Zinn

Zinn ist ein chemisches Element mit dem Elementsymbol Sn (lateinisch stannum) und der Ordnungszahl 50. Im Periodensystem steht es in der 5. Periode und in der 4. Hauptgruppe, bzw. 14. IUPAC-Gruppe oder Kohlenstoffgruppe. Das silberweiß glänzende und sehr weiche Schwermetall lässt sich mit dem Fingernagel ritzen. Zinn hat einen für Metalle sehr niedrigen Schmelzpunkt. Seine Hauptverwendung lag früher im Bereich der Herstellung von Geschirr, das von Zinngießern innerhalb der städtischen Handwerkszünfte bis ins 19. Jahrhundert als weit verbreitete Gebrauchs- und Ziergegenstände Bestandteile der bürgerlichen Haushalte hergestellt wurden. Moderne Nutzung ist im Bereich von Elektrolöten sowie im Verzinnen von lebensmittelechten Konserven oder auch in der Medizin. Historisch hat der Mensch Zinn zuerst als Beimengung zum Kupfer als Legierungsmittel zur Herstellung der Bronze genutzt. [12]

tolien und Südkaukasus in Frage gestellt hat. Im südtürkischen Taurusgebirge, wo auch Zinnerz abgebaut worden sein könnte, wurden das Bergwerk Kestel und die Verarbeitungsstätte Göltepe entdeckt und auf etwa 3000 v. Chr. datiert. Ob es sich hier um die Quelle des großen vorderasiatischen Zinnverbrauches handelte, bleibt vorläufig offen. Dabei wurden Zinnbronzen, Gold und Kupfer zuerst nur wegen ihrer Farbigkeit als Schmuck verwendet. Die ersten Metallschmiede der Vinča-Kultur wählten die zinnhaltigen Mineralien mutmaßlich wegen deren schwarz-grünen Färbung aus, die Ähnlichkeit zu manganreichen Kupfererzen besaßen. Den Metallschmieden der Zinnbronzen waren die spezifischen Eigenschaften des neuen Metalls bewusst, was aus den angewendeten Techniken bei der Verarbeitung der zinnreichen Erze abgeleitet werden kann.[17]

1 Etymologie

Das Wort Zinn (ahd., mhd. zin) ist vielleicht verwandt mit ahd. zein "Stab", "Stäbchen", "Zweig" (siehe Zain). Der Duden weist in diesem Zusammenhang darauf hin, dass das Metall früher in Stabform gegossen wurde. [13] Eine andere Erklärung geht davon aus, dass das Hauptzinnerz Kassiterit (Zinnstein) auch in Form von Nadeln oder "Stäbchen" auftritt.

2 Geschichte

2.1 Vorgeschichte

Der Beginn der metallurgischen Verarbeitung von Zinn erfolgte etwas später als der von Kupfer. Während die Metallurgie von Kupfer vor 7000 Jahren für die Vinča-Kultur auf 5400–4800 v. Chr auf dem Balkan datiert wurde, ist diese für den Vorderen Orient auf dem Gebiet des heutigen Iran und der Türkei zwischen 5200 und 5000 v. Chr erfolgt. [14] Die älteste datierte Legierung von Zinnbronze aus dem Zinnmineral Stannit wurde in der Ausgrabungsstätte Pločnik auf dem Gebiet des heutigen Serbien auf ca. 4650 v. Chr datiert. [15][16] Mit der Datierung der Zinnbronzen in Pločnik, das ebenfalls zur Vinča-Kultur zählt, wurde der Beginn der historischen Nutzung von Zinn um 1500 Jahre vorverlegt, was die gängige Meinung über die früheste angenommene Zinn-Metallurgie für 3600 v. Chr. auf dem Balkan bis 3000 v. Chr. in Ana-

2.2 Ägypten, Vorderasiatische und Asiatische Hochkulturen

Durch die Legierung Bronze, deren Bestandteile Kupfer und Zinn sind, gelangte es zu größerer Bedeutung (Bronzezeit). Für Ägypten bestätigt sich die Verwendung von Zinn durch Funde kleiner Bronzestatuetten aus der Zeit der Pyramiden (4. Dynastie, um 2500 v. Chr.). [12] Auch in einem ägyptischen Grabmal aus der 18. Dynastie (um 1500 v. Chr.) wurden Gegenstände aus Zinn gefunden. In Indien war die Bronzeherstellung bereits um 3000 v. Chr. bekannt. Seit dem 2. Jahrtausend v. Chr. wurde Zinn in Mittelasien an der Route der späteren Seidenstraße nachweislich in größerem Maße in Bergwerken abgebaut. Ab etwa 1800 v. Chr. (Shang-Dynastie) ist Zinn in China bekannt. Ein Schriftwerk über die Küste jener Zeit, das K'ao kung chi (Chou-Dynastie, ab 1122 v. Chr.), beschreibt eingehend die Mischungsverhältnisse von Kupfer und Zinn, die je nach Art der für sakrale Gefäße, Gongs, Schwerter und Pfeilspitzen, Äxte oder Ackerbaugerät zu verwendenden Bronze verschieden waren. Bereits früher dürfte es in den eigentlichen asiatischen Lagerstätten in Yunnan und auf der Halbinsel Malakka bekannt gewesen sein. Im Tal des Euphrat wurden seit 2000 v. Chr. Bronzegeräte und deren Herstellung zu einem bedeutenden Kulturfaktor; die Technik wurde dann von Griechen und Römern weiterentwickelt.

2.3 Phöniker

Die Ausbreitung des Handels mit Zinn bestätigt ebenfalls seine frühe und weitreichende Nutzbarmachung. Es wurde zunächst aus Zentralasien mit Karawanen in die Gebiete des heutigen Vorderen Orients gebracht. Dort holte man sich das Zinnerz ab dem 3. Jahrtausend v. Chr. aus den Lagerstätten des alten Reiches Elam östlich des Tigris und aus den Bergen von Chorasan an der persischen Grenze zu Turkmenistan und Afghanistan. Von dort scheint man es in das Land der Pharaonen weitergeliefert zu haben. Die Phönizier haben wahrscheinlich auf dem Seeweg ebenfalls Verbindungen mit den zinnreichen indischen Inseln Malakka und Bangka gehabt, ohne dass dazu genaue Angaben zu machen sind. Im Mittelalter trat die Inselgruppe in intensivere Handelsbeziehungen zu den Venezianern. Später transportierten die Phöniker das Zinnerz mit ihren Schiffen entlang der spanischen und französischen Küstengebiete bis zu den Inseln in der Nordsee. Auf diesen Fahrten entdeckten sie auf den so genannten Zinninseln, zu denen möglicherweise die Insel Wight gehörte, und in den Bergen von Cornwall zinnreiche Gebiete, bauten diese ab und führten das Erz in andere Länder aus. In kleinerem Maße begann der Zinnerzabbau in handelsmöglichen Außmaßen auch in Frankreich (u. a. am Cap de l'Etain), in Spanien (Galizien) und in Etrurien (Cento Camerelle bei Campiglia Marittima).

In der Bibel wird Zinn im 4. Buch Mose erstmals erwähnt (Numeri 31,22).

2.4 Griechen und Römer

In den Epen Homers sowie bei Hesiod tauchen Zinneinlagen als Schmuckornament an Streitwagen und Wehrschilden des Agamemnon sowie des Herakles auf; für Achilles werden zinnerne (wohl »verzinnte«) Beinschienen beschrieben. Durch Plautus wird Zinn erstmals als Geschirr für Speisen erwähnt. Sebrauchsmetall für Geschirr war es bei den Griechen wohl nicht bekannt. Das Zinn, das die Griechen für den Bronzeguss benutzten, stammte nach Herodot von den Kassiteriden, deren geographische Lage diesem aber unbekannt war. Diese Inseln werden auch von Strabon erwähnt und beschrieben, der sie weit nördlich von Spanien lokalisiert, in der Nähe Britanniens.

Der römische Schriftsteller Plinius nannte Zinn in seiner Naturgeschichte *plumbum album* ("weißes Blei"); Blei hingegen war *plumbum nigrum* ("schwarzes Blei"). Er beschreibt daneben auch das Verzinnen von Kupfermünzen und berichtet von zinnernen Spiegeln und Ampullen und beschreibt, dass Bleiwasserrohre mit Zinnlegierung verlötet wurden.^[19] Die hohe Nachfrage nach dem in der Alchemie dem Jupiter zugeordneten Zinn^[21] wird sogar als ein Grund für die römische Besetzung Britanniens angeführt. In der südwestlichen Region Cornwall wurde von 2100 v. Chr. bis 1998 Zinnerz gefördert, in der Antike ein wichtiger Zinnlieferant des Mittelmeerraums und bis

ins späte 19. Jahrhundert der größte der Welt. Im Lateinischen heißt Zinn *stannum*, daher rührt auch das chemische Symbol (Sn).

2.5 Mittelalter

Während der Völkerwanderung erlahmte der bergmännische Abbau von Zinnerzen völlig. Nur wenige Kultgegenstände wurden noch gefertigt. Im Konzil von Reims (813) wird neben Gold und Silber ausdrücklich nur Zinn für die Herstellung solcher Gegenstände gestattet. Die Gräberfunde von Capetiennes bestätigen dies insofern, als es zur Zeit der ersten Kreuzzüge üblich war, Priester mit Zinnkelchen und Bischöfe wie auch Äbte mit Zinnkrummstäben beizusetzen.

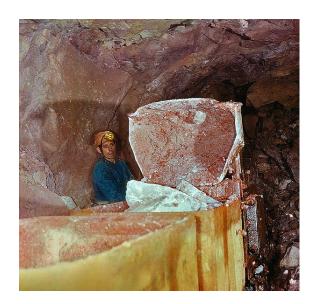
Der Brauch, kleine Bildnisse aus Zinnlegierung, sogenannte Pilgerzeichen, auf der Brust zu tragen, stammt vermutlich ebenfalls aus der Zeit der Kreuzzüge. Je nach Region waren dies in Mittel- und Südfrankreich St. Denis bzw. St Nicolas, in England der Heilige Thomas von Canterbury. Die von den palästinischen Pilgerorten heimgebrachten religiösen Münzen und Ampullen, kleinen Glöckchen und Pfeifen waren aus Zinn. Sie mussten nach anerkanntem Vollzug der Pilgerfahrt zur Abwendung eventuellen Missbrauchs in Flüsse und Seen geworfen werden. [22] Ab 1100 begann die Bevölkerung nach und nach an das bisher aus Ton und Holz bestehende Essgeschirr durch das stabilere Zinn zu ersetzen. Um 1200 begann in den größeren Städten die handwerkliche Verarbeitung des Zinns in Zinngießereien.

Lange nachdem Bronze durch Eisen verdrängt worden war (Eisenzeit), erlangte Zinn Mitte des 19. Jahrhunderts durch die industrielle Herstellung von Weißblech von Neuem große Bedeutung.

3 Herstellung und Vorkommen

Primäre Zinnvorkommen umfassen Greisen-, hydrothermale Gang- und seltener auch Skarn- und Vulkanischexhalative-Lagerstätten (VHMS). Da das wirtschaftlich bedeutendste Zinnmineral Kassiterit SnO₂, auch Zinnstein genannt, ein sehr stabiles Schwermineral ist, kommt ein großer Teil der Zinnproduktion auch aus sekundären Seifenlagerstätten. In einigen primären Lagerstätten besitzt auch das Sulfidmineral Stannit Cu₂FeSnS₄ Bedeutung für die Zinnproduktion. Auf primären Zinnlagerstätten kommt das Element oft mit Arsen, Wolfram, Bismut, Silber, Zink, Kupfer und Lithium vergesellschaftet vor.

Zur Gewinnung von Zinn wird das Erz zuerst zerkleinert und dann durch verschiedene Verfahren (Aufschlämmen, elektrische/magnetische Scheidung) angereichert. Nach der Reduktion mit Kohlenstoff wird das Zinn knapp über seine Schmelztemperatur erhitzt, so dass es ohne höher schmelzende Verunreinigungen abfließen kann. Heute gewinnt man einen Großteil durch Recycling und hier



Zinnerzgewinnung in Altenberg 1976



Oktaederförmige Kassiterit-Kristalle, ca. 30 mm Kantenlänge aus Sichuan, China

durch Elektrolyse.

In der kontinentalen Erdkruste ist es mit einem Anteil von etwa 2,3 ppm vorhanden. [23]

Die aktuellen Reserven für Zinn werden mit 5,6 Millionen Tonnen angegeben, bei einer Jahresproduktion von 263.000 Tonnen im Jahr 2011. Zu über 80 % kommt die Produktion derzeit aus Seifenlagerstätten (Sekundärlagerstätten) an Flüssen sowie im Küstenbereich, vornehmlich aus einer Region beginnend in Zentralchina über Thailand bis nach Indonesien. Die größten Zinnvorkommen der Erde wurden 1876 im Kinta Valley entdeckt. Dort wurden bis heute etwa 2 Millionen Tonnen geschürft. Das Material in den Schwemmlandlagerstätten hat einen Metallanteil von etwa 5 %. Erst nach verschiedenen Schritten zur Konzentrierung auf etwa 75 % wird ein Schmelzprozess eingesetzt.

In Deutschland sind größere Ressourcen im Erzgebirge vorhanden, wo das Metall vom 13. Jahrhundert an bis 1990 gewonnen wurde. Beispiele sind die Greisenlagerstätte Altenberg und die Skarnlagerstätte Pöhla. Durch verschiedene Firmen findet derzeit auch Exploration auf

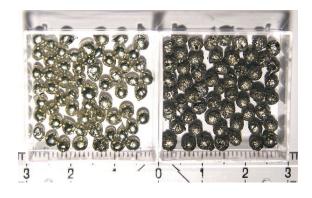
Zinn im Erzgebirge statt. Im August 2012 veröffentlichte erste Untersuchungsergebnisse für die Orte Geyer und Gottesberg, einen Ortsteil von Muldenhammer, lassen Vorkommen in Höhe von rund 160.000 Tonnen Zinn für beide Orte insgesamt vermuten. Diese Zahlen bestätigen prinzipiell auch Angaben, wie sie nach zu DDR-Zeiten vorgenommenen Prospektionen geschätzt wurden. Nach Aussage der Deutschen Rohstoff AG handelt es sich um das weltweit größte noch unerschlossene Zinnvorkommen. Da einerseits der Erzgehalt mit 0,27 Prozent für Gottesberg und 0,37 Prozent für Geyer verhältnismäßig gering ist, andererseits das Erz verhältnismäßig schwer aus dem Gestein zu lösen ist, ist offen, ob sich der Abbau wirtschaftlich lohnen würde. Sollte es dazu kommen, würden als Nebenprodukt auch Zink, Kupfer und Indium anfallen.[26]

Die bedeutendste Fördernation für Zinn ist China, gefolgt von Indonesien und Peru. In Europa ist Portugal der größte Produzent, wo es als Beiprodukt der VHMS Lagerstätte Neves Corvo gefördert wird.

Kassiterit wurde von der US-Amerikanischen Börsenaufsicht SEC als so genanntes "conflict mineral" eingestuft, [27] dessen Verwendung für Unternehmen gegenüber der SEC berichtspflichtig ist. Als Grund hierfür werden die Produktionsorte im Osten des Kongo angeführt, die von Rebellen kontrolliert werden und so im Verdacht stehen, bewaffnete Konflikte mitzufinanzieren. [28]

Siehe auch: Liste der Länder mit der größten Zinnproduktion

4 Eigenschaften



(links) β - und (rechts) α -Zinn gegenübergestellt

Zinn kann drei Modifikationen mit verschiedener Kristallstruktur und Dichte annehmen:

 α-Zinn (kubisches Diamantgitter, 5,75 g/cm³) ist unterhalb von 13,2 °C stabil und besitzt einen Bandabstand von EG = 0,1 eV. Damit wird es je nach Interpretation als Halbmetall oder Halbleiter eingeordnet. Seine Farbe ist grau. 4 8 VERWENDUNG

β-Zinn (verzerrt oktaedrisch, 7,31 g/cm³) bis 162
 °C, Oberfläche silberweiß.

 γ-Zinn (rhombisches Gitter, 6,54 g/cm³) oberhalb von 162 °C oder unter hohem Druck.

Daneben kann noch eine zweidimensionale Modifikation namens Stanen (ähnlich der Kohlenstoffmodifikation Graphen) synthetisiert werden.

Natürliches Zinn besteht aus zehn verschiedenen stabilen Isotopen; das ist die größte Anzahl unter allen Elementen. Außerdem sind noch 28 radioaktive Isotope bekannt.

Die Rekristallisation von β -Zinn zu α -Zinn bei niedrigen Temperaturen äußert sich als die so genannte Zinnpest.

Beim Verbiegen des relativ weichen Zinns, beispielsweise von Zinnstangen, tritt ein charakteristisches Geräusch, das *Zinngeschrei* (auch Zinnschrei), auf. Es entsteht durch die Reibung der β -Kristallite aneinander. Das Geräusch tritt jedoch nur bei reinem Zinn auf. Bereits niedrig legiertes Zinn zeigt diese Eigenschaft nicht, z. B. verhindern geringe Beimengungen von Blei oder auch Antimon das Zinngeschrei. Das β -Zinn hat einen abgeflachten Tetraeder als Raumzellenstruktur, aus dem sich zusätzlich zwei Verbindungen ausbilden.

Durch die Oxidschicht, mit der Zinn sich überzieht, ist es sehr beständig. Von konzentrierten Säuren und Basen wird es allerdings unter Entwicklung von Wasserstoffgas zersetzt. Jedoch ist Zinn(IV)-oxid ähnlich inert wie Titan(IV)-oxid. Zinn wird von unedleren Metallen (z. B. Zink) reduziert, dabei scheidet sich elementares Zinn schwammig oder am Zink haftend ab.

5 Isotope

Zinn besitzt insgesamt 10 natürlich vorkommende Isotope. Es sind dies ¹¹²Sn, ¹¹⁴Sn, ¹¹⁵Sn, ¹¹⁶Sn, ¹¹⁷Sn, ¹¹⁸Sn, ¹¹⁹Sn, ¹²⁰Sn, ¹²²Sn und ¹²⁴Sn. ¹²⁰Sn ist dabei mit 32,4 % Anteil an natürlichem Zinn das häufigste Isotop. Von den instabilen Isotopen ist ¹²⁶Sn mit einer Halbwertszeit von 230.000 Jahren das langlebigste. ^[30] Alle anderen Isotope haben eine Halbwertzeit von nur maximal 129 Tagen, jedoch existiert bei ¹²¹Sn ein Kernisomer mit 44 Jahren Halbwertzeit. ^[30] Als Tracer werden am häufigsten die Isotope ¹¹³Sn, ¹²¹Sn, ¹²³Sn und ¹²⁵Sn verwendet. Zinn hat als einziges Element drei stabile Isotope mit ungerader Massenzahl und mit zehn stabilen Isotopen die meisten stabilen Isotope von allen Elementen überhaupt.

→ Liste der Zinn-Isotope

6 Nachweis

Als qualitative Nachweisreaktion für Zinnsalze wird die Leuchtprobe durchgeführt: Die Lösung wird mit

ca. 20%iger Salzsäure und Zinkpulver versetzt, wobei *naszierender Wasserstoff* frei wird. Der naszierende, atomare Wasserstoff reduziert einen Teil des Zinns bis zum Stannan SnH₄. In diese Lösung wird ein Reagenzglas eingetaucht, das mit kaltem Wasser und Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist; das Kaliumpermanganat dient hier nur als Kontrastmittel. Dieses Reagenzglas wird im Dunkeln in die nichtleuchtende Bunsenbrennerflamme gehalten. Bei Anwesenheit von Zinn entsteht sofort eine typisch blaue Fluoreszenz, hervorgerufen durch SnH₄. [1][31]

Zur quantitativen Bestimmung von Zinn eignet sich die Polarographie. In 1 M Schwefelsäure ergibt Zinn(II) eine Stufe bei -0,46 V (gegen Kalomelelektrode, Reduktion zum Element). Stannat(II) lässt sich in 1 M Natronlauge zum Stannat(IV) oxidieren (-0,73 V) oder zum Element reduzieren (-1,22 V).[32] Im Ultraspurenbereich bieten sich die Graphitrohr- und Hydridtechnik der Atomspektroskopie an. Bei der Graphitrohr-AAS werden Nachweisgrenzen von 0,2 µg/l erreicht. In der Hydridtechnik werden die Zinnverbindungen der Probelösung mittels Natriumborhydrid als gasförmiges Stannan in die Quarzküvette überführt. Dort zerfällt das Stannan bei ca. 1000 °C in die Elemente, wobei der atomare Zinndampf spezifisch die Sn-Linien einer Zinn-Hohlkathodenlampe absorbiert. Hier sind 0,5 µg/l als Nachweisgrenze angegeben worden.[33]

Weitere qualitative Nachweisreagenzien sind Biacetyldioxim, Kakothelin, Morin und 4-Methylbenzol-1,2-dithiol. Zinn kann auch mikroanalytisch über die Bildung von Goldpurpur nachgewiesen werden. [34]

7 Biologische Wirkung

Metallisches Zinn ist auch in größeren Mengen an sich ungiftig. Die Giftwirkung einfacher Zinnverbindungen und Salze ist gering. Einige organische Zinnverbindungen dagegen sind hochtoxisch. Die Trialkyl-Zinnverbindungen (insbesondere TBT, engl. "Tributyltin", Tributylzinn) und Triphenylzinn wurden mehrere Jahrzehnte in Anstrichfarben für Schiffe verwendet, um die sich an den Schiffsrümpfen festsetzenden Mikroorganismen und Muscheln abzutöten. Dadurch kam es in der Umgebung von großen Hafenstädten zu hohen Konzentrationen an TBT im Meerwasser, die die Population diverser Meereslebewesen bis heute beeinträchtigen. Die toxische Wirkung beruht auf der Denaturierung einiger Proteine durch die Wechselwirkung mit dem Schwefel aus Aminosäuren wie beispielsweise Cystein.

8 Verwendung

8.1 Traditionelle Verwendung und traditionelle Berufe



Barren aus legiertem Feinzinn (97,5 % Sn)



Kleiner Schmelzofen



Produktion von Zinnkrügen, Bayrischform-Kandl

Seit Jahrhunderten wird reines Zinnblech großflächig zur Herstellung von Orgelpfeifen im Sichtbereich verwendet. Diese behalten ihre silbrige Farbe über viele Jahrzehnte. Das weiche Metall wird aber in der Regel in einer Legierung mit Blei, dem so genannten *Orgelmetall* ver-



Eröffnung der Zinngießerwerkstatt Hermann Harrer im Volkskunde- und Freilichtmuseum Roscheider Hof



Reenactment Zinnputzer im Freilichtmuseum Roscheider Hof

wendet und hat für die Klangentfaltung sehr gute vibrationsdämpfende Eigenschaften. Zu tiefe Temperaturen sind wegen der Umwandlung in α -Zinn schädlich für Orgelpfeifen, siehe Zinnpest. Viele Haushaltsgegenstände, Geschirre, Tuben, Dosen und auch Zinnfiguren wurden früher ganz aus Zinn gefertigt, rundweg der einfacheren Verarbeitungstechnologie der Zeit entsprechend. Mittlerweile jedoch wurde das relativ kostbare Material meist durch preiswertere Alternativen ersetzt. Ziergegenstände und Modeschmuck werden weiterhin aus Zinnlegierungen, Hartzinn bzw. Britanniametall hergestellt.

Seit dem Mittelalter war der Zinngießer ein spezieller Handwerksberuf, der sich bis heute, allerdings in ganz geringem Umfang, erhalten hat. Er ist heute rechtlich in der Berufsbezeichnung Metall- und Glockengießer/-in aufgegangen. Aufgabe des Zinnputzers war die Reinigung von vor allem oxidierten, aus Zinn gefertigten Gegenständen mit einem Kaltwasserauszug des Ackerschachtelhalms, welcher volkstümlich deshalb auch Zinnkraut genannt wurde. Es war ein eher wenig angesehenes Wandergewerbe und wurde in den Häusern bürgerlicher oder großbäuerlicher Haushalte ausgeübt.

6 9 VERBINDUNGEN

8.2 Heutige Verwendung

Der Jahresweltverbrauch an Zinn liegt bei etwa 300.000 t. Davon werden etwa 35 % für Lote, etwa 30 % für Weißblech und etwa 30 % für Chemikalien und Pigmente eingesetzt. Durch die Umstellung der Zinn-Blei-Lote auf bleifreie Lote mit Zinnanteilen > 95 % wird der jährliche Bedarf um etwa 10 % wachsen. Die Weltmarktpreise steigen in den letzten Jahren kontinuierlich. So wurden an der LME (London Metal Exchange) 2003 noch etwa 5000 US-Dollar pro Tonne bezahlt, im Mai 2008 jedoch bereits mehr als 24.000 US-Dollar pro Tonne. [35] Die zehn größten Zinnverbraucher (2003) weltweit sind nach China auf Platz 1 die Länder USA, Japan, Deutschland, übriges Europa, Korea, übriges Asien, Taiwan, Großbritannien und Frankreich.

Die weltweite Finanzkrise ab 2007 sowie ein schwaches Wirtschaftswachstum in den Schwellen- und Entwicklungsländern setzte den Preis unter Druck. Im August 2015 sank der Preis je Tonne kurzfristig auf unter 14.000 US-Dollar. Im Oktober 2015 hatte der Preis sich wieder leicht auf rund 16.000 US-Dollar erholt. Durch den starken US-Dollar kommt der günstige Preis nur teilweise in vielen Verbraucherländern an. [36] Die weltweite Produktion lag 2011 bei rund 253.000 Tonnen von denen alleine 110.000 Tonnen in China gefördert worden sind, weitere 51.000 Tonnen stammten aus Indonesien. Aufgrund des relativ niedrigen Erlöses durch den Export von Zinn, verglichen mit Erdöl oder Erdgas beispielsweise, spielt es in den Produktionsländern keine besondere wirtschaftliche Rolle.

Als Legierungsbestandteil wird Zinn vielfältig verwendet, mit Kupfer zu Bronze oder anderen Werkstoffen legiert. Nordisches Gold, die Legierung der goldfarbigen Euromünzen, beinhaltet unter anderem 1 % Zinn.

Als Bestandteil von Metall-Legierungen mit niedrigem Schmelzpunkt ist es unersetzlich. Weichlot (sogenanntes Lötzinn) zur Verbindung elektronischer Bauteile (beispielsweise auf Leiterplatten) wird mit Blei (eine typische Mischung ist etwa 63 % Sn und 37 % Pb) und anderen Metallen in geringerem Anteil legiert. Die Mischung schmilzt bei etwa 183 °C. Seit Juli 2006 darf jedoch kein bleihaltiges Lötzinn in elektronischen Geräten mehr verwendet werden (siehe RoHS), man setzt nun bleifreie Zinnlegierungen mit Kupfer und Silber ein, z. B. Sn95.5Ag3.8Cu0.7 (Schmelztemperatur ca. 220 °C).

Da man aber diesen Legierungen nicht traut (Zinnpest und "Tin whiskers"), ist bei der Fertigung elektronischer Baugruppen für Medizintechnik, Sicherheitstechnik, Messgeräte, Luft- u. Raumfahrt sowie für militärische/polizeiliche Verwendung der Einsatz bleifreien Lotes nicht zulässig.

Hochreine Zinn-Einkristalle eignen sich auch zur Herstellung von elektronischen Bauteilen.

In der Floatglasherstellung schwimmt die zähflüssige Glasmasse bis zur Erstarrung auf einer spiegelglatten flüs-

sigen Zinnschmelze.

Zinnverbindungen werden dem Kunststoff PVC als Stabilisatoren beigemischt. Tributylzinn dient als sog. Antifouling-Zusatz in Anstrichstoffen für Schiffe und verhindert den Bewuchs der Schiffskörper, es ist mittlerweile jedoch umstritten und weitgehend verboten.

In Form einer transparenten Zinnoxid-Indiumoxid-Verbindung ist es elektrischer Leiter in Anzeigegeräten wie LC-Displays. Das reine, weiße, nicht sehr harte Zinndioxid besitzt eine hohe Lichtbrechung und wird im optischen Bereich und als mildes Poliermittel eingesetzt. In der Zahnheilkunde wird Zinn auch als Bestandteil von Amalgamen zur Zahnfüllung eingesetzt. Die sehr toxischen organischen Zinnverbindungen finden als Fungizide oder Desinfektionsmittel Verwendung.

Zinn wird anstelle von Blei auch zum Bleigießen verwendet. *Stannum metallicum* ("metallisches Zinn") findet auch bei der Herstellung von homöopathischen Arzneimitteln sowie als Bandwurmgegenmittel Verwendung.

Unter der Bezeichnung Argentin wurde Zinnpulver früher zur Herstellung von unechtem Silberpapier und unechter Silberfolie verwendet.

Weißblech ist verzinntes Eisenblech, es wird beispielsweise für Konservendosen oder Backformen verwendet. *Tin*, das englische Wort für Zinn, ist gleichzeitig ein englisches Wort für Dose bzw. Konservenbüchse.

Zu dünner Folie gewalzt nennt man es auch Stanniol, das beispielsweise für Lametta Verwendung findet. Jedoch ist Zinn im 20. Jahrhundert durch das viel preiswertere Aluminium verdrängt worden. Bei manchen Farbtuben und Weinflaschenverschlüssen findet Zinn ebenfalls Verwendung.

Zinn wird in der EUV-Lithografie zur Herstellung von integrierten Schaltkreisen ("Chips") – als notwendiger Bestandteil bei der Erzeugung von EUV-Strahlung durch Zinn-Plasma – eingesetzt.^[37]

9 Verbindungen

Zinnverbindungen kommen in den Oxidationsstufen +II und +IV vor. Zinn(IV)-Verbindungen sind stabiler, da Zinn ein Element der IV. Hauptgruppe ist und zudem der Effekt des inerten Elektronenpaares noch nicht so stark ausgeprägt ist wie bei den schwereren Elementen dieser Gruppe, z. B. dem Blei. Zinn(II)-Verbindungen lassen sich deshalb leicht in Zinn(IV)-Verbindungen umsetzen. Viele Zinnverbindungen sind anorganischer Natur, es ist aber auch eine Reihe von zinnorganischen Verbindungen (Zinnorganylen) bekannt.

9.1 Oxide und Hydroxide

• Zinn(II)-oxid SnO

- Zinn(II,IV)-oxid Sn₂O₃
- Zinn(IV)-oxid SnO₂
- Zinn(II)-hydroxid Sn(OH)₂
- Zinn(IV)-hydroxid Sn(OH)₄, CAS: 12054-72-7

9.2 Halogenide

- Zinn(II)-fluorid SnF₂
- Zinn(II)-chlorid SnCl₂
- Zinn(IV)-chlorid SnCl₄
- Zinn(IV)-bromid SnBr₄
- Zinn(II)-iodid SnI₂
- Zinn(IV)-iodid SnI₄

9.3 Salze

- Zinn(II)-sulfat SnSO₄
- Zinn(IV)-sulfat Sn(SO₄)₂, CAS: 19307-28-9
- Zinn(II)-nitrat Sn(NO₃)₂
- Zinn(IV)-nitrat Sn(NO₃)₄
- Zinn(II)-oxalat Sn(COO)₂
- Zinn(II)-pyrophosphat Sn₂P₂O₇, CAS: 15578-26-4
- Zinkhydroxystannat ZnSnO₃ · 3 H₂O, CAS: 12027-96-2

9.4 Chalkogenide

- Zinn(II)-sulfid SnS
- Zinn(IV)-sulfid SnS₂
- Zinn(II)-selenid SnSe, CAS: 1315-06-0

9.5 Organische Zinnverbindungen

- → Hauptartikel: Zinnorganische Verbindungen
 - Dibutylzinnlaurat (DBTDL) $C_{32}H_{64}O_4Sn$, CAS: 11 77-58-7
 - Dibutylzinnoxid (DBTO) (H₉C₄)₂SnO
 - Dibutylzinndiacetat C₁₂H₂₄O₄Sn, CAS: 1067-33-0
 - Diphenylzinndichlorid C₁₂H₁₀Cl₂Sn, CAS: 1135-99-5

- Tributylzinnhydrid C₁₂H₂₈Sn
- Tributylzinnchlorid (TBTCL) (C₄H₉)₃SnCl
- \bullet Tributylzinnfluorid (TBTF) $C_{12}H_{27}FSn$, CAS: 1983-10-4
- Tributylzinnsulfid (TBTS) $C_{24}H_{54}SSn_2$, CAS: 4808-30-4
- Tributylzinnoxid (TBTO) C₂₄H₅₄OSn₂
- Triphenylzinnhydrid C₁₈H₁₆Sn, CAS: 892-20-6
- Triphenylzinnhydroxid C₁₈H₁₆OSn
- Triphenylzinnchlorid C₁₈H₁₅ClSn, CAS: 639-58-7
- Tetramethylzinn C₄H₁₂Sn
- Tetraethylzinn C₈H₂₀Sn
- Tetrabutylzinn C₁₆H₃₆Sn
- Tetraphenylzinn (H₅C₆)₄Sn, CAS: 595-90-4

9.6 Weitere Verbindungen

- Stannan SnH₄
- Natriumstannat Na₂SnO₃
- Kaliumstannat K₂SnO₃, CAS: 12142-33-5
- Zinndifluorborat Sn(BF₄)₂, CAS: 13814-97-6
- Zinn(II)—2-ethylhexanoat Sn(OOCCH(C₂H₅)C₄H₉)₂, CAS: 301-10-0
- Zinn(II)-oleat Sn(C₁₇H₃₄COO), CAS: 1912-84-1
- Zinntellurid SnTe

10 Siehe auch

- Indiumzinnoxid
- Zum historischen Zinnabbau im Erzgebirge siehe Plattner Kunstgraben#Der Zinnbergbau

11 Literatur

- Ludwig Mory, E. Pichelkastner, B. Höfler: Bruckmann's Zinn-Lexikon. München 1977, ISBN 3-7654-1361-5.
- Vanessa Brett: Zinn. Herder, Freiburg 1983, ISBN 3-451-19715-4.

8 13 EINZELNACHWEISE

K. A. Yener, A. Adriaens, B. Earl, H. Özbal: Analyses of Metalliferous Residues, Crucible Fragments, Experimental Smelts, and Ores from Kestel Tin Mine and the Tin Processing Site of Göltepe, Turkey. In: P. T. Craddock, J. Lang (Hrsg.): Mining and Metal Production Through The Ages. The British Museum Press, London 2003, ISBN 0-7141-2770-1, S. 181–197.

12 Weblinks

- **Commons: Zinn** Album mit Bildern, Videos und Audiodateien
- Wiktionary: Zinn Bedeutungserklärungen, Wortherkunft, Synonyme, Übersetzungen
- Wikibooks: Praktikum Anorganische Chemie/ Zinn – Lern- und Lehrmaterialien
 - archaeologie-online.de: Prähistorischer Bergbau auf Zinn und »Bronze« in Mittelasien.

13 Einzelnachweise

- [1] Harry H. Binder: *Lexikon der chemischen Elemente*. S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1999, ISBN 3-7776-0736-3.
- [2] Die Werte für die Eigenschaften (Infobox) sind, wenn nicht anders angegeben, aus www.webelements.com (Zinn) entnommen.
- [3] CIAAW, Standard Atomic Weights Revised 2013.
- [4] Ludwig Bergmann, Clemens Schaefer, Rainer Kassing: Lehrbuch der Experimentalphysik. Band 6: Festkörper. 2. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin 2005, ISBN 3-11-017485-5, S. 361.
- [5] Die Werte für die Eigenschaften (Infobox) sind, wenn nicht anders angegeben, aus www.webelements.com (Zinn) entnommen.
- [6] N. N. Greenwood, A. Earnshaw: Chemie der Elemente. 1. Auflage. VCH, Weinheim 1988, ISBN 3-527-26169-9, S. 482
- [7] David R. Lide (Hrsg.): CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90. Auflage. (Internet-Version: 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, Properties of the Elements and Inorganic Compounds, S. 4-142 – 4-147. Die Werte dort sind auf g/mol bezogen und in cgs-Einheiten angegeben. Der hier angegebene Wert ist der daraus berechnete maßeinheitslose SI-Wert.
- [8] Yiming Zhang, Julian R. G. Evans, Shoufeng Yang: Corrected Values for Boiling Points and Enthalpies of Vaporization of Elements in Handbooks. In: Journal of Chemical & Engineering Data. 56, 2011, S. 328–337, doi: 10.1021/je1011086.

[9] G. G. Graf: Tin, Tin Alloys, and Tin Compounds. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005, doi:10.1002/14356007.a27_049.

- [10] Die Werte für die Eigenschaften (Infobox) sind, wenn nicht anders angegeben, aus www.webelements.com (Zinn) entnommen.
- [11] Eintrag zu Zinn, Pulver in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, abgerufen am 6. September 2012 (JavaScript erforderlich).
- [12] Ludwig Mory: Schönes Zinn Geschichte Formen und Probleme. Bruckmann, München 1977, ISBN 3-7654-1416-6, S. 11.
- [13] Zinn bei Duden online.
- [14] Miljana Radivojević, Thilo Rehren, Ernst Pernicka, Dušan Šljivar, Michael Brauns, Dušan Borić: On the origins of extractive metallurgy: new evidence from Europe. In: Journal of Archaeological Science. Volume 37, Issue 11, November 2010, S. 2775–2787 (PDF)
- [15] Miljana Radivojević, Thilo Rehren, Julka Kuzmanović-Cvetković, Marija Jovanović, Peter Northover: *Tainted ores and the rise of tin bronzes in Eurasia, c. 6500 years ago.* In: *Antiquity*. Volume 87, Issue 338, Dezember 2013, S. 1030–1045. (PDF)
- [16] Miljana Radivojević, Thilo Rehren, Julka Kuzmanović-Cvetković, Marija Jovanović: Why are there tin bronzes in the 5th millenium Balkans? In: Selena Vitezović, Dragana Antonović (Hrsg.): Archaeotechnology: studying Technology from prehistory to the Middle Ages. Srpsko Arheološko Društvo, Belgrad 2014, S. 235–256 (Academia.edu)
- [17] Miljana Radivojević, Thilo Rehren, Julka Kuzmanović-Cvetković, Marija Jovanović, J. Peter Northover: *Tainted ores and the rise of tin bronzes in Eurasia, c. 6500 years ago.* 2015, S. 1041.
- [18] Homer: *Ilias* 18, 613.
- [19] Ludwig Mory: Schönes Zinn Geschichte Formen und Probleme. Bruckmann, München 1977, ISBN 3-7654-1416-6, S. 12.
- [20] Strabon: Geografie. 3,5,14.
- [21] Jörg Barke: Die Sprache der Chymie: am Beispiel von vier Drucken aus der Zeit zwischen 1574-1761. (= Germanistische Linguistik. 111). Tübingen 1991, S. 385.
- [22] Ludwig Mory: Schönes Zinn Geschichte Formen und Probleme. Bruckmann, München 1977, ISBN 3-7654-1416-6, S. 13.
- [23] K. H. Wedepohl: *The composition of the continental crust*. In: *Geochimica et Cosmoschimica Acta*. 59/7, 1995, S. 1217–1232; doi:10.1016/0016-7037(95)00038-2.
- [24] USGS Tin Statistics and Information Mineral Commodity Summaries 2012 (PDF-Datei; 26 kB).
- [25] Tin chapter (PDF-Datei; 2,56 MB), S. 112.

- [26] Christoph Seidler: *Probebohrung bestätigt riesiges Zinn-vorkommen*. In: *Spiegel online*. 30. August 2012, abgerufen am gleichen Tage.
- [27] SEC, Conflict Minerals Final Rule (2012), S. 34f. (PDF, 1,96 MB, engl.)
- [28] SEC Adopts Rule for Disclosing Use of Conflict Minerals (engl.), abgerufen am 3. September 2012.
- [29] USGS Tin Statistics and Information Mineral Commodity Summaries 2010 (PDF-Datei; 86 kB).
- [30] G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra: *The NU-BASE evaluation of nuclear and decay properties* (PDF-Datei; 1018 kB), in: *Nuclear Physics*. Bd. A 729, 2003, S. 3–128.
- [31] Im Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie wird als Ursache der Leuchterscheinung eine wahrscheinlich unzutreffende Reduktion zu Zinn(II)-chlorid SnCl₂ genannt.
 Jander, Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. 2006, ISBN 3-7776-1388-6, S. 499.
- [32] J. Heyrovský, J. Kůta: Grundlagen der Polarographie. Akademie-Verlag, Berlin 1965, S. 516.
- [33] K. Cammann (Hrsg.): Instrumentelle Analytische Chemie. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg/ Berlin 2001, S. 4–47.
- [34] Eintrag zu *Zinn*. In: *Römpp Online*. Georg Thieme Verlag, abgerufen am 19. März 2014.
- [35] London Metal Exchange: Tin Prices (Memento vom 14. Mai 2008 im *Internet Archive*) Abgerufen am 24. November 2015.
- [36] Zinnpreis je Tonne.
- [37] Christian Wagner, Noreen Harned: EUV lithography: Lithography gets extreme. In: Nat Photon. Band 4, Nr. 1, 2010, S. 24–26, doi:10.1038/nphoton.2009.251.

Periodensystem der Elemente Normdaten (Sachbegriff): GND: 4190888-0 | LCCN: sh85135484 | NDL: 00571788

14 Text- und Bildquellen, Autoren und Lizenzen

14.1 Text

• Zinn Quelle: https://de.wikipedia.org/wiki/Zinn?oldid=160598532 Autoren: Brion VIBBER, Wst, Kurt Jansson, Ben-Zin, Thomasium, Kku, Aka, Extrawurst, Mikue, Suisui, Stuffi, Head, El, Exil, GNosis, Gandalf~dewiki, Katharina, Firebat, WolfgangRieger, Crux, Jmsanta, ApeBot, Fedi, Andrsvoss, Hokanomono, Schusch, Aglarech, Baldhur, Ilja, Romanm, Paddy, Zwobot, HaeB, Rjh, Stern, Karl-Henner, Jpp, Wiegels, APPER, Rdb, Naddy, Erdal Ronahi, Sinn, Peter 200, Minos, Harry 20, Dnaber, Prissantenbär, Dantis, Hystrix, Hardenacke, , Bertonymus, Martin-vogel, Ot, WilhelmRosendahl, Aloiswuest, Thiesi, Solid State, MAK, TheK, Aineias, Backwahn, AHZ, Nobikles, Cepheiden, Fleminra, Xvlun, Lunus, DasBee, PAB, Kam Solusar, 1-1111, Onkelkoeln, Schuppi, Ngajoh, Kallewirsch, BWBot, Botteler, SKopp, Tinux, Ixitixel, BLueFiSH.as, Transcendor, Heinte, Annos, Diba, Luke Skywodka, He3nry, Wikibach, Jergen, FlaBot, Saperaud, Ulfbastel, Bleichi, AkaBot, Dan-yell, XRay, Boemmels, Hunding, AchimP, Leyo, Blaue Orchidee, Itti, Firefox13, Orjen, Density, Wahldresdner, JuTa, Tomihahndorf, Eschbaumer, Cruccone, Roxanna, Flamenkador, WikiPimpi, 0r14nd0, Uwe W., Jka, ArminKow, Ra'ike, HH58, Chobot, Dufo, SehLax, Drahreg01, DB1BMN, Suirenn, Sven-steffen arndt, Ulm, Dachris, Gardini, RobotQuistnix, Bota47, YurikBot, Patrick.flechtner, Andy king50, Bärski, Wela49, Hardy42, Kreusch, WAH, MelancholieBot, Augiasstallputzer, Eskimbot, KaHi, Kaisersoft, Fullhouse, Archaeometallurg, NEUROtiker, PortalBot, GPinarello, Jü, Tango8, CHK, Shadak, Feldkurat Katz, Saippuakauppias, Logograph, UvM, Thornard, HJJHolm, HardDisk, Uellue, Geist, der stets verneint, Wdwd, Mika2001, Carol.Christiansen, Church of emacs, Graphikus, Furfur, Roland.chem, Roo1812, Spuk968, Thijs!bot, Dr.cueppers, Reiner Stoppok, GiordanoBruno, Escarbot, Horst Gräbner, Gustav von Aschenbach, Superzerocool, Siebzehnwolkenfrei, Tobi B., Sbaitz, PaulT, Gohnarch, YourEyesOnly, Sebbot, MaxBE, Frankee 67, Orci, Twiss, HelgeRieder, Kreuvf, Kuebi, Alchemist-hp, Primus von Quack, Xqt, Giftmischer, Don Magnifico, Ulamm, Cvfps, Bashir001, SashatoBot, Complex, VolkovBot, TheWolf, XV HTV 1352, RudolfSimon, Michileo, TXiKiBoT, Aibot, Rei-bot, Regi51, .eXotech, Gereon K., Hannes Röst, Idioma-bot, Dubbidub, CeGe, Trinidad, Synthebot, JWBE, Zelda F. Scott, Krawi, YonaBot, SieBot, Wasserseele, Der. Traeumer, S. lukas, Kibert, Wer8olf, Rosebud23, Engie, Tiroinmundam, Lutheraner, Avoided, Gary Dee, Umherirrender, Pittimann, Maxus96, Se4598, DragonBot, HexaChord, Matthias M., Ute Erb, Geomartin, Dansker, Cookie58, Roan Shryne, Fish-guts, Tesseraktierer, SilvonenBot, Sevofluran, Sprachpfleger, Badlydrawnboy22, LinkFA-Bot, Schnederpelz, Peter in s, CarsracBot, Janny bunny, Numbo3-bot, Hadibe, PM3, Luckas-bot, Bwbuz, GrouchoBot, Cgoe, Xqbot, ArthurBot, Schonrath, Howwi, Tom D. okay, Horst Emscher, Geierkrächz, Acky69, CactusBot, RibotBOT, Bert.Kilanowski, LucienBOT, Kopiersperre, Jivee Blau, HRoestBot, Rameshngbot, MorbZ-Bot, AmphBot, Jashuah, Timk70, TobeBot, Antonsusi, Mabschaaf, Murma174, HsBerlin01, JamesP, Giftpflanze-II, ChemoBot, Hahnenkleer, EmausBot, Sokonbud, Vorrauslöscher, Kilon22, 100 Pro, PieRat, Rabax63, RonMeier, Ctebert, WikitanvirBot, Randolph33, ChuispastonBot, Taugenutz, Monsieurbecker, Mjbmrbot, Movses-bot, EberBot, MerlIwBot, Frze, Snaevar-bot, Boshomi, Jmv, Datu Dong, Rmcharb, Partynia, Charlotte Heinenberg, BrankoJ, JakeG313, Lektor w, Molekularbiologe, Altsprachenfreund, .js, Iwesb, Emeldir, WikiWurm2014, HeicoH, Centenier, FNDE, Senechthon, Plüschhai und Anonyme: 208

14.2 Bilder

- Datei:Cassiterite.jpg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/69/Cassiterite.jpg Lizenz: GFDL 1.2 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendelejew.de)
- Datei:Commons-logo.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/4a/Commons-logo.svg Lizenz: Public domain Autoren: This version created by Pumbaa, using a proper partial circle and SVG geometry features. (Former versions used to be slightly warped.)
 Ursprünglicher Schöpfer: SVG version was created by User:Grunt and cleaned up by 3247, based on the earlier PNG version, created by Paidab
- Datei:Disambig-dark.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/ea/Disambig-dark.svg Lizenz: CC-BY-SA-3.0
 Autoren: Original Commons upload as Logo Begriffsklärung.png by Baumst on 2005-02-15 Ursprünglicher Schöpfer: Stephan Baum
- Datei:Flag_of_Australia.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Flag_of_Australia.svg Lizenz: Public domain Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Ian Fieggen
- Datei:Flag_of_Bolivia.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/4/48/Flag_of_Bolivia.svg Lizenz: Public domain Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: SKopp
- Datei:Flag_of_Brazil.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/05/Flag_of_Brazil.svg Lizenz: Public domain Autoren: SVG implementation of law n. 5700/1971. Similar file available at Portal of the Brazilian Government (accessed in November 4, 2011) Ursprünglicher Schöpfer: Governo do Brasil
- Datei:Flag_of_Indonesia.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/9f/Flag_of_Indonesia.svg Lizenz: Public domain Autoren: Law: s:id:Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 24 Tahun 2009 (http://badanbahasa.kemdiknas.go.id/lamanbahasa/sites/default/files/UU_2009_24.pdf) Ursprünglicher Schöpfer: Drawn by User:SKopp, rewritten by User:Gabbe
- Datei:Flag_of_Malaysia.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/66/Flag_of_Malaysia.svg Lizenz: Public domain Autoren: Create based on the Malaysian Government Website (archive version)
 Ursprünglicher Schöpfer: SKopp, Zscout370 and Ranking Update
- Datei:Flag_of_Peru.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cf/Flag_of_Peru.svg Lizenz: Public domain Autoren: Peru Ursprünglicher Schöpfer: David Benbennick
- Datei:Flag_of_Portugal.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Flag_of_Portugal.svg Lizenz: Public domain Autoren: http://jorgesampaio.arquivo.presidencia.pt/pt/republica/simbolos/bandeiras/index.html#imgs Ursprünglicher Schöpfer: Columbano Bordalo Pinheiro (1910; generic design); Vítor Luís Rodrigues; António Martins-Tuválkin (2004; this specific vector set: see sources)
- Datei:Flag_of_Russia.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f3/Flag_of_Russia.svg Lizenz: Public domain Autoren: Государственный флаг Российской Федерации. Цвета флага: (Blue Pantone 286 C, Red Pantone 485 C) взяты из [1][2][3][4] Ursprünglicher Schöpfer: Zscout370

14.3 Inhaltslizenz 11

Datei:Flag_of_Thailand.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/a/a9/Flag_of_Thailand.svg Lizenz: Public domain Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Zscout370

- Datei:Flag_of_Vietnam.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/21/Flag_of_Vietnam.svg Lizenz: Public domain Autoren: http://vbqppl.moj.gov.vn/law/vi/1951_to_1960/1955/195511/195511300001 http://vbqppl.moj.gov.vn/vbpq/Lists/Vn% 20bn%20php%20lut/View_Detail.aspx?ItemID=820 Ursprünglicher Schöpfer: Lutu Ly ve lai theo nguồn trên
- Datei:Flag_of_the_Democratic_Republic_of_the_Congo.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/6f/Flag_of_the_Democratic_Republic_of_the_Congo.svg Lizenz: Public domain Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Nightstallion
- Datei:Flag_of_the_People'{}s_Republic_of_China.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Flag_of_the_People%27s_Republic_of_China.svg Lizenz: Public domain Autoren: Eigenes Werk, http://www.protocol.gov.hk/flags/eng/n_flag/design. html Ursprünglicher Schöpfer: Drawn by User:SKopp, redrawn by User:Denelson83 and User:Zscout370
- Datei:Fotothek_df_n-11_0000078.jpg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/3/35/Fotothek_df_n-11_0000078.jpg Lizenz: CC BY-SA 3.0 de Autoren: Deutsche Fotothek Ursprünglicher Schöpfer: Eugen Nosko
- Datei:Mory_Krüge.jpg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/22/Mory_Kr%C3%BCge.jpg Lizenz: CC BY-SA 4.0 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Orjen
- Datei:Rhof-zinngiesser.ogg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cf/Rhof-zinngiesser.ogg Lizenz: CC BY-SA 3.0
 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: HelgeRieder
- Datei:Sn-Alpha-Beta.jpg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2b/Sn-Alpha-Beta.jpg Lizenz: CC BY-SA 3.0 de
 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Alchemist-hp (talk) (www.pse-mendelejew.de)
- Datei:Wikibooks-logo.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/fa/Wikibooks-logo.svg Lizenz: CC BY-SA 3.0 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: User:Bastique, User:Ramac et al.
- Datei:Wiktfavicon_en.svg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c3/Wiktfavicon_en.svg Lizenz: CC BY-SA 3.0
 Autoren: ? Ursprünglicher Schöpfer: ?
- Datei:Zinn_Mory_Barren.jpg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/6/64/Zinn_Mory_Barren.jpg Lizenz: CC BY-SA 4.0 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Orjen
- Datei:Zinnofen_flüssig.jpg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c7/Zinnofen_fl%C3%BCssig.jpg Lizenz: CC BY-SA 4.0 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Orjen
- Datei:Zinnputzer2010.ogg Quelle: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/cd/Zinnputzer2010.ogg Lizenz: CC BY-SA 3.0 Autoren: Eigenes Werk Ursprünglicher Schöpfer: Helge Rieder

14.3 Inhaltslizenz

• Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0