

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXV. Jahrgang.

Heft 3.

19. Januar 1912.

Über indisches und chinesisches Zink.

Von Dr. W. HOMMEL, London.

(Eingeg. 14./12. 1911.)

Im Jahre 1745 scheiterte in der Nähe von Gothenburg das der Ostindischen Gesellschaft gehörende Schiff „Götheborg“ und versank mit seiner vollen Ladung von Porzellan, Seide, Tec und Zink. Es hatte dieselbe in Canton aufgenommen und war 18 Monate unterwegs gewesen.

Vor ungefähr 40 Jahren unternahm es ein Kapitän, namens L a m p e r, die versunkenen Schätze zu heben. Er ließ durch Taucher einen Teil des Porzellans heraufholen, und bei dieser Gelegenheit wurden auch einige Blöcke Zink heraufgebracht. Herr Alexander Keiller in Gothenburg, dem ich die obige Mitteilung verdanke, kaufte diese Blöcke und bewahrte sie als Kuriosa auf. Herr Keiller hatte auch die Liebenswürdigkeit, mir ein Stück dieses Zinks zu übersenden, welches ich analysieren ließ.

Das Metall ist von auffallender Reinheit und ist überraschend gut erhalten. An der Oberfläche des Metalles hat sich nämlich eine harte, emailleartige, grauweiße Kruste gebildet, die, wie ich gefunden habe, aus Zinkoxychlorid besteht. Diese Kruste, die etwas über 1 mm dick ist, hat also der Einwirkung des Seewassers für über 100 Jahre erfolgreich widerstanden und hat dadurch das Metall vor Zerstörung bewahrt.

Die Analyse des Metalles ergab:

Zink	98,990%
Eisen	0,765%
Antimon	0,245%
	<hr/> 100,000%

Nicht vorhanden sind: Kupfer, Nickel, Silber, Arsen, Blei.

Der schöne Bruch, der Glanz und die Reinheit dieses Zinks würde gewiß das Herz manches geplagten Hüttendirektors von heute erfreuen, der darauf angewiesen ist, seine Retorten mit mehr oder weniger unreinen Erzen aus aller Herren Länder vollzustopfen.

Wir haben also hier das Metall vor uns, welches im 17. und 18. Jahrhundert unter den Namen C a l a e m, S p e a u t e r, T u t t a n e g o und einigen Abweichungen derselben, durch die Ostindienfahrer in Europa eingeführt wurde, dasselbe Metall, welches Andreas Libavius¹⁾ im Jahre 1606 ausführlich beschrieb und für aus Silber, Cadmia, Mercur und Arsen bestehend erklärte. Die Portu-

giesen und Holländer suchten sich damals in den indischen Gewässern den Rang abzulaufen, und so kam denn auch — rapt a jure belli — wie Libavius sagt, eine Schiffsladung „Calaem“ oder „indisches Zinn“ nach Holland, woher auch das von ihm untersuchte Stück stammte.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieses das erste in Europa eingeführte indische oder chinesische Zink war, denn sonst hätte die Ankunft dieses Metalles gewiß nicht eine derartige Aufregung unter den damaligen Chemikern hervorgerufen. Erwähnt wird es unter dem Namen Calaem allerdings schon früher. J. H. van Linschoten lernte es 1579 auf seiner Reise nach Indien an der Küste von Malacca kennen, doch spricht er in seiner Reisebeschreibung vom Jahre 1596 in einer Weise davon, die deutlich zeigt, daß das Metall zu jener Zeit in Europa noch nicht bekannt war. Zwischen Indien und China bildete jedoch das Zink damals schon einen begehrten Handelsartikel, und die Portugiesen, wie später die Holländer scheinen zum Teil diesen Handel vermittelt zu haben. Dies läßt sich schließen aus einigen Stellen in Meisters „Orientalisch-indianischem Kunst- und Lust-Gärtner“ vom Jahre 1692, wo es heißt, daß China „Spiauter“ an die Holländer abgebe, während die Küste C o r m a n d e l ihnen Spiauter abnehme. In Indien wurde das chinesische Zink zur Herstellung von Messing verwendet, und ich vermute, daß die Portugiesen und Holländer dasselbe in China einluden und in Indien gegen Zinn eintauschten, da in Europa mit dem Zink, welches wahrscheinlich von den Seeleuten für unreines Zinn gehalten wurde, doch nichts anzufangen war.

China scheint damals der Hauptproduzent von Zink gewesen zu sein, doch hat es ohne Zweifel diese Kunst Indien zu verdanken. Es wird nämlich im T i e n - k o n g - k a i - w u, einem chinesischen technischen Lexikon aus dem Anfang des 17. Jahrhunderts gesagt, daß das Metall y a - y u e n, d. h. Zink, in den alten chinesischen Büchern nicht erwähnt werde, sondern nur die neuen Autoren sprächen davon²⁾. Andererseits finden sich genaue Vorschriften zur Herstellung des Zinks schon in indischen Schriften aus dem 13. und 14. Jahrhundert.

Im R a s a r n a v a, einem indischen Werke des 13. Jahrhunderts, heißt es, daß R a s a k a, d. i. Galmei, mit organischen Substanzen gemischt und in einem bedeckten Tiegel erhitzt eine „Essenz vom Aussehen des Zinns“ gebe; „hierüber herrsche kein Zweifel“³⁾.

²⁾ Zit. n. G e e r t s, Les produits de la nature japonaise et chinoise. 1878—1883.

³⁾ Praphulla Chandra Ray, A History of Hindu Chemistry. 1902.

¹⁾ In seiner „Alchymia“ 1606, im Buche „de natura metallorum“.

Der *Rasaratnasamuchaya* (14. Jahrhundert) gibt eine Reihe von Rezepten zur Herstellung dieser „Essenz“ an⁴⁾. In allen wird vorgeschrieben, Galmei mit organischen Substanzen, wie Zuckersaft, Senfkörnern, den Früchten von *Terminalia chebula* und *belerica* usw., zu mischen. Während jedoch die eine Vorschrift angibt, das Gemisch in Kugeln zu formen und in einem gewöhnlichen bedeckten Tiegel zu erhitzen, enthalten die anderen beiden sehr deutliche Angaben, das Metall durch Destillation zu gewinnen. Im einen Fall wird gesagt, man solle den Tiegel, der die Mischung enthalte, mit einem umgekehrten anderen Tiegel verschließen und dann erhitzen, im anderen Falle heißt es: Man setze ein mit Wasser gefülltes Gefäß in einen Koschthiapparat (siehe Fig. 1), be-

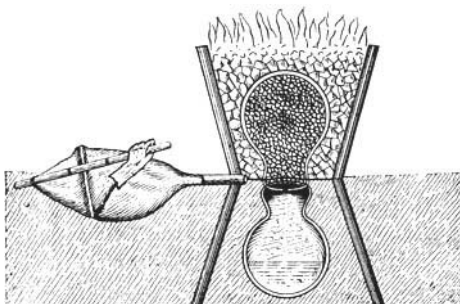


Fig. 1.

Koschthiapparat zur Herstellung von Zink aus Galmei.

decke es mit einer durchlöchernten Schale und stelle den mit jener Mischung gefüllten Tiegel umgekehrt darauf und erhitze stark mit Holzkohle, hergestellt aus *Zizyphus jujuba*. Die Essenz, welche in das Wasser fällt, wende man an (in der Medizin)⁵⁾.

Zu dem Rang eines siebenten Metalles erhoben und auf den Namen „*jasada*“ getauft, wurde das Metall erst später, es erscheint wenigstens zum erstenmal als solches in dem medizinischen Lexikon des Königs *Madanapala*, welches ums Jahr 1374 geschrieben worden sein soll⁶⁾. Auch in dem späteren medizinischen Werk *Rhāvaprakāsa* (ca. 1550) wird es erwähnt, mit der Anweisung, es in der gleichen Weise wie Zinn zu reinigen und zu pulverisieren⁷⁾.

Dies sind jedoch alles nur medizinische Werke und Rezepte, die im besten Falle nur kleine Quantitäten des Metalles liefern konnten, wobei selbst diese noch sehr wahrscheinlich zum größten Teil aus Staub oder „*poussière*“ bestanden. Die erste technische Darstellung des Zinks scheint in China, und zwar nicht vor dem 16. Jahrhundert stattgefunden zu haben. Seine erste Erwähnung in bezug auf technische Darstellung und Verwendung findet sich im *Tien-kong-kai-ou* (1637 zum zweiten Male erschienen) und in der großen chinesisch-japanischen Enzyklopädie,

⁴⁾ Bemerkte sei, daß der Ausdruck „Essenz“ auch für andere Metalle, wie z. B. Kupfer, gebraucht wird.

⁵⁾ P. C. Ray, l. c.

⁶⁾ P. C. Ray, l. c.

⁷⁾ Udoy Chand Dutt, *Materia medica of the Hindus*, Calcutta 1900.

dem *Wa-kan-sai-dzu-ye*, vom Jahre 1713. Im *Pen-tsao-kang-mu*, welcher in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts geschrieben wurde, und zu dessen Kompilation die Werke von 800 Autoren dienten, findet sich Zink noch nicht erwähnt, wohl aber wird die Herstellung von Messing mittels Galmei besprochen. Der *Pen-tsao* erwähnt nur fünf Metalle (—Zinn wird zum



Fig. 2.

Direkte Reduktion des Zinks. Nach Tien-kong-kai-ou.

Blei gerechnet —), der *Wa-kan-san-sai-dzu-ye* sieben.

Die Enzyklopädie führt zunächst die Namen für Zink an, nämlich „*ya-yuen*“ (d. h. Blei zweiter Qualität) und *tota*n. Der letztere Name stamme aus einer fremden Sprache⁸⁾. Hierauf folgt eine Beschreibung der verschiedenen Formen, in welchen es in den Handel kommt, nämlich in Platten, Rosetten usw., und dann werden Rezepte zur Herstellung von Messing und Bronze gegeben. Der Zusatz von Zink sei dabei sehr wesentlich, weshalb dieses Metall sehr wertvoll sei. Das beste komme aus Canton. — Auch hier wird das Metall ausdrücklich als ein modernes angesprochen, welches in alten Zeiten unbekannt gewesen sei.

Der *Tien-kong-kai-ou* gibt die Herstellung des Zinks an wie folgt: Man drückt das Erz (*Lu-kan-schi*, d. i. Galmei) in Tontiegeln fest, deren Deckel gut mit Lehm verschmiert werden. Die Tiegel werden zu einer Pyramide aufgebaut und Stückkohle dazwischen gelegt (Fig. 2) und, nach-

⁸⁾ Nämlich aus dem Sanskrit „*tuttham*“, auf welches Wort auch das Tamil „*tatanagam*“ und das persische „*tutia*“ zurückzuführen sind.

dem sie auf Rotglut gebracht wurden, abgekühlt und zerschlagen. Das Metall finde sich in der Mitte als ein runder König.

Von einer Beimischung von Reduktionskohle wird nichts gesagt, was *Champion*⁹⁾ zur Aufstellung einer unglaublichen Hypothese veranlaßt hat, die besser unerwähnt bleibt. Man hat es hier jedenfalls nur mit einem Versetzen zu tun. *Freise*¹⁰⁾ gibt zwar an, daß auf den mit dem Erz gefüllten Tiegel ein mit Kohlenklein gefüllter umgekehrt aufgesetzt werde, doch sagt er, wie gewöhnlich, nicht, aus welcher Quelle er schöpft. Sein Zitat scheint eine fehlerhafte Übersetzung von *Biots* Bemerkung (*Journ. asiat.* 1835, 141) zu sein. Die Methode würde außerdem auch gar nicht zur Reduktion des Galmeis genügen.

*Berthelot*¹¹⁾ bezweifelt, ob man es hier überhaupt mit reinem Zink und nicht vielmehr mit einer Blei- oder Kupferlegierung zu tun habe. In Anbetracht der Tatsache jedoch, daß Zink damals wirklich fabriziert wurde, liegt es wohl näher, anzunehmen, daß der Vf. den Prozeß nicht ganz genau beschrieben hat oder denselben überhaupt nicht genau kannte. Jedenfalls ist die Zinkfabrikation ziemlich geheim gehalten worden, was mir aus einigen Stellen in der Enzyklopädie hervorzugehen scheint, wo der Vf. im unklaren darüber ist, ob das Zink wirklich aus Galmei gewonnen werde.

Eine bessere und plausiblere Beschreibung gibt *Sir George Staunton* in seiner Reisebeschreibung¹²⁾. Er sagt: „*Tu-te-nag*, d. i. Zink, wird aus reichem Galmei extrahiert. Das Erz wird gepulvert und mit Holzkohle gemischt und in Tongefäßen über einem näßigen Feuer erhitzt, wodurch das Metall als Dampf wie in einem gewöhnlichen Destillationsapparat aufsteigt und nachher in Wasser kondensiert wird.“ Der Galmei enthalte weder Blei, noch Arsen, sondern nur ein wenig Eisen. — *Biot*¹³⁾ meint, daß dies eine verbesserte Methode, gegenüber der im *Tien-kong-kai-ou*, darstelle, ich glaube jedoch eher, daß die Darstellung des Zinks damals schon in einer ähnlichen Weise erfolgte, wahrscheinlich auf den im *Rasarat-nasamuchaya* angegebenen Vorschriften beruhend. Man beachte übrigens auch die Verschiedenheit der abgebildeten Tiegel (Fig. 2), die so ausgesprochen ist, daß sich ein bloßes Versetzen von seiten des Zeichners wohl kaum annehmen läßt. Es ist sehr wohl möglich, daß die einen die zum Auffangen des Zinkes bestimmten Vorlagen darstellen. —

Im Sanskrit wird Galmei mit *rasaka*, *kharpapa*, *kharpapa-tuttha* und *tuttha* bezeichnet. Bei der Übertragung der indischen Werke ins Persische und Arabische wurde aus letzterem Wort *tutia* und ebenso wurde später die im *Rasarnava* und *Rasaratnasamuchaya* erwähnte „Essenz“ aus der Galmei, „*Ruh-i-tutia*“ d. h. „Seele der Tutia“ oder „Tutiageist“ genannt. Aus dem „*Jasada*“ des Sanskrit (Zink) wurde das Persische „*nas*“ (oder *dschast*).

Im *A'ini Akhari* des *Abu al Fadhl ibn Mubarak* vom Jahre 1590 heißt es, daß der *nas* von einigen für *Ruh-i-tutia* gehalten werde. Er solle dem Blei ähnlich sehen, er werde in keinem der philosophischen Bücher erwähnt, doch sei eine Mine desselben in Hindustan, im Gebiet von Jalor. Ferner gibt *Abu al Fadhl* noch einige Rezepte zur Herstellung verschiedener, teils hämmer-, teils gießbarer Messingmischungen an, aus Kupfer und *Ruh-i-tutia* bestehend¹⁴⁾.

Blochmann übersetzt *Ruh-i-tutia* mit „*Pewter*“ (Mischung von Zinn und Blei oder Wismut) und hat damit gar nicht so unrecht, wie ihm *Praphulla Chandra Ray* vorwirft (l. c. S. 92). Daß man sich damals noch gar nicht darüber klar war, was diese Substanz eigentlich sei, geht schon aus des *Abu al Fadhl*s Bemerkung hervor. Jedenfalls wurde zu jener Zeit in Persien und Arabien mit *Ruh-i-tutia* genau so alles mögliche bezeichnet, wie in Deutschland mit „*Conterfey*“, nämlich Zink, Pewter, Wismut, Hartblei, Weißkupfer.

Dieses geht schon hervor aus den mannigfachen Arten von *Tutia*, die man unterschied. Im Lexikon des *Ebn Baithar* (gest. 1248) finden sich außer der *Ofentutia* (Ofenbruch) drei fossile Arten angeführt, nämlich weiße, grünliche und gelbliche, letztere mit Rot vermischt¹⁵⁾. Die grünliche komme von China, die anderen von Indien. — In Persien heißt Zinksulfat „weiße Tutia“, Kupfersulfat „blaue Tutia“, Eisensulfat „grüne Tutia“, ebenso werden bei *Avicenna* und bei *Geber* verschiedene Arten genannt¹⁶⁾.

Etwas konsequenter war in Indien und China die Anwendung von *Rasaka* und *Lu-kanschi* (Galmei).

Im *Rasarnava* werden drei Arten *Rasaka* unterschieden: gelbe, honigfarbene und steinfarbene, und es heißt dann: „Was Wunder, daß *Rasaka*, wenn . . . geröstet mit Kupfer, das letztere in Gold verwandelt?“ Im *Pen-tsa-o-kang-mu* wird Galmei der „*Same* des Goldes und Silbers“ genannt. Offenbar beziehen sich die beiden Stellen auf die Messingherstellung. Hingegen unterscheidet *Ono Ranzan*, „der japanische Linné“, im *Hon-zo-kei-mo-meiso* (1804) vier Arten von Galmei, nämlich weiße, rötliche, gelbe und blaue¹⁷⁾.

Daß also in jenen Zeiten außer dem Zink noch allerhand andere Metalle und Legierungen als „Galmeiessenz“ oder „Tutiageist“ figurierten, steht wohl außer Frage.

Möglicherweise wurde auch an einigen Orten eine besonders reine, in Tiegeln hergestellte Tutia mit *Ruh-i-tutia* bezeichnet. Daß Zinkoxyd gelegentlich in Gefäßen hergestellt wurde, und man dadurch den zur Zinkherstellung erforderlichen Be-

¹⁴⁾ Übersetzung von *Blochmann*, Calcutta 1873. Die Übersetzung von *Gladwin*, London 1800, die 1897 in Calcutta aufs neue erschien, ist ganz untauglich, da sie nur ein willkürlicher Extrak ist.

¹⁵⁾ Übersetzung von *Sontheimer*, 1840. I., 217.

¹⁶⁾ *J. F. Royle*, Ein Versuch über das Altertum der indischen Medizin. 1839.

¹⁷⁾ *Geerts*, l. c. II., 574.

⁹⁾ *Industries de l'Empire Chinois*, 1869, 47.

¹⁰⁾ *Z. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen* 1908.

¹¹⁾ *Archéologie et Histoire des Sciences* 1906.

¹²⁾ *An Embassy to China* 1797, II, 540.

¹³⁾ *Journal asiatique* 1835, 141.

dingungen mancherorts ziemlich nahe gerückt war, geht hervor aus der folgenden Stelle in des Fallopius „De medicatis aquis et de Fossilibus“ (1564): „Cadmia, quae Venetiis conficitur, fistularis est, quia conficiunt ipsam in fistulis aeneis, nam explet fistulas materia, deinde ponunt fistulas in fornacem: postmodum extrahunt, concutuntque fistulas et concidit cadmia, quae nihil lutei habet coloris.“ Wie leicht hätte hieraus ein „belgischer Zinkofen“ werden können, wenn ein findiger Kopf einseitig verschlossene, tönerner Röhren, statt der kupfernen verwendet hätte.

Interessant ist übrigens, daß auch China, ganz genau wie Deutschland ein Metall „Contrefey“ besaß. — vorausgesetzt, daß Mély die betreffende Stelle im Wa-kan-san-tsai-dzu-ye richtig übersetzt hat.

Es wird dort erzählt, daß um das Jahr 700 ein Mann „weißes Zinn“¹⁸⁾ (pe-le) aus der Provinz Tamba gebracht habe, welches sich ebenso widerstandsfähig wie Zinn erwies. „Ce métal fut introduit en Chine par des ouvriers fondeurs de la province de Yang. Tous disaient que c'était du „toen-yn“ (une contrefaçon). — Vers cette époque on s'en servit, dans la contrefaçon privée, pour imiter les sapèques“¹⁹⁾. — Wahrscheinlich handelt es sich hier um Hartblei (Antimonblei). Eine ganz analoge Geschichte erzählt Michael Maier²⁰⁾ von einem Alchimisten, welcher mittels Zink „et aliis sibi notis fucis“ Kupfer weiß machte und einen Magnaten veranlaßte, falsche Münzen daraus schlagen zu lassen.

Ebenfalls Hartblei oder Antimon, aber unter keinen Umständen Zink ist das von Kazwini in seiner Kosmographie erwähnte Metall Harsini (Char-tschini). Kazwini, der „persische Plinius“, lebte ums Jahr 1200²¹⁾; in seinem Buche spricht er von einem Metall, daß in China gefunden werde. Seine Farbe sei schwarz, ins Rötliche spielend. Aus demselben könne man Lanzen und Harpunen von fabelhafter Wirkungskraft anfertigen, ebenso Spiegel für Kranke, die mit Gesichtszuckungen behaftet seien²²⁾. Diese Stelle wurde von Sacy in seiner Chrestomathie arabe²³⁾ besprochen und findet sich auch in Schweiggers Journal für Chemie und Physik²⁴⁾, sowie bei Neumann²⁵⁾ als Beweis dafür angeführt, daß Zink dem Morgenlande schon im grauen Altertum bekannt war. Im A'ini Akbari (1590) wird diese Stelle des Kazwini ebenfalls deutlich angeführt, doch denkt Abul Fadhlgar nicht daran, das mysteriöse Metall mit „Jast“ oder „Ruh-i-tutia“ zu verwechseln. Daß es sich dabei nur um Antimon oder Hartblei handeln kann, geht klar hervor, erstens aus der Farbe

(Zink wird nämlich meistens als silberweiß bezeichnet und nicht als rötlich-schwarz), und zweitens aus der Erwähnung des Spiegels. Minderwertige Spiegel werden nämlich heute noch in Japan aus einer Mischung von Blei und Antimon hergestellt²⁶⁾. — Will man allerdings den Ursprung der Spiegelsage in der „bekannten Heilkraft der Zinkpräparate für Augenleidende“ suchen, so gerät man bedenklich in das Gebiet der Ammenmärchen.

Es steht also wohl außer Frage, daß die Wiege der Zinkherstellung in Indien zu suchen ist. Von dort hat sie sich nach China verpflanzt, welches Land bis zur Mitte des 18. Jahrhunderts der einzige Produzent blieb, abgesehen von einer kleinen Menge, die in Goslar gelegentlich als Nebenprodukt erhalten wurde.

Als Kuriosum sei noch angeführt, daß das Zink, von welchem ich oben die Analyse angegeben habe, im selben Jahre (1743) in China fabriziert wurde, in welchem Marggraf in Europa seine grundlegende Arbeit über die Gewinnung des Zinks aus Galmei veröffentlichte. [A. 224.]

Über die Hydrosale der Niobsäure und der Tantsäure und die Trennung des Niobs und Tants nach Weiß-Landecker.

Von OTTO HAUSER und A. LEWITE.

(Eingeg. d. 11./10. 1911.)

Von allen Methoden, die bisher zur Trennung des Niobs und des Tants vorgeschlagen worden sind, hat sich nur eine als hinreichend zuverlässig erwiesen; wo immer in der technischen Praxis es sich um die sichere Wertbestimmung von Tantal-erzen handelt, geschieht diese mittels der alten Methode von Margnac¹⁾, nach der die Tantsäure durch Kaliumbifluorid aus der flußsauren Lösung der Erdsäuren als Kaliumtantalfuorid, K_2TaF_7 , abgeschieden wird. Bei genau eingehaltenen Versuchsbedingungen und sonstiger sorgfältiger Ausführung gibt die Methode Resultate, die bestenfalls einen Genauigkeitsgrad von +0,5% aufweisen, was gewiß nicht viel bedeutet. Dabei hat sie noch einige sehr erhebliche Nachteile. Abgesehen davon, daß sie eine größere Anzahl von teuren Platinapparaten: größere Schalen, Trichter usw. voraussetzt, läßt sich die oben erwähnte Genauigkeit nur erzielen, wenn man die Ausgangsmenge des Analysenmaterials hoch genug gewählt hat. Wir haben für die Wertbestimmung des Tantalits die Erfahrung gemacht, daß am vorteilhaftesten 20—25 g des Untersuchungsmaterials angewandt werden. Solche Mengen sind schon dann, wenn es wie in diesem Falle nur auf die Bestimmung eines einzigen Bestandteiles — eben der Tantsäure — ankommt, recht unbequem; vollends mißlich werden sie, wenn es sich, wie bei Mineralanalysen, um eine exakte Auswertung sämtlicher Bestandteile handelt.

²⁶⁾ Geerts, l. c.

¹⁾ Ann. Chim. [4] 8, 5, 49, 68; Journ. prakt. Chem. 94, 304; 97, 449, 454; 102, 448.

¹⁸⁾ Geerts (l. c.), übersetzt: „dem Zinn ähnliches Metall“.

¹⁹⁾ Mély, l. c., S. 33 und XXXIV.

²⁰⁾ Examen Fucorum Pseudo-chymicorum, 1617, 34.

²¹⁾ Nicht 630, wie Neumann (Metalle 1904) irrümlich angibt, welcher Zahl er die Worte „nach der Hedschra“ beizufügen vergaß.

²²⁾ Übersetzt von Ethé, Leipzig 1868.

²³⁾ 1827, T. III., 439f.

²⁴⁾ 31, 357 (1821).

²⁵⁾ Metalle 1904, 293.