

wurde, zur arzneilichen Verwendung in Handel gebracht; in Magdeburg wurde dieses als arsenikhaltig (weil seine Auflösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab) confiscirt. Hermann fand darin keine Spur Arsenik, wohl aber ein neues Metall; er wandte sich an Stromeyer um Prüfung seiner Versuche, und gab von seiner Entdeckung im Mai 1818 öffentliche Nachricht. Gleichzeitig kündigten auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin an, daß sie ein neues Metall (ersterer aus Präparaten, die man aus dem Hermann'schen Zinkoxyd dargestellt hatte, letzterer aus schlesischen Zinkerzen) erhalten hätten. Karsten schlug für das neue Metall den Namen Melinum vor (melinus, quittenartig; um an die quitten gelbe Farbe des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu erinnern), Gilbert die Bezeichnung Junonium; John und Staberoh in Berlin nannten es Klaprothium. Auch Stromeyer machte seine Entdeckung jetzt bekannt, und bezeichnete das neue Metall als Cadmium (weil es sich hauptsächlich in der *cadmia fornacum*, dem Ofenbruch, vorfindet); schon im September 1818 veröffentlichte er die vollständige chemische Untersuchung dieses Körpers.

Cadmium.

Die Geschichte des Zinns unterliegt in den älteren Zeiten großer Unsicherheit; mit vieler Zuversicht behauptete man lange, dieses Metall sei schon den Hebräern (die seiner unter dem Wortlaut Bedil erwähnen sollen), den Griechen in frühester Zeit (als *κασσίτερος*) und den Römern (als *plumbum candidum* oder als *stannum*) bekannt gewesen; aber genauere Nachforschungen zeigten, daß mehreren dieser Worte erst viel später die Bedeutung Zinn beigelegt wurde, und gewiß ist jetzt, daß auf die Kenntniß des Zinns in älterer Zeit nicht unbedingt aus dem Vorkommen der eben angeführten Bezeichnungen geschlossen werden darf.

Sinn.
Erkenntniß des
Zinns als eines ei-
genständlichen Me-
talls.

Daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn gemeint sei, läßt sich aus keiner der Stellen schließen, welche die Sprachforscher in Betreff dieses Wortes zusammengestellt haben; im Gegentheil wird daraus ersichtlich, daß Bedil wahrscheinlich auch Blei bedeutet habe, da es z. B. auch um das Senkel der Bauleute, das Bleiloth, zu bezeichnen gebraucht wird. Die Ansicht, daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn zu verstehen sei, wurde dadurch veranlaßt, daß die älteste griechische Uebersetzung des alten Testaments (in dem 3. Jahrhundert vor Chr.) jenes Wort meist durch *κασσίτερος* wiedergiebt,

Erkenntnis des
Sinn als eines ei-
gentümlichen Me-
talls.

welches man später wiederum mit Zinn übersehte; was *κασσίτερος* damals bedeutete, ist indeß ungewiß, und zudem ist in jener Uebersetzung für Bedi in einzelnen Fällen auch *μόλιβος* (Blei) gesetzt. Es läßt sich somit nicht erweisen, daß die Israeliten das Zinn kannten, und wenn es der Fall war, so wurde es von dem Blei nicht so genau unterschieden, daß beide Metalle stets mit verschiedenen Namen bezeichnet worden wären.

Als ebenso ungewiß stellt sich bei näherer Untersuchung heraus, ob unter den Waaren, welche die Phönicier aus entfernteren Gegenden zu den östlich wohnenden Völkern gebracht haben sollen, Zinn gewesen sei, wie man dies längere Zeit darauf hin behauptete, daß *κασσίτερος* der Griechen unbedenklich für unser Zinn gehalten wurde. Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. sagt, *κασσίτερος* komme von den Cassiteriden, Inseln, deren Lage er nicht kannte, die aber später allgemein als britannische Inseln betrachtet wurden. Unentschieden ist es, ob diesen Inseln dieser Name von dem Metall, das sich dort findet, beigelegt wurde, oder ob das Metall den Namen von dem Orte seines Vorkommens erhalten habe; ebenso unentschieden, der Sprache welches Volkes das Wort *κασσίτερος* eigentlich entstamme. Bei den Griechen findet es sich schon zu Homer's Zeit gebraucht, aber was dieser von der so bezeichneten Substanz angiebt, läßt nicht entscheiden, ob unser heutiges Zinn damit gemeint sei; es spricht sogar mehr gegen diese letztere Ansicht als für sie. Mit jenem Metall waren die Weinschienen, Harnische und Schilde der Kämpfer verziert. Ungewiß bleibt so für lange Zeit, was *κασσίτερος* eigentlich gewesen sei; eine zinnhaltige Legirung scheint indeß Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr. darunter zu verstehen, wo er in seiner Schrift de mirabilibus auscultationibus sagt, Celtischer *κασσίτερος* solle leichter schmelzen als Blei, sogar schon im Wasser, auch färbe es ab.

Bestimmter läßt sich behaupten, daß in dem 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung unter *κασσίτερος* unser heutiges Zinn gemeint gewesen sei; wenigstens war dieses sicher das *plumbum candidum* oder *album* der Römer, und Plinius sagt ausdrücklich, *plumbum candidum* und *cassiteron* seien einerlei. Daß übrigens die Römer Blei und Zinn als *plumbum nigrum* und *plumbum candidum* oder *album* bezeichneten, deutet gleichfalls darauf hin, daß beide Metalle lange für nicht wesentlich verschieden gehalten wurden, wie denn auch noch Plinius in ihnen eher zwei Arten eines Metalls, als zwei verschiedene Metalle gesehen zu haben scheint. (Sequitur

natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum, sagt er.) Erkenntnis des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls
 Plinius giebt an, das Zinn (plumbum candidum) sei theurer als das Blei; man sage, es werde aus den Cassiteriden im atlantischen Ocean geholt, gewiß aber sei es, daß es in Portugal und dem spanischen Gallicien vorkomme. Dieses unterscheidet sich dadurch vom Blei, daß in dem ersteren kein Silber enthalten sei. Man erkenne das Zinn daran*), daß es geschmolzen auf Papier gegossen dieses wohl durch sein Gewicht, aber nicht durch seine Hitze zerreiße (nicht verbrenne; plumbi albi experimentum charta est, ut liquefactum pondere videatur, non calore, rupisse); es sei nicht so biegsam als das Blei (plumbi albi natura plus aridi habet, contraque, nigri tota humida est, sagt Plinius, die Biegsamkeit von Zinn und Blei mit der vom durren und feuchten Substanzen, Holz z. B., vergleichend). Endlich diene das Zinn noch zum Löthen des Bleies und zum Verzinnen (vergl. unten).

Bei Plinius kommt auch die Bezeichnung stannum vor, welche später allgemein für Zinn gebraucht wurde und aus welcher für mehrere Sprachen die Benennung dieses Metalls gebildet wurde. Bei Plinius selbst ist aber stannum nicht Zinn, sondern es scheint zur Bezeichnung verschiedener Metalllegirungen gebraucht worden zu sein. Plinius erwähnt dieselben, wo er von der Bereitung des Bleies (aus reinen oder silberhaltigen Erzen) spricht. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur; qui secundus, argentum; quod remansit in fornacibus, galena, quae est tertia portio additae venae. Haec rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus duabus. Hiernach war offenbar das stannum eine Bleilegirung, so viel Unsicheres auch sonst diese Stelle bietet, von der nicht einmal ausgemacht ist, ob Plinius von den

*) Hinsichtlich der Angabe dieses Kennzeichens, der Schmelzbarkeit des Zinns bei niedrigerer Temperatur, scheint sich Plinius zu widersprechen, sofern er kurz vorher sagt: Plumbum album nulli rei sine mixtura utile est. Neque argentum ex eo plumbatur, quoniam prius liquescit argentum. Man glaubte hierin die Angabe zu sehen, Silber schmelze leichter als Zinn. Könnte des Plinius Ausspruch nicht den Sinn haben, man wende das Zinn nicht zum Löthen des Silbers an, weil dieses (die entstehende Silberlegirung) dadurch zu leichtflüßig werde (so daß schon bei dem Löthen ein Theil des zu Löthenden in Fluß geräth, was nicht beabsichtigt ist)?

Erkenntniß des
Zinns als eines ei-
gentümlichen Me-
talls.

verschiedenen Producten, die in drei Perioden eines Schmelzprocesses sich bilden, redet, oder von drei verschiedenen Schmelzprocessen (Aus-schmelzen silberhaltigen Bleies, Abtreiben des Bleies, Reduciren der Blätte). Auch entstehe stannum durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Blei und Zinn (sit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique paribus libris). Durch Zusatz von einer weißen Metalllegirung werde das stannum zu Zinn verfälscht (nunc adulteratur stannum addita aeris candidi tertia portione in plumbum album). Manches stannum mag indeß einen größeren Gehalt an Zinn gehabt haben, sofern es wie das plumbum album zum Ueberziehen kupferner Gefäße und auch mit Kupfer gemischt zur Darstellung eines Spiegelmetalls angewandt wurde (optima specula apud majores fuerant Brundisina [von Brindisi in Calabrien], stanno et aere mixtis). Nachweisbar wird stannum für Zinn erst seit dem 4. Jahrhundert nach Chr. gebraucht, von welcher Zeit an bei einzelnen lateinischen Schriftstellern das griechische *κασσίτερος* durch stannum wiedergegeben ist.

Geber kannte das Zinn gut, er erwähnt mehrerer seiner auszeichnenden Eigenschaften, so namentlich seines Geschreies (des Geräusches bei dem Biegen). In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Jupiter est corpus metallicum album, non pure lividum, et sonans parum stridorem, mollitiem, liquefactionis sine ignitione velocitatem possidens; cineritium et cementum (die Cupellation und das Erhitzen mit verdunstenden Substanzen) non exspectans; sub malleo extendibile. — Vitium tamen est ei quia omne corpus frangit (spröde Legirungen giebt). praeter Saturnum et purissimum solem. Von dieser Eigenschaft heißt das Zinn bei den abendländischen Alchemisten auch manchmal *diabolus metallorum*, gewöhnlicher jedoch Jupiter.

Verzinnen.

Zu Plinius' Zeiten war das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Auch das stannum wurde hierzu angewandt. Stannum illitum aeneis vasis, saporem gratiorem facit, et compescit aeruginis virus; mirumque, pondus non auget (man weiß, daß bei dem Verzinnen der Gefäße ihr Gewicht nur sehr wenig zunimmt). Plinius spricht nicht von der Verzinnung des Eisens. Noch Agricola nennt diese nicht, da wo er in seiner Schrift *de natura fossilium* von den Mitteln spricht, Eisen gegen Rost zu schützen, aber in derselben Schrift erwähnt er später dieser Kunst. Aes aut orichalcum aut

ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, prius illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si brevi tempore remanserit, eo obduci solet. — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum adhaerentes seivum, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantummodo polita. Doch scheint die Verzinnung des Eisens damals wenig allgemein gewesen zu sein, denn man findet gewöhnlich angegeben, sie sei um 1620 in Böhmen entdeckt worden; erst hundert Jahre später kam sie in England in Ausführung. Auch in Frankreich wurden zu jener Zeit Versuche gemacht, diesen Gewerbszweig einzuführen, und seit 1726 einzelne Fabriken errichtet.

Verzinnen.

So früh auch bekannt war, daß sich das Zinn leicht verkalten läßt, so spät erst wurden die verschiedenen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden. W. Pelletier zeigte zuerst 1792, daß sich das Zinn in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen und so zwei Reihen von Salzen bilden kann. Proust führte Pelletier's Untersuchungen weiter aus. Doch herrschte immer noch einige Ungewißheit über die wahre Zahl der Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff; so hielten einige Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts die gewöhnliche Zinnasche für ein eigenthümliches Oxyd, das weniger Sauerstoff enthalte, als das jetzt sogenannte Zinnorydul. Berzelius unterschied 1812 drei Oxyde des Zinns; das in der Auflösung des Metalls durch Salzsäure enthaltene, dasjenige, welches aus dem wässerigen Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagen werden kann, und das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entstehende. Er glaubte, das zweite enthalte auf dieselbe Menge Zinn anderthalb, das dritte doppelt so viel Sauerstoff als das erstere. Diese Annahme, das aus Zinnchlorid gefällte Oxyd und das mittelst Zinn und Salpetersäure dargestellte seien im Sauerstoffgehalt verschieden, gründete sich hauptsächlich auf ihr verschiedenes chemisches Verhalten. J. Davy zeigte jedoch in demselben Jahre, daß der Chlorgehalt in dem Zinnchlorür und dem Zinnchlorid sich verhalte, wie der Sauerstoffgehalt in dem Zinnorydul und dem mit Salpetersäure bereiteten Zinnoryd, woraus zu schließen war, das in dem wässerigen Zinnchlorid anzunehmende Zinnoryd habe denselben Sauerstoffgehalt, wie das mit Salpetersäure bereitete. Auch Gay-Lussac äußerte 1816 die Vermuthung, daß aus wässerigem Zinnchlorid durch Alkali ausgeschiedne Zinnoryd sei

Oxyde des Zinns.

dieselbe Drydationsstufe, wie das unlösliche mit Salpetersäure dargestellte Zinnoryd, und Berzelius selbst bestätigte dies 1817. — Die frühere Annahme eines Zinnoryds, worin auf dieselbe Menge Metall anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten sei, als in dem Drydul, war somit widerlegt; daß die erstere Verbindung doch existirt und wie sie dargestellt wird, zeigte Fuchs 1832.

Schwefelzinn.

Von der Verbindung des Schwefels mit geschmolzenem Zinn spricht Kunkel in seinem *Laboratorium chymicum*; sie war indeß schon viel früher bekannt. Kunkel erwähnt auch bei Gelegenheit dieser Verbindung der Sublimation derselben, und nennt Salmiak als einen hierfür nothwendigen Zusatz; doch drückt er sich so unbestimmt aus, daß ich nicht weiß, ob ihm darauf hin die Kenntniß des Zinnsulfids zugeschrieben werden darf; ebensovienig weiß ich, ob er sonst wo sich so deutlich äußert, daß man ihn, wie dies mehrfach geschieht, als den Entdecker dieser Verbindung ansehen kann. Ueber die Entdeckung des Musivgoldes sind mir überhaupt keine genaueren Angaben bekannt. In dem 18. Jahrhundert wurde es als Malerfarbe gebraucht, und unächtes Malergold, Zudengold, *aurum mosaicum* oder *musivum*, Musivgold u. s. w. genannt; damals auch stellte man es schon durch Erhitzen von Zinnamalgame mit Schwefel und Salmiak dar, und nach dieser Zubereitung hielt man es für quecksilberhaltig und gebrauchte es als antisyphilitisches Mittel. Vollständigere Versuche über seine Zubereitung stellte zuerst der Engländer Peter Woulf 1771 an, der zugleich die Abwesenheit des Quecksilbers in dieser Verbindung darthat. B. Pelletier hielt 1792 Schwefel mit höchst oxydirtem Zinn, Proust 1805 Schwefel und Zinn mit sehr wenig Sauerstoff verbunden für die Bestandtheile des Musivgoldes. J. Davy und Berzelius bewiesen 1812 die Abwesenheit des Sauerstoffs in dieser Verbindung.

Ehlorzinn.

Libavius erwähnt in seiner *Praxis alchymiae* (1605) und in seinem *Syntagma selectorum arcanorum* (1611) der rauchenden Flüssigkeit, welche man durch Destillation des Zinns (oder Zinnamalgame) mit Quecksilbersublimat erhält. Diese Flüssigkeit heißt bei ihm *liquor* oder *spiritus argenti vivi sublimati*, später gewöhnlich *spiritus fumans Libavii* oder auch manchmal *sumigatorium perpetuum joviale*. Daß sie mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarre, bemerkte Demachy 1770. Wässeriges

Zinnchlorid, durch Auflösen von Zinn in Königswasser, ist seit ungefähr 1630 bekannter, wo Drebbel seine Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte. — Die Lösung des Zinns in reiner Salzsäure wurde lange mit der in Salpetersäure verwechselt; B. Pelletier unterschied sie zuerst 1792. — Aus der ersteren Lösung stellte den Zinnbaum zuerst Ilsemann 1786 durch Präcipitation mit Zink dar.

Boyle bemerkte in seinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum (1675), daß die Salpetersäure das Zinn mehr zerfrisst als auflöst; in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) hatte er dagegen schon angegeben, daß die Auflösung des Zinns in (verdünntem) Scheidewasser leicht gallertartig werde. Auch Kunkel beschäftigte sich viel damit, die Auflösung des Zinns in Salpetersäure zuwege zu bringen, und giebt in seinem Laboratorium chymicum an, man müsse das Zinn nur in kleiner Menge in die verdünnte Säure eintragen, um alle Erhitzung zu vermeiden; in der Wärme schlage sich weißer Zinnkalk nieder.

Salpetersaures
Zinn.

Daß den Israeliten das Blei bekannt gewesen sei, wird daraus geschlossen, daß das Metall, welches in den Büchern des alten Testaments unter dem Wortlaut Dseret Erwähnung findet, in der ältesten griechischen Uebersetzung bereits durch μόλιβος wiedergegeben wurde, welches letztere Wort bei den Griechen ohne Zweifel unser jetziges Blei bedeutete. Oben (Seite 125 f.) wurde indeß schon bemerkt, daß zu den Zeiten der Israeliten, wenn Blei und Zinn damals schon bekannt waren, diese Metalle doch noch oft verwechselt worden zu sein scheinen. Genauere Nachrichten darüber findet man erst bei Plinius, bei welchem das Blei als plumbum nigrum unterschieden wird (vergl. Seite 126 f.); was er über das Ausschmelzen silberhaltigen Bleierzes sagt, habe ich schon Seite 127 angeführt. Die Römer verfertigten aus dem Blei Röhren zu Wasserleitungen, und Plinius giebt an, daß Blei könne nicht ohne Zinn, so wenig wie das Zinn ohne Blei, gelöst werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löthen der Bleiröhren wende man eine Legirung von zwei Theilen Blei auf Ein Theil Zinn an.

Blei.

Das Bleioxyd war gleichfalls den Alten bekannt, aber es wurde von anderen Bleiverbindungen nicht gehörig unterschieden. Molybdaena und

Bleioxyd.