in den Zinksulfat-Anlagen als so genannter Sekundärrohstoff eingesetzt und damit dem Recyclingkreislauf für Zink zugeführt. Zudem werden die anfallenden Schlämme („Bleischlamm“, „Zinkhydroxid-Schlamm“ und „Kupferschlamm“) aus der Zinksulfat-Produktion aufgearbeitet. Auch diese Kreisläufe können Gegenstand des Technik-Unterrichtes sein.

### 6.3.3 Geographie

Der Geographieunterricht kann die Frage der Ernährungssituation mit der Frage der Erträge in der Landwirtschaft koppeln. Hierbei sollte man die Vor- und Nachteile von Düngemittel (mit Zinksulfat-Zusatz) diskutieren und dabei auch das globale Gefälle und den ökologischen Haushalt in Betracht ziehen.

### 6.3.4 Sozialwissenschaften / Politik-Wirtschaft

Ein wichtiger Aspekt im sozialwissenschaftlichen Unterricht ist die Diskussion über industrielle Standorte. Hierbei sollten die Vor- und Nachteile zusammengestellt werden und eine Differenzierung der verschiedensten Industriebranchen vorgenommen werden. Außerdem sollte man auf die „Wertstoffaufarbeitung“ wie auch „Recycling-Maßnahmen eingehen.

Die Industrie als Partner bei der Wahl des späteren Berufsfelds kann mit all ihren vielfältigen Arbeitsplätzen als Modell der späteren Berufs-Wirklichkeit dienen.

### 6.3.5 Ernährungslehre

Im Fach Ernährungslehre kann auf die Einnahme von Mineralstoff- und Vitaminpräparaten, die oftmals Zinksulfat enthalten, eingegangen werden. Hierbei sollte man auch auf die Wirkungsweise von Zink anhand eines Beispiels eingehen. Außerdem sollte man natürliche Quellen von Zink in der Ernährung (z.B. Fleisch) für den menschlichen Organismus zum Thema des Unterrichtes machen und die Zinkgehalte verschiedenster Lebensmittel auflisten.

Hierbei sollten auch aktuelle Berichte über Zinkmangelerscheinungen (auch in Industrieländern) diskutiert und Ursachen und Lösungen gesucht werden.

### 6.3.6 Geschichte

Der Geschichtsunterricht kann im Rahmen des industriellen Zeitalters auf das Wachsen von Industriestandorten wie auch den Wandel der Arbeitsbedingungen eingehen und sich dabei an einem großtechnischen Prozess (z.B. Zinksulfat-Produktion) orientieren. Wo früher viele Arbeiter unter härtesten Bedingungen, die nicht von Arbeits-, Gesundheits- und Umweltschutz geprägt waren, gearbeitet haben, sind heutzutage in der Industrie oft Roboter zu finden. (vgl. Verpackungsroboter in der Zinksulfat-Produktion). Dieser Wandel der Arbeitsplätze kann zum Thema des Geschichtsunterrichtes werden.

## 7 Weiterführende Hinweise

### 7.1 Literatur

„Zink Pures Leben“(\*)

Deutsche Chemische Gesellschaft, „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie“, 8.Aufl., Verlag-Chemie, Leipzig-Berlin, 1924

„Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie: ZINK - Ergänzungsband“, 8. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1956

„Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie“, Bd. 24, 4. Aufl., Verlag-Chemie, Weinheim, 1983, S. 636f.

„Ullmann's encycloedia of industrial chemistry“, Reprint „Zinc Compounds“, Vol. A28, p. 537ff., VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996

O.-A. Neumüller, „Römpps Chemie-Lexikon“, 7. Aufl., Bd. 6, Frankh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1977, S. 3992

„CD Römpp Chemie Lexikon“, Vers. 1.0, Stuttgart / New York: Georg Thieme Verlag, 1995

N.N. Greenwood / A. Earnshaw, „Chemie der Elemente“, 1. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988

A. F. Hollemann, E. Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 91.-100. Aufl., Walter de Gruyter & Co., Berlin 1985

**(\*) über die Initiative Zink in Einzelexemplaren kostenlos erhältlich**

## 7.2 Websites

[www.initiative-zink.de](http://www.initiative-zink.de)

[www.zink.de](http://www.zink.de)

[www.feuerzinken.com](http://www.feuerzinken.com)

[www.zincworld.org](http://www.zincworld.org)

[www.befesa.com](http://www.befesa.com)

[www.grillo.de](http://www.grillo.de)

[www.nedzink.de](http://www.nedzink.de)

[www.xstrata.com](http://www.xstrata.com)

[www.rheinzink.de](http://www.rheinzink.de)

[www.vmzink.de](http://www.vmzink.de)

[www.harz-metall.de/](http://www.harz-metall.de/)

[www.metallwerk-dinslaken.de](http://www.metallwerk-dinslaken.de)

[www.harzer-zinkoxide.de](http://www.harzer-zinkoxide.de)

[www.iza.com](http://www.iza.com)