

wenn auch der Fehler nicht so gross ist wie bei Aprikosen und Pfirsichen. Der Säuregehalt unterliegt grossen Schwankungen (etwa 0,5 bis 1,2 Proc.), ist aber durchweg viel niedriger als bei den meisten Beerenobstsorten. Die vorstehenden Angaben gelten auch für die verschiedenen Zwetschensorten.

**Birnen:** Die römische Schmalzbirne gehört zu den frühen Sorten. Daher ist der Zuckergehalt ein sehr niedriger. Die grosse Mehrzahl der Sorten hat 9 bis 11 Proc., ausnahmsweise steigt der Gehalt bis 14 Proc. Der Säuregehalt der Birnen ist allgemein gering. In vielen Sorten sinkt er bis 0,15 Proc., bisweilen auch noch tiefer. Dem grossen Durchschnitt entspricht ein Säuregehalt von 0,3 Proc., ein solcher über 0,4 Proc. ist selbst bei nur baumreifen Früchten selten. Rohrzucker kommt in den meisten Birnensorten vor, doch in erheblich geringerer Menge als in den Äpfeln. Früchte ohne Rohrzucker habe ich bei ersteren ziemlich häufig gefunden.

**Äpfel:** Auch die beiden untersuchten Äpfelsorten gehören zum Sommerobst. Der durchschnittliche Zuckergehalt der Äpfel beträgt 10 bis 11 Proc., doch sind höhere Zahlen keine Seltenheit. Manche Sorten, z. B. die graue Reinette, enthalten bis 17 Proc. Rohrzucker habe ich in baumreifen Äpfeln stets nachweisen können. Die Menge desselben ist bei den einzelnen Sorten sehr verschieden, auch in hohem Grade, wie übrigens wohl bei allen Früchten, abhängig von dem Reifezustande, doch macht er meist nicht mehr als die Hälfte des Gesamtzuckers aus. Die neben Rohrzucker vorhandene Zuckerart ist überwiegend Lävulose<sup>7)</sup>. An Säure sind die Äpfel durchweg reicher als die Birnen. Selbst die säureärmsten Sorten, die sogenannten Süssäpfel, enthalten kaum unter 0,3 Proc.; ein Gehalt von 0,5 bis 1 Proc. ist am gewöhnlichsten, ausnahmsweise steigt die Säure bis über 1,4 Proc.

Die übrigen, in der Tabelle niedergelegten Zahlen geben mir zu Bemerkungen keine Veranlassung.

Über den Werth des Obstes als Nahrungsmittel behalte ich mir eine besondere Mittheilung vor.

Geisenheim, chemische Versuchsstation der Kgl. Lehranstalt für Obst- und Weinbau.

<sup>7)</sup> Nähere Angaben in meiner oben erwähnten Abhandl. über das Nachreifen.

## Das Verhalten von Coniferenhölzern zu den Halogensalz-Kupferextractionslaugen.

Von

Edmund Jensch.

Die elektrolytische Gewinnung des Kupfers nach dem Verfahren des D.R.P. 53782\*) besteht bekanntlich aus zwei völlig von einander geschiedenen Processen: der Entziehung des Kupfers aus den geschwefelten Erzen durch Behandlung mit heißer kupferchloridhaltiger Alkali- bez. Erdalkalichloridlösung unter Bildung von Kupferchlorür und der Gewinnung des Metalles aus dieser Chlorürlauge (vgl. d. Z. 1891, 160). Die Erwartungen, welche man an dieses Verfahren knüpfte, haben sich allerdings noch nicht verwirklicht, soviel Vorzüge die elektrolytische Metallgewinnung aus dem Chlorür auch zu bieten schien im Vergleich zu anderen Darstellungsweisen. Zwar ist das letzte Wort über dieses Verfahren noch nicht gesprochen, indessen ist wohl soviel klar, dass die Schwierigkeiten in der Durchführung des Verfahrens weniger auf dem elektrolytischen Gebiete liegen, als vielmehr in der noch unzweckmässigen, nur mangelhaft erprobten Apparatur des Auslaugesystems und der daher zu langsam erfolgenden Entkupferung der Erze.

Um nun die auf diesem Gebiete gesammelten Beobachtungen nicht gänzlich der Vergessenheit anheimfallen zu lassen, sollen nachfolgend einige Erfahrungen über das Verhalten der Holzgefässe zu diesen Laugen, welche der Verfasser im Betriebe zu sammeln Gelegenheit hatte, mitgetheilt werden.

Auf der Versuchsanlage in der Schwarzenberger Hütte im Erzgebirge erfolgte die Auslaugung der äusserst feingemahlenen kupferhaltigen Schwefelkiese, Kupfersteine u. s. w. (im Mittel durch Sieb No. 200 84,8 Proc., durch Sieb No. 100 96,3 Proc. Feinmehl) in vier rotirenden kegelförmigen Trommeln, von denen je zwei 0,8 cbm, die beiden andern rund 6,8 bez. 7,6 cbm Fassungsraum boten. Die mittlere und die beiden kleinen Auslaugetrommeln waren aus pitch-pine gefertigt, und da bei der Entkupferung hochgradige Chlorcalciumlösung als Trägerin des Kupferchlorids Verwendung fand, seitens des Fassfabrikanten für längere Zeit mit heißer Chlorcalciumlauge behandelt worden, um angesichts der wasserentziehenden Eigenschaft dieser Salzlösung die Gefässe in bereits betriebsfähigem Zustande anzuliefern. Abgesehen von der durch den gering bemes-

\*) S. d. Zft. 1890, 622 u. 1891, 160.

senen Inhalt nur mässigen Leistungsfähigkeit bewährten sich die beiden kleinen Trommeln sehr gut und ist eine irgendwie störende Undichtigkeit kaum bemerkt worden. Anders dagegen die dritte Trommel! Diese war von Beginn an gegen kalte und heisse Laugen durchlässig und um so empfindlicher, je hochgrädiger dieselben waren, sowie bei Temperaturen über 60°. Dieser Zustand hörte aber plötzlich auf. Die ursprüngliche Annahme, dass durch Verkrustungen des eingebrachten Erzes die lecken Stellen verstopft seien, ergab sich als nicht stichhaltig. Mit Hülfe des Pressler'schen Zuwachsbohrers wurden verschiedene Stellen der Trommel durchbohrt, um ein Bild zu gewinnen über die Ausdehnung der innenseitigen Beschädigung der Dauben, doch wurde dabei niemals eine Erzkruste angestossen. Messungen des Umfanges ergaben dann, dass derselbe sich um 112 mm, d. s. rund 2,1 Proc. vermindert hatte, und mussten somit auch die Bodendauben eine entsprechende Verkleinerung erfahren haben. Die vierte und grösste Trommel, aus einer Zwickauer Fabrik stammend, war aus 70 mm starken, gut getrockneten Stäben von polnischen Kiefernholz gefertigt und besass, wie übrigens auch No. 3, im Innern 12 vorspringende Rippen aus Fichtenholz, um bei der Rotation ein Gleiten und Schleifen des Erzes an den Wandungen zu vermeiden und eine möglichst innige Mischung von Erz mit Lauge herbeizuführen. Diese vorher nicht präparierte Trommel war bei Ankunft für Wasser vollkommen dicht, auch nach Füllung mit kalter Chlorcalciumlauge von etwa 39° B. zeigten sich, von einigen kienigen Schweissstellen abgesehen, während einer fast dreiwöchentlichen Beobachtungsdauer keine Undichtigkeiten. Sobald aber diese Lösung mit kupferhaltiger Betriebslauge von 38° und 37° B. vertauscht wurde, begannen sich einige Daubenfugen zu erweitern, so dass innerhalb 24 Stunden ungefähr 11 hl durchsickerten. Festeres Anziehen aller Schraubenreifen derart, dass der Druck sich annähernd gleichmässig über die ganze Gefässwandung vertheilte, half diesem Übelstande ab. Als aber diese Trommel nun eingehängt und mit Laugen von 90 bis 98° gefüllt wurde, fand eine allgemeine Schwindung des Holzes statt und zwar in so ausgedehnter Weise, dass der äussere Umfang des Gefässes an der kleineren Basis um 116 mm sich nach achtmaliger Füllung vermindert hatte. Ein weiteres Schwinden des Holzes wurde dann nicht wieder beobachtet, auch war nach Einschiebung einer peripherisch angeordneten, über sämmtliche Dauben gleichmässig vertheilten Reihe von Eichen-

holzkeilen unter die eisernen Reifen das Lecken verschwunden bis auf zwei kleinere unzugängliche Kimmstellen.

Nach 22 tägigem Betriebe barsten plötzlich während der Trommelung mit über 60 hl heisser Lauge 35° Bé. die drei Mitteltauben des kleineren Bodens, welche durch die unsachgemäss erfolgte Verzapfung untereinander innerhalb eines diametralen Längskanales dem Drucke der Flüssigkeitssäule an der geschwächten Stelle nachgegeben hatten. Die Besichtigung des Trommelinnern ergab nun zwar, dass die befürchtete Krustenbildung des Erzes, welche eine langsamere Lösung des Metallgehaltes zur Folge haben muss, nicht stattgefunden hatte, die Trommel sich also als idealer Rührapparat bewiesen hatte; indessen wurde die wenig erfreuliche Wahrnehmung gemacht, dass in dem zähen Kiefernholz sich überall eine 4 bis 5 mm tief gehende Verkohlung vollzogen hatte, bei den fichtenen Längsrippen hatte dieselbe sogar eine Mächtigkeit von 12 bis 16 mm erreicht. Ausserdem waren Dauben wie Rippen durch die Laugen so erweicht, dass man unschwer mit dem Daumen tiefe Eindrücke herstellen konnte. Erst nach 3 tägigem Luftzutritt fand wieder eine leidliche Erhärtung statt. Von dem Holze der zerborstenen Dauben, soweit es eine Structuränderung zeigte, d. h. also bis zu einer Tiefe von 43 mm, habe ich später 200 g (bei 100° getrocknet) mit Salzsäure ausgekocht und in der Lösung ermittelt:

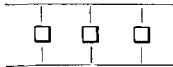
4,84 g	Ca O
0,90 -	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10,73 -	Cu O

so dass die Zerstörung der Holzfaser wohl zumeist den Kupfersalzen zur Last gelegt werden muss.

Nach beendigter Klärung wurden die chlorürreichen Laugen in Fäßbottiche abgelassen, in denen das mitgelöste Eisen u. s. w. durch Carbonate ausgeschieden wurde. Zu diesem Zwecke wurden ursprünglich ebenfalls runde Bottiche aus pitch-pine benutzt, doch erwiesen sich dieselben auch hier als unzulänglich. Die Durchlässigkeit hörte regelmässig erst auf, sobald Erkaltung der Laugen eingetreten war. Als anderer Übelstand machte sich auch die ungemein schnelle Ausscheidung von Cementkupfer in den Fugen geltend. Die Eisenreifen waren wohl vor der Anlieferung dreimal sorgsam mit bestem Kautschuklack gestrichen worden, doch hatte dieser Überzug nicht genügt, die Wechselwirkung zwischen Eisenmetall und Kupfersalz aufzuheben. So hatten sich in den Fugen eines 26 hl haltenden Bottichs unter den Reifen innerhalb eines Monats 397 g metallisches Kupfer ausgeschieden.

Alle diese pitch-pine-Gefässen wurden auseinandergenommen, neu bearbeitet und gedichtet; sobald dieselben aber mit heisser Kupferlauge gefüllt wurden, gleichgültig von welcher Concentration, so traten wieder die alten Missstände auf, die — wie nebenbei bemerkt sei — grösser waren, wenn die Laugen durch das Ausfällen des Eisens schwach alkalisch reagirten.

Nach allen diesen Erfahrungen muss also pitch-pine als ungeeignet für die Zwecke dieser Kupfergewinnung betrachtet werden, so widerstandsfähig sich dies Holz auch gegen Laugen anderer Zusammensetzung verhält. Es wurden sodann 6 weitere Bottiche von je 51 hl Inhalt, aus härtester oberbayrischer Kiefer, für Fäll- und Rührzwecke aufgestellt. Die Anfertigung dieser Gefässen von 70 mm Wandstärke war nach folgenden Gesichtspunkten erfolgt: Sämmliche Dauben waren mit Nuten versehen,



welche bei Bottich I bis IV durch eine aus hartem, wenig schwindendem Holze hergestellte Feder ausgefüllt waren, bei Bottich V und VI durch eine solche aus weichem Holze; ferner war zu den Dauben von Bottich II bis VI Splintholz mit verwendet worden, bei denen von No. I jedoch nicht. Die weichen Federn bei Bottich VI bestanden abwechselnd aus Läugs- und Querholz; die Bodendauben waren mit Falz versehen.

Als diese Gefässen mit den heissen Laugen gefüllt worden, traten bei I und II anfänglich kleine Leckstellen in einigen Nuten auf, doch wurde der Undichtigkeit bald durch Verstopfen mit Hanf und Eichenholzkeilchen erfolgreich begegnet. Bei den übrigen wurde nun der Boden wiederholt mit Firniß gestrichen und wurde eine grössere Undichtigkeit nur noch bei Bottich III beobachtet, sobald die Laugen heisser als 80° hinein gelassen wurden. Die Schwindung des Holzes bei Berührung mit heissen Laugen trat auch hier ein bis auf eine Tiefe von 18 bis 20 mm, so dass die sonst fest an einander gepressten Daubenkanten dann 3 bis 5 mm von einander klappten. Sobald die Laugen auf 30 bis 35° abkühlten, trat wieder der normale Zustand ein.

Da bei der Bestellung dieser Gefässen übersehen war, vergleichsweise ein solches ohne Nute und Feder anfertigen zu lassen, so konnte ein klares Bild über den Werth oder Unwerth dieser Einrichtung nicht erhalten werden. Wenn nun auch die Beobachtungszeit nicht genügte, um über die Haltbarkeit des Splint- und Kernholzes, der

Federn aus weichem und hartem Holz Aufschlüsse zu erzielen, so haben diese Versuche doch unzweifelhaft ergeben, dass bei chlorürischen und chloridischen Laugen — den grossen Preisunterschied dieser Holzarten gar nicht in Rücksicht gezogen! — doch die langsam gewachsene Kiefer dem pitch-pine gegenüber den Vorzug verdient. — In diesen Bottichen befanden sich Rührwerke aus Fichtenholz, doch war dasselbe nur von geringer Widerstandsfähigkeit.

### Zur Untersuchung zinksilicathaltiger Zinkblenden.

Von

Edmund Jensch.

Die Prüfung der Zinkblenden auf ihren Gehalt an Metall kann bekanntlich nicht insgemein in übereinstimmender Weise ausgeführt werden, da die Erze verschiedenen Ursprungs sich auch oftmals gegen dieselben Lösungsmittel ungleichartig zu verhalten und dann Anlass zu grösseren Analysenunterschieden zu geben pflegen, falls die Lösung des Erzes nicht genau in derselben Weise von Käufer und Verkäufer vorgenommen wurde, trotz der sonstigen Übereinstimmung im Untersuchungsverfahren. Nun bezweckt aber die Analyse erst in zweiter Linie die Übereinstimmung der beiderseitigen Analysenbefunde, in erster Reihe dagegen die Ermittelung des der Werthschätzung des Erzes zu Grunde zu legenden Gesamtgehaltes an Metall, sofern nicht eine besondere Verbindungsform desselben als unwesentlicher oder schädlicher Nebenbestandtheil bei der Werthberechnung dem Kaufvertrage gemäss besondere Berücksichtigung finden soll. Bei den schätzenswerthen Bestrebungen, auch auf dem Gebiete der Zinkerzanalyse ein einheitliches Verfahren einzuführen und die so ausserordentliche Mannigfaltigkeit der bislang üblichen Bestimmungsmethoden im Interesse des ländlichen Zweckes stark einzuschränken, wird es sich indessen auch empfehlen, den geologischen Ursprung des Erzes, seine physikalische Beschaffenheit und den etwaigen Gehalt an anderen zinkischen Verbindungen in Betracht zu ziehen, um auf dieser Grundlage eine Verständigung über den einzuschlagenden Untersuchungsgang zu erzielen. Um die Anbahnung einheitlicher Methoden auf diesem Gebiete zu fördern, möchte ich auf eine „Zinkblende“ hinweisen, die als Mischerz der analytischen Bestimmung des Gesammt-