

Eisengießerei im Kalk, um dort eine Kalisalpeterfabrik zu errichten, und zur Gründung der Firma Vorster und Grüneberg am 1. November 1858. Am 12. Februar 1859 wurde der Betrieb der Salpeterfabrik eröffnet. Im ersten Jahre wurden 5554 Ztr. Salpeter dargestellt und die Fabrik schon in den nächsten Jahren so ausgedehnt, daß im Jahre 1864 die Produktion von Kalisalpeter auf 48 139 Ztr. steigen konnte. In Kalk wurden im Jahre 1861 die Versuche zur Verarbeitung der von der Königl. Bergbehörde in Staßfurt gesandten Proben von Abraumsalzen gemacht, welche dazu führten, daß in demselben Jahre noch in Staßfurt eine Fabrik errichtet wurde, um dort die neuen Kaliumsalze nach den in Kalk gemachten Erfahrungen und dort erfundenen Methoden auf Chlorkalium zu verarbeiten. Aus dem in Staßfurt gewonnenen Chlorkalium fabrizierte die Firma in Kalk zuerst analog dem Leblanc-schen Soda-Verfahren Pottasche. Diese neue Fabrikation begründete den Ruf der Firma und brachte ihr auf der Weltausstellung in Paris 1867 die höchste Auszeichnung. Ein weiteres Gebiet erschloß die Firma durch Einführung von Kalidüngesalzen, für welche in der damaligen Zeit (1864) noch wenig Verständnis vorhanden war; es bedurfte zahlreicher Vorträge und Veröffentlichungen, um in den landwirtschaftlichen Kreisen die Erkenntnis von der Wichtigkeit dieser neuen Düngemittel zu verbreiten. Eine anschauliche farbige Düngetafel von Dr. H. Grüneberg fand große Anerkennung. Es schloß sich bald die Darstellung anderer künstlicher Düngemittel, besonders von Superphosphaten an, sowie der Erwerb von Phosphoritgruben an der Lahn und die Herstellung von schwefelsaurem Ammonium aus Gaswasser. In der Folge wurden Ammonianlagen in Köln, Dortmund, Leipzig, Hamburg, St. Petersburg, Moskau und Gösnitz errichtet und das Verfahren durch Konstruktion von kontinuierlich arbeitenden Ammoniakdestillationsapparaten (Patent Dr. H. Grüneberg) verbessert, welche auch anderwärts weite Verbreitung fanden. In diesen Anfangsjahren waren zweifellos Erfolge zu verzeichnen, jedoch trat auch manche Enttäuschung ein. Trotzdem gelang es der Firma, das Unternehmen vorwärts zu bringen und besonders die Fabrik in Kalk auszudehnen. Im Jahre 1876 verlor die Firma durch Ableben des kaufmännischen Mitbegründer Julius Vorster senior, dessen kaufmännischer Begabung und Tatkraft die Firma zum großen Teile ihre Entwicklung verdankt. Schon vorher waren seine Söhne Julius Vorster jun., welcher sich dem kaufmännischen Teile widmete, und Fritz Vorster, der 1875 die technische Leitung der Kalker Fabrik übernahm, in die Firma eingetreten.

In den folgenden Jahren wurde die Fabrikation von Schwefelsäure und Salpetersäure in Kalk eingeführt und die Staßfurter Chemische Fabrik 1871 als selbständige Gesellschaft abgetrennt. Es erwarb die Firma jedoch im Jahre 1880 und 1882 in Leopoldshall bei Staßfurt wieder Chlorkaliumfabriken, welchen Oskar Kästner lange Jahre mit Erfolg vorstand. Seit 1885 wurde die Düngerfabrik in Kalk unter der Firma C. Scheibler & Co. fortgeführt und erweitert; auch schloß Carl Scheibler aus Krefeld in demselben Jahre die ersten Verträge mit Stahlwerken zur Verarbeitung der Thomasschlacke

und dehnte diesen Zweig in kurzer Zeit erheblich aus.

Im Jahre 1892 wurde die Firma Vorster & Grüneberg als eine der ersten in die Form einer Gesellschaft mit beschränkter Haftung unter dem Namen Chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., umgewandelt, wobei die Herren Julius Vorster, Fritz Vorster und Richard Grüneberg Geschäftsführer wurden. Dr. H. Grüneberg trat von der Leitung zurück, blieb aber Gesellschafter. Die Organisation der Firma war derart, daß Julius Vorster den kaufmännischen Teil des Geschäfts leitete, Fritz Vorster die technische Oberleitung der Fabriken in Kalk, Leopoldshall und der Superphosphatfabriken behielt, und Richard Grüneberg, der zweite Sohn von Dr. H. Grüneberg, Betriebsführer in Kalk wurde und die Leitung der Ammoniakfabriken übernahm.

Die Fabrik in Kalk erfuhr in den 90er Jahren fortwährende Erweiterungen, besonders wurde die Schwefelsäure und die Superphosphatfabrik ausgedehnt und begonnen, elektrische Kraftübertragung anzuwenden, um den Kohlenverbrauch und die Erzeugung von Kraft ökonomisch zu gestalten.

Am 7./7. 1894 starb Kommerzienrat Dr. Hermann Grüneberg, welcher sich in den letzten Jahren mehr von den Geschäften der Firma zurückgezogen und öffentlichen Interessen zugewandt hatte.

Ende der 90er Jahre entstand für einen der bisherigen Hauptartikel, die Pottasche, eine gefährliche Konkurrenz durch die elektrolytische Spaltung von Chloralkalien, so daß der Pottaschebetrieb in wenigen Jahren aufgegeben werden mußte; als Ersatz wurde die Herstellung von Ammoniaksoda aufgenommen.

Im Jahre 1902 wurde die Kommanditgesellschaft C. Scheibler & Co. wieder mit der Chemischen Fabrik Kalk vereinigt, so daß heute die sämtlichen Betriebe unter der Firma Chemische Fabrik Kalk, G. m. b. H., geführt werden. Die Firma ist noch an vielen anderen Unternehmungen beteiligt, wie an der Kohlendestillationsanlage Ammonium in Weitmar in Westfalen, der Chemischen Fabrik Euskirchen, sowie einer großen Anzahl von Thomas-schlackenmühlen.

Auch für die Zukunft hat die Firma schon neue Projekte vorbereitet und hofft, das Unternehmen der Tradition der Gründer entsprechend weiterzuentwickeln.

## Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Seide von *Bombyx mori*.

Von G. GIANOLI.

(Eingeg. d. 13.5. 1908.)

Die Studienkommission für Seide in Mailand veranlaßte den Verf., Untersuchungen über die morphologischen Abweichungen der verschiedenen

Seiden anzustellen, nachdem früher schon in genügender Weise die Charakterisierung von Seiden der verschiedenen Provenienzen hinsichtlich ihrer textilen Anwendung stattgefunden hatte.

Die Versuche erstreckten sich auf Seiden von chinesischen Kokons gekreuzter Rassen, von gelben toskanischen Kokons, solcher von Saloniki, Adriano, griechischer, kaukasischer, turkestanischer und persischer Abkunft. Dieselben blieben nicht auf physikalische Ermittlungen beschränkt, vielmehr wurde eine große Anzahl chemischer Bestimmungen ausgeführt, um die Menge des Fibroins, des Sericins, Quantitäten von Fettsubstanzen usw. festzustellen, sowie den Schmelzpunkt der letzteren, ferner das Aschenverhältnis, alkalische Beschaffenheit usw.

Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich indessen die beim Färben beobachteten Abweichungen nicht erklären, wenn man die Seiden verschiedener Herkunft den in Frage kommenden Prozessen unterwirft.

Wiewohl allgemein zugegeben wird, daß keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung des Fibroins bestehen, hat man in der Praxis doch beobachtet, daß Seiden verschiedener Provenienz die Einwirkung alkalischer oder saurer Bäder mehr oder weniger gut ertragen, manchmal im Zusammenhang mit dem Jahrgange oder der Art der Kultur, und daß schließlich die Menge der fixierten Beizen nicht immer die gleiche ist.

Unterschiede in der hydrolytischen Wirkung von Säuren und Alkalien dürften wohl mit der Zerfaserung der Kokonseide in Verbindung zu bringen sein, welche eine Infiltration von Sericin in den Fibroinkern bedingen kann, so wie Prof. Qua j a c behauptet, daß die Seiden, welche besonders leicht zur Knöpfchen- oder Perlenbildung (perlage) neigen, einen viel größeren Gewichtsverlust unter dem Einfluß von alkalischen oder sauren Bädern aufweisen.

Die Reagenzien, welche die Faser bei den Färbevorgängen verändern können, sind die Alkalien und die Säuren.

Um die Wirkung der Säuren zu studieren, kam eine 5%ige Schwefelsäure, in zwanzigfacher Menge zu dem Gewicht der Seide, zur Verwendung, also etwa 50mal konzentrierter, als sie beim Avivieren üblich ist.

Die Einwirkung der Säure dauerte 24 Stunden bei einer Temperatur von 27°. Danach wurde die Seide zunächst mit kaltem, dann mit heißem Wasser bis zur völligen Entfernung der Säure gewaschen.

Die ganze Operation wurde zum zweiten Male vorgenommen in der Besorgnis, daß die bei der ersten Behandlung gewonnenen Resultate durch Lösung kleiner, vom Entbasten her auf der Faser befindlicher Anteile von Alkali, in dem sauren Bade ungenau sein könnten. Solche Alkalireste sind selbst nach gründlichem Waschen auf der Faser möglich.

Die gewonnenen Resultate gestatteten es indessen nicht, die Seiden nach ihrer Widerstandsfähigkeit zu klassifizieren.

Folgende Zahlen wurden erhalten:

Herkunft:	Gewichtsverlust der entbasteten Seide:	
	Nach der ersten sauren Behandlung	Nach der zweiten sauren Behandlung
<b>I t a l i e n :</b>		
Bergamo . . . . .	1,08	1,11
Lombardia . . . . .	1,15	—
Toscana . . . . .	0,80	0,93
Piemonte . . . . .	0,82	—
Cremona . . . . .	0,94	1,02
Romagna . . . . .	0,73	—
Brianza . . . . .	0,92	0,79
Calabria . . . . .	1,06	—
Brescia . . . . .	1,03	0,81
Veneto . . . . .	0,83	—
Friuli . . . . .	0,78	1,10
Messina . . . . .	0,90	—
U n g a r n . . . . .	0,90	0,89
<b>F r a n k r e i c h :</b>		
Cévennes . . . . .	0,85	—
<b>L e v a n t e u n d K l e i n - a s i e n :</b>		
Brussa . . . . .	0,45	0,96
Syrien . . . . .	0,92	0,75
<b>A s i e n u n d C h i n a :</b>		
Minchew . . . . .	0,77	0,79
Cantonfilatur . . . . .	0,77	—
Schantung . . . . .	0,80	0,80
Tsatlee . . . . .	0,96	—
Chinafilatur . . . . .	0,88	0,94
<b>J a p a n :</b>		
Japanfilatur . . . . .	0,57	—
Japan Kakedah . . . . .	0,97	0,88
Bengale . . . . .	0,95	—
<b>W i l d e S e i d e n :</b>		
Tussah . . . . .	0,90	0,56
Theopha Mandarina . . .	0,61	0,60
Die Versuche bezüglich der Einwirkung alkalischer Bäder wurden mit einer Lösung von Kalilauge, welche 1,2069 g KOH pro Liter enthielt und zwar im Verhältnis des zwanzigfachen Gewichts der Faser, ausgeführt. Die Dauer der Einwirkung und die Temperatur waren wieder dieselben wie bei der ersten Versuchsreihe.		
Da die entbasteten Seiden stets noch einen bestimmten Anteil von Fettsäuren enthalten, die aus der zum Entbasten benutzten Seife infolge von Dissoziation entstehen, so ergab die erste Behandlung mit Alkalien einen viel größeren Gewichtsverlust als die zweite, die Verschiedenheiten zwischen den einzelnen Seiden sind jedoch nicht von Belang.		
<b>Gewichtsverlust der entbasteten Seide</b>		
Abstammung	Nach der ersten alkalischen Behandlung	Nach der zweiten alkalischen Behandlung
<b>I t a l i e n :</b>		
Bergamo . . . . .	1,70	0,26
Lombardia . . . . .	1,43	0,32
Toscana . . . . .	1,43	0,45
Piemonte . . . . .	1,51	0,29
Cremona . . . . .	1,81	0,39

Abstammung	Gewichtsverlust der entbasteten Seide	
	Nach der ersten alkalischen Behandlung	Nach der zweiten alkalischen Behandlung
<b>Italien:</b>		
Romagna . . . . .	1,57	0,39
Brianza . . . . .	1,28	0,33
Calabria . . . . .	1,32	0,44
Brescia . . . . .	1,14	0,24
Veneto . . . . .	1,45	0,47
Friuli . . . . .	1,17	0,59
Messina . . . . .	1,22	0,59
Ungarn . . . . .	1,38	0,34
<b>Frankreich:</b>		
Cévennes . . . . .	1,33	0,44
<b>Levante und Kleinasien:</b>		
Brussa . . . . .	1,32	0,38
Syrien . . . . .	1,47	0,15
<b>Asien u. China:</b>		
Minschew . . . . .	1,22	0,59
Cantonfilatur . . . . .	1,12	0,24
Schantung . . . . .	1,37	0,38
Tsatlee . . . . .	1,77	0,60
Chinafilatur . . . . .	1,71	0,33
<b>Japan:</b>		
Japanfilatur . . . . .	1,07	0,50
Japan Kakedah . . . . .	1,06	0,46
Bengale . . . . .	1,32	0,51
<b>Wild Seiden:</b>		
Tussah . . . . .	0,86	0,69
Theophila Mandarina	1,04	0,51

Nach den vorstehend wiedergegebenen Resultaten lassen sich weitgehende Unterschiede zwischen den untersuchten Seidenmustern nicht feststellen, so daß es etwa möglich wäre, dieselben nach ihrer Widerstandsfähigkeit gegen ein alkalisches Bad, nach vorausgegangener Entbastung zu gruppieren.

In dem Bestreben, die Abweichungen aufzuklären, welche hinsichtlich der Resultate ein und desselben Musters vorkommen, schien es erforderlich, eine Serie von Bestimmungen an ein und derselben Seide auszuführen.

Die oben bereits angeführten Zahlen zeigen, daß die eingeschlagene Methode genügend exakt ist, und daß die Widerstandsfähigkeit oder der Gewichtsverlust in den sauren und in den alkalischen Bädern sich bei allen Seiden von *Bombyx mori* ungefähr gleichbleibt, wie dies auch andererseits für das Verhältnis von Stickstoff, von Aschenbestandteilen, schließlich auch für die Basizität und Dichte gilt.

#### Behandlung mit 5%iger Schwefelsäure in der Kälte während 24 Stunden.

Gewichtsverluste	
I . . . . .	1,82%
II . . . . .	1,60
III . . . . .	1,52
IV . . . . .	1,52
V . . . . .	1,54
Im Mittel	1,60

Behandlung mit KOH 1,207 pro 1000 Wasser in der Kälte während 24 Stunden.	
	Gewichtsverluste
I . . . . .	0,44%
II . . . . .	0,52
III . . . . .	0,30
IV . . . . .	0,41
V . . . . .	0,40
Im Mittel	0,41

Im Gegensatz dazu konnten sehr beträchtliche Unterschiede hinsichtlich der Aufnahme metallischer Beizen festgestellt werden. Nach Vornahme einer Reihe von Versuchen mit Salzen des Eisens, des Aluminiums und des Chroms wurde dem Zinnchlorid der Vorzug gegeben, weil es konstantere Zahlen liefert, in die Faser besser eindringt, auch weil sich das Bad in Berührung mit Seide nicht trübt und die Aufnahme in konz. Lösung vor sich geht.

Die Resultate, welche auf der nachfolgenden Tabelle verzeichnet sind, beziehen sich auf entbastete Seiden, welche drei Bäder von Chlorzinn von 28° Bé. im Laufe einer Stunde passierten. Jeder Passage folgten drei Bäder von 5° Bé. starker Sodalösung bei 40° von derselben Zeitdauer.

Abstammung	$\text{SnO}_2$ auf 100 Teile Fibroin
Italien:	
Bergamo . . . . .	19,70
Lombardia . . . . .	22,70
Toscana . . . . .	22,16
Piemonte . . . . .	19,62
Cremona . . . . .	20,33
Romagna . . . . .	17,90
Brianza . . . . .	21,64
Calabria . . . . .	19,39
Brescia . . . . .	19,61
Veneto . . . . .	20,36
Friuli . . . . .	19,42
Messina . . . . .	20,17
Ungarn . . . . .	18,63
Frankreich:	
Cévennes . . . . .	21,84
Levante und Kleinasien:	
Brussa . . . . .	20,24
Syrien . . . . .	17,78

Asien und China:	
Minchew . . . . .	17,79
Cantonfilatur . . . . .	16,70
Chantung . . . . .	17,95
Tsatlee . . . . .	17,75
Chinafilatur . . . . .	18,94

Japan:	
Japanfilatur . . . . .	19,38
Japan Kakedah . . . . .	21,22
Bengale . . . . .	14,83
Wild Seiden:	
Tussah . . . . .	23,80
Theophila Mandarina	17,74

Die vorstehenden Zahlen zeigen, daß die Bengale und Cantonseide die kleinste Affinität für Zinn-

oxyhydrat aufweisen, welche, obwohl sie in der Farbe abweichen, doch von Kokons ähnlicher Rassen herstammen<sup>1)</sup>.

Die Abweichungen in dem Verhältnis des fixierten Zinnoxyhydrats bleiben auch dann konstant, wenn das alkalische Bad kalt angewandt wird, noch eher als bei 40°, auch wenn man nach dem Verfahren von Neuhauß Natriumphosphat oder Silicat an Stelle von Carbonat für die Bindung der Zinnbeize anwendet.

Diese in größerem oder kleinerem Maße stattfindende Aufnahme von Beizen durch die Faser kann für die abweichende Stärke der Kokonfäden nicht bestehen bleiben, denn die in Frage kommenden Fäden von Bengal- und Cantonseide sind sehr fein und besitzen Titer von 1,70—1,80 Deniers. Dies ist beträchtlich weniger wie bei den europäischen und japanischen Rassen mit 3,5 Deniers. Dieselben dürften wohl infolge ihrer größeren Oberfläche eine viel erheblichere Aufnahme von Beizen ermöglichen.

Aber auch unter den Bengalseiden gibt es solche, welche diese Eigentümlichkeiten nicht zeigen, auch verschwinden die Abweichungen bei den Seiden verschiedener Herkunft, sobald man sie mit Zinnbeize im Rohzustande behandelt und nicht nach der Degummierung. Außerdem weisen diejenigen Seiden, welche mit der Neigung, sich zu zerfasern, begabt sind, keine Abweichungen in der Affinität für Chlorzinn auf.

#### Beschwerung auf Rohseide.

Qualität der Seide:	Asche pro 100 Fibroin
Gelbe italienische . . . . .	25,83
Japan . . . . .	25,47
Minschew . . . . .	25,90
Canton. . . . .	24,99
Bengale . . . . .	25,79
Grège, weiß, von persischen Kokons, die sich leicht zerfasert . . . . .	24,16
Andere Grègesorte, von persischen Kokons, die sich leicht zerfasert . . . . .	24,97

#### Beschwerung der entbasteten Seide.

Qualität der Seide:	Asche pro 100 Fibroin
Gelbe italienische . . . . .	22,15
Japan . . . . .	20,11
Minchew . . . . .	19,10
Canton. . . . .	18,66
Bengale . . . . .	19,25
Grège, weiß, von persischen Kokons, sich leicht zerfasernd . . . . .	20,58
Andere Grègesorte, von persischen Kokons, sich leicht zerfasernd . . . . .	20,93

Das Verhalten der Canton- und Bengalseiden, im Verhältnis zu den europäischen und japanischen Seiden, könnte zu der Vermutung führen, daß das Quantum von Kalk, welches auf der Faser in Gestalt von Kalkseife gegenwärtig ist, die Erklärung für die geringere Aufnahme von Zinnbeize erleichtern dürfte. Um Veranlassung zu Fehlern in dieser Beziehung zu vermeiden, hatte der Verf. jedoch Sorge getragen, daß alle Seiden vor der Erschwerung ein Bad mit verd. Salzsäure passierten.

1) Die Angaben bilden das Mittel aus zwei Bestimmungen.

Um nichtsdestoweniger die Rolle des Kalks bei der Fixation zu studieren, wurden Rohseiden in einer kochenden Lösung von Kaliumacetat, von 20% Stärke, eine Stunde lang behandelt. Nach dem Waschen und Trocknen war das Verhältnis des Zinnoxyds das folgende:

Muster mit Calciumacetat behandelt 28,41% SnO<sub>2</sub>  
Muster unbehandelt . . . . . 23,51% SnO<sub>2</sub>

Der Versuch zeigt also, daß die Behandlung mit Salzen des Calciums unter den gegebenen Bedingungen die Aufnahme der Beize befördert. Diese Tatsache dürfte vielleicht für den Färber beim Beizen von Canton- und Bengalseiden von Interesse sein.

Für die nächste Seidenzüchtungskampagne hat der Verf. eine Studie in Aussicht gestellt, welcher es obliegen soll, festzustellen, ob die Art der Ernährung der Seidenraupen irgendwelchen Einfluß auf die Affinität der Seiden zu Metallbeizen ausübt. (Revue Générale des Matières colorantes 12, 103, April 1908.)

Massot.

## Eisenfreies natürliches Zirkonoxyd.

Von E. WEDEKIND-Tübingen.

(Eingeg. d. 12./8. 1908.)

Die natürliche Zirkonerde<sup>1)</sup> kommt bekanntlich in Brasilien in drei Varietäten vor: unansehnliche Geröllsteine, derbe Bruchsteine und glaskopfartige, krystallinische Gebilde. Letztere weisen den höchsten Gehalt an Zirkonoxyd auf; derselbe beträgt 93—95%. Die Verunreinigungen bestehen aus Titansäure, Kiesel säure, Eisenoxyd und etwas Zirkonsilikat, wie z. B. aus folgender Analyse zu ersehen ist:

Angewandte Menge krystallisierten Minerals: 0,8222 g.

Gefunden: 0,7739 g ZrO <sub>2</sub> , entsprechend	94,12%
0,0081 g TiO <sub>2</sub> , "	0,98%
0,0264 g Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , "	3,22%
0,0035 g SiO <sub>2</sub> , "	0,43%
0,0163 g ZrSiO <sub>4</sub> , "	1,98%
0,8282 g entsprechend	100,73%
Glühverlust	0,8%

Andere Proben der krystallinischen Varietät ergaben bei der Analyse 3,13, 3,41 bzw. 4% Eisenoxyd.

Da nun die Zirkonglasköpfe durchweg schwarz gefärbt sind, so lag der Gedanke nahe, daß diese Färbung durch feinverteiltes Eisen — eventuell in kolloidaler Form — bewirkt wird. Die nähere Untersuchung hat gezeigt, daß das nicht der Fall ist. Schon bei der Beobachtung durch die Lupe zeigt sich, daß zwischen den einzelnen schwärzlichen Fasern eine bräunlichgelbe, pulverige Masse eingelagert ist; zertrümmert man einen Zirkon-

1) Vgl. Hussak, Zeitschr. f. Krystallographie 37, 557 und Reitinger, Tschermaks Mineralog. und petrograph. Mitteilungen 18, 334, sowie E. Wedekind, Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, 1906, II. Teil, 1, Hälfte, S. 107, und Chemiker-Zeitung 1907, Nr. 52.