

Die Angabe der Empfindlichkeit in „Grad DIN“ verbürgt

1. richtige Belichtung bei Benutzung von zuverlässigen Belichtungsmeßgeräten;

2. Nichtvorhandensein eines störenden Entwicklungs- schleiers, da dieser — falls er nicht besonders angegeben wird — selbst bei „optimaler Entwicklung“ nicht höher als 0,40 ist;

3. Einhaltung der angegebenen Empfindlichkeit innerhalb der festgesetzten Toleranz bis zum Ablaufe der auf der Packung angegebenen Garantiezeit oder der handelsüblichen Laufzeit.

#### Literatur.

1. J. Scheiner, Ztschr. Instrumentenkunde 14, 201 [1894].
2. E. Goldberg, Ztschr. wiss. Photogr., Photophysik u. Photochem. 31, 81 [1932]. R. Luther, ebenda 31, 83 [1932]. W. Dziosek, ebenda 31, 96 [1932]. M. Blitz u. E. Heisenberg, Veröff. Agfa, Bd. III, S. 75 (Hirzel, Leipzig 1933).
3. R. Davis u. K. S. Gibson, Filters for the Reproduction of Sunlight and Daylight and the Determination of Colour Temperature. Miscellaneous Publication des Bureau of Standards Nr. 141, S. 138 (U. S. Government Printing Office, Washington 1931).
4. H. Göthel u. W. Seifert, Photogr. Industrie 30, 1275 [1932].
5. Normblatt DIN 4512 mit ausführlicher Erläuterung, zu beziehen zum Preise von 1,— RM. vom Beuth-Verlag, Berlin SW 19, Dresdener Str. 97. [A. 9.]

## Untersuchungen an Brom.

Von Dr.-Ing. J. D'Ans und Dr. P. Höfer, Berlin.

Kali-Forschungs-Anstalt Berlin.

(Eingeg. 5. Dezember 1933.)

### I. Bestimmungen im System Brom—Wasser.

Da die Angaben der Literatur über das System Brom—Wasser sich in einigen Punkten widersprechen, erschien eine Nachprüfung wünschenswert.

Das Bromhydrat soll nach *Roozeboom*<sup>1)</sup> die Zusammensetzung  $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  haben, nach *Kubierschky*<sup>2)</sup>  $\text{Br}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ; unsere Versuche haben letztere Angabe bestätigt.

Sorgfältig gereinigtes Brom wurde mit einem Überschuss an Wasser, das etwas  $\text{K}_2\text{SO}_4$  enthielt, abgekühlt und durch Impfen mit Hydrat zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden abgesaugt und Proben in gewogenen Mengen einer konzentrierten KJ-Lösung gelöst und ausgewogen, in einem aliquoten Teil wurde das ausgeschiedene Jod titriert. Andere

größere, direkt gewogene Proben wurden abgedampft und der  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Rückstand bestimmt; dieser zeigt die Menge an Mutterlauge an. Die Ausrechnung der Analysenergebnisse ergab:

53,5, 50,9 Br. Ber.: 10  $\text{H}_2\text{O}$  47,01.  
8  $\text{H}_2\text{O}$  52,58.

Beim Absaugen der Kristalle muß wegen des hohen Br-Dampfdruckes darauf geachtet werden, daß kein Brom aus dem Bromhydrat abgesaugt wird.

Eine Kontrolle des Umwandlungspunktes Bromhydrat → flüssiges Brom + Lösung ergab, daß die von *Roozeboom* angegebene Temperatur + 6,2° zu hoch liegt. Unsere thermometrischen Bestimmungen ergaben nach Anbringung der üblichen Korrekturen einen Umwandlungspunkt von + 5,84°.

Im Vakuum destilliertes Brom wurde erst mit einer KBr-Lösung von Spuren Chlor befreit, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und aus reinstem Wasser zweimal als Bromhydrat umkristallisiert. Der Umwandlungspunkt wurde mit 350 g Bromhydrat in einer 250 cm<sup>3</sup> Isolierflasche mittels eines in 0,1° geteilten und von uns nachgefeilten Thermometers bestimmt. (Die Thermometerkugel muß sich mitten in der Isolierflasche im Bromhydrat befinden, da das Brom, das sich am Boden der Flasche sammelt, merklich wärmer ist; diese Erscheinung machen wir für die von *Roozeboom* gefundene höhere Temperatur verantwortlich.) Die Temperatur blieb 22 Stunden konstant.

| Temp.<br>° C | g Br in 100 g $\text{H}_2\text{O}$ |      |                           | Siedepunkt               |
|--------------|------------------------------------|------|---------------------------|--------------------------|
|              | Rooz.                              | Kub. | Winkl.Boer. <sup>3)</sup> |                          |
| (- 0,58)     | (4,30)                             |      |                           | Br fl. + Eis + L + D     |
| 0            | 4,22                               | 4,22 | 4,15                      |                          |
| 3            | (4,0)                              | 3,95 |                           | { Br fl. + L + D         |
| 4,9          | (3,9)                              | 3,73 |                           | + Bromhydrat             |
| 5,84         | <b>3,86</b>                        |      |                           | Br fl. + L + D           |
| 7,2          |                                    | 3,62 |                           |                          |
| 10           | (3,73)                             | 3,44 | 3,75                      |                          |
| 10,8         |                                    |      | 3,74                      |                          |
| 20           | (3,53)                             |      | 3,53                      |                          |
| 30           | (3,43)                             |      | 3,4                       |                          |
| 40           | (3,45)                             |      | 3,45                      |                          |
| 50           | (3,53)                             |      | 3,53                      |                          |
| 54,3         | (3,58)                             |      | 3,55                      |                          |
| 60           | (2,83)                             |      | (2,83)                    | L + D                    |
| 70           | (1,93)                             |      | (1,93)                    |                          |
| 80           | (1,13)                             |      | 1,13                      |                          |
| 90           | (0,5)                              |      | 0,5                       |                          |
| 100          | (0,14)                             |      |                           |                          |
| - 0,3        | (2,27)                             | 2,22 |                           | Bromhydrat + Eis + L + D |
| 0            | (2,3)                              | 2,37 |                           | Bromhydrat + L + D       |
| + 0,2        | (2,35)                             |      | 2,36                      |                          |
| 3,0          | (3,18)                             | 3,06 | 2,30                      |                          |
| 5,0          | (3,67)                             |      |                           |                          |
| 5,1          |                                    |      | 3,81                      |                          |
| 6,0          |                                    | 3,42 |                           |                          |
| - 0,4        | (3,25)                             | 3,13 |                           | Eis + L + D              |

In der ersten Kolumne unter g Br in 100 g  $\text{H}_2\text{O}$  sind die neuen Werte und die aus der Kurve graphisch interpolierten, diese eingeklammert, verzeichnet; Werte metastabiler Systeme sind kursiv gedruckt. fl. = flüssig, L = Lösung, D = Dampf.

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 75 [1884]; 4, 65 [1885].

<sup>2)</sup> Ullmann, Enzyklop. d. techn. Chem. II. Aufl. 2, 668 [1928].

<sup>3)</sup> Boericke, Ztschr. Elektrochem. 11, 57 [1905].

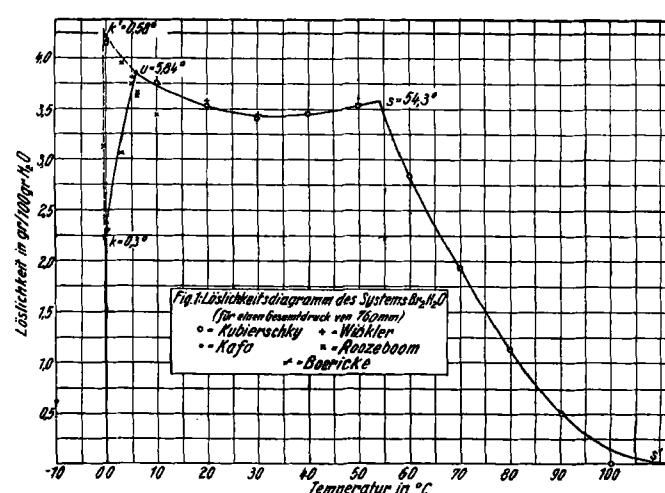


Abb. 1.

Verlängert man die von *Roozeboom* bestimmte Löslichkeitskurve des Bromhydrats bis zum Schnitt mit der von *Winkler*<sup>4)</sup> und von *Kubierschky*<sup>5)</sup> ermittelten Löslichkeitskurve für das flüssige Brom, so käme man zu einem Umwandlungspunkt von + 7,2°.

<sup>4)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 55, 344 [1906]; Chem.-Ztg. 23, 687 [1899]. <sup>5)</sup> l. c.

Da die Löslichkeitsbestimmungen von *Winkler* und von *Kubierschky* mit den Bestimmungen *Roozebooms* nahe am Umwandlungspunkt nicht in Einklang zu bringen sind, wurde zunächst die Löslichkeit des Broms nahe beim Umwandlungspunkt bestimmt.

Der gefundene Wert 3,86 g Br<sub>2</sub> in 100 g H<sub>2</sub>O bei 5,86° stimmt befriedigend mit der Löslichkeitskurve überein, die man auf Grund der Werte von *Winkler* und *Kubierschky* erhält (graphisch interpoliert 3,85 g).

Eine weitere Löslichkeitsbestimmung bei 0° ergab 4,22 g Br<sub>2</sub> in 100 g H<sub>2</sub>O, also genau die von *Roozeboom* ermittelte Zahl, die etwas größer ist als die, die sich aus den von *Winkler* und von *Kubierschky* mitgeteilten Zahlen ableiten läßt.

Aus dieser Löslichkeitskurve und der bekannten Eiskurve läßt sich der kryohydratische Punkt Eis + flüssiges Brom zu -0,58° extrapolieren; er ist metastabil gegen den kryohydratischen Punkt Eis + Bromhydrat, der bei -0,3° liegt.

Den Siedepunkt des Systems Brom-Wasser kann man aus den vorhandenen Angaben der Dampfdrucke in diesem System genügend zuverlässig zu 54,3° extrapolieren (s. Abb. 2, Siedepunkt des trocknen Broms 58,84°).

Eine Übersicht über das ganze System Br<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O bis zu Lösungen mit einem Dampfdruck von 760 mm gibt Abb. 1. Die zahlenmäßigen Unterlagen sind aus der Tabelle 1 zu entnehmen.

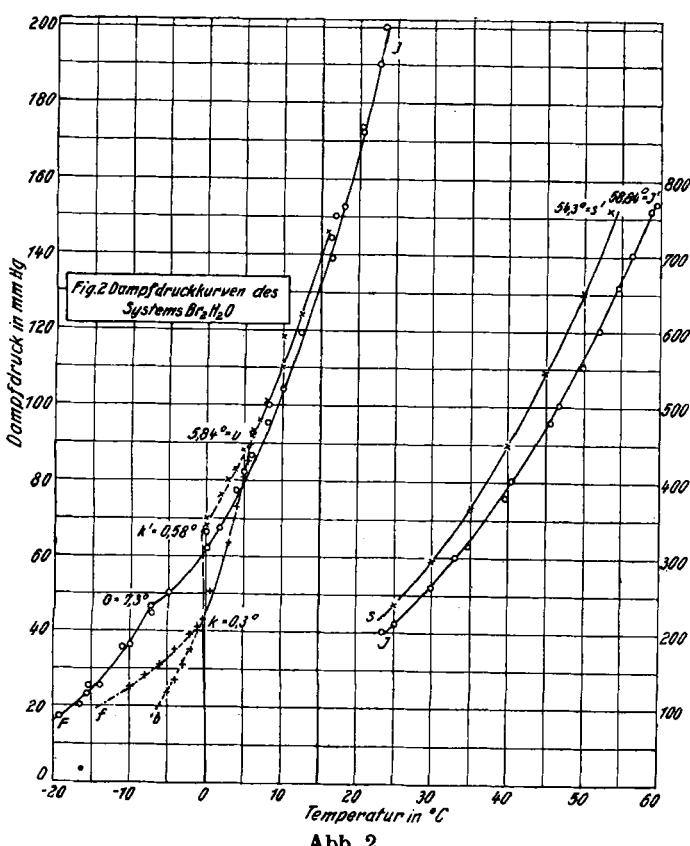


Abb. 2.

In der Literatur ist auch angegeben, daß das feste Bromhydrat bei niederen Temperaturen in Eis und Brom zerfallen soll (*Abegg*<sup>a</sup>) gibt -0,3° an, *Ku-*

*bierschky*<sup>b</sup> -5°). Die Dampfdruckkurven des Bromhydrates und des festen Broms, die *Roozeboom* bestimmt hat, lassen aber einen Schnittpunkt erst unterhalb -20° erwarten.

In Abb. 2 ist ein auf Grund der neuen Befunde be richtigtes Diagramm für die Dampfdrucke im System Wasser-Brom wiedergegeben.

Gezeichnet sind die Dampfdruckkurven des reinen Broms F—G—J, J—J', und die Kurven der Dampfdrucke,

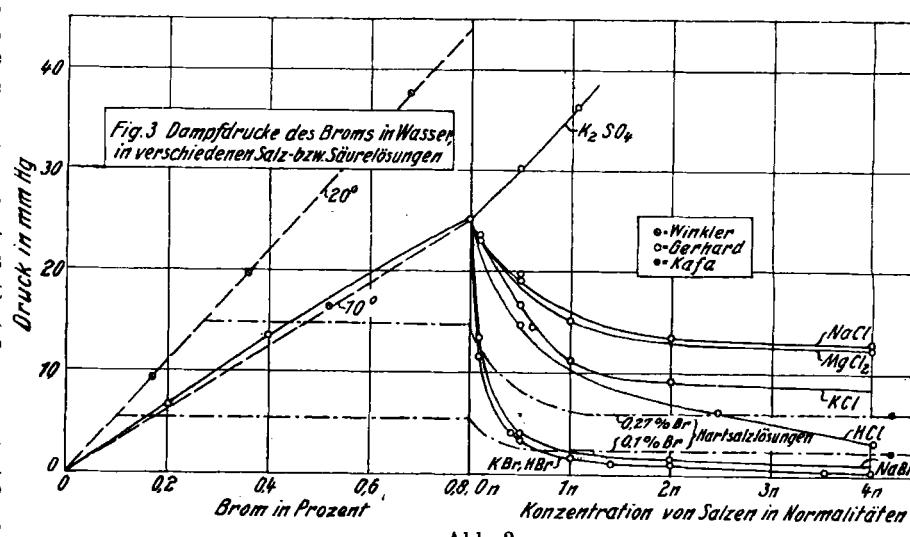


Abb. 3.

Links: Die Kurven der Partialdrucke an Brom für wäßrige Lösungen steigender Br-Konzentration für 10° und 20° (— nach *Gerhard*, — nach *Winkler*); rechts: die Br-Partialdrucke für verschiedene Salzlösungen steigender Konzentration, die alle an Brom 0,8 n sind.

d. h. die Summe der Partialdrucke von Brom und von Wasser des Systems Br<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

$f-k$  *Bromhydrat + Eis + D*  
 $b-k$  (metastabil)  $k-u$  (stabil) *Bromhydrat + L + D*  
 $k-k'$  (metastabil) *Eis + L + D*  
 $K-u$  (metastabil)  $u-s, s-s'$  (stabil) *Br fl. + L + D*.

Letztere Kurve liegt unmerklich unter der Kurve, die der Summe der Dampfdrucke von reinem Brom und reinem Wasser entspricht.

## II. Bromdampfdrucke von salzhaltigen Lösungen.

Die theoretische Grundlage für das Austreiben von freiem Brom aus Salzlösungen beruht auf der Kenntnis der Dampfdrucke der verdünnten wäßrigen Bromlösungen.

In der Literatur<sup>c</sup>) liegen hierüber sowohl für rein wäßrige Lösungen<sup>d</sup>) wie auch für viele Salzlösungen<sup>e</sup>) befriedigend übereinstimmende Daten vor. Aus letzteren folgt, daß die Halogenide<sup>f</sup>) den Dampfdruck des Broms gegenüber den einer rein wäßrigen Lösung herabsetzen, also die Löslichkeit des Broms erhöhen. Nitrate beeinflussen die Löslichkeit wenig, Sulfate dagegen vermindern sie, erhöhen also den Dampfdruck. Die Übereinstimmung zwischen den Werten von *Winkler* und *Gerhard* ist genügend.

Die technischen Lösungen, aus denen das Brom gewonnen wird, enthalten Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums und Magnesiums. Die Versuche wurden

<sup>a</sup>) l. c.

<sup>b</sup>) *Gmelin*, Handb. anorgan. Chem. VIII. Aufl., Syst. Nr. 7, S. 140.

<sup>c</sup>) *Winkler*, l. c. *Gerhard*, Diss. Göttingen 1926.

<sup>d</sup>) *Bray* und *Connolly*, Journ. Amer. chem. Soc. 32, 932 [1910]; 33, 1487 [1911].

<sup>e</sup>) Die Kurven für die Salze und Säuren verlaufen im allgemeinen sehr nahe beieinander. Die Löslichkeitskurve von Br in Salzsäure von *Gerhard* weicht auffallenderweise von den anderen ab, sie weist bei höheren Konzentrationen zu niedere Werte auf. Wir vermuten einen Versuchsfehler.

<sup>a</sup>) Handb. anorgan. Chem. Bd. IV<sub>2</sub>, 244.

mit einer Lösung folgender Zusammensetzung durchgeführt:

100 g H<sub>2</sub>O 15 g NaCl 12 g KCl 12 g MgCl<sub>2</sub> 9,2 g MgSO<sub>4</sub>

Die Bromdampfdrucke wurden für einen Gehalt von 0,1% und 0,27% Br gemessen. In einer Buntebürette waren 90 cm<sup>3</sup> der obigen bromhaltigen Salzlösung enthalten, darüber befand sich ein freier Gasraum von 20 cm<sup>3</sup>. Die Bürette war von einem Glasmantel umgeben, in dem temperiertes Wasser zirkulierte, um die gewünschte Temperatur einzuhalten.

Zur Analyse wurden 10—20 cm<sup>3</sup> aus dem Gasraum entnommen und in eine Jodkaliumlösung eingeleitet; das ausgeschiedene Jod wurde titriert.

Tabelle 2.

| Temp. | 0,1% Br<br>mm Br | 0,27% Br<br>mm Br |
|-------|------------------|-------------------|
| 20°   | 2,46             | 6,40              |
| 35°   | 5,00             | 13,15             |
| 50°   | 8,66             | 22,65             |
| 65°   | 11,28            | 39,84             |
| 80°   | 16,93            | 55,47             |

Diese Zahlen ordnen sich gut den von *Gerhard* ermittelten Kurven unter (s. Abb. 3). Gegenüber Wasser ist die Dampfdruckerniedrigung eine recht erhebliche. Ein Zusatz von 0,1% KBr zu der obigen Salzlösung bewirkt keine weitere Erniedrigung.

Ganz in Übereinstimmung mit dem Einfluß der verschiedenen Salze auf die Dampfdrucke ist ihr Einfluß auf die Verteilungskoeffizienten des Broms zwischen den Salzlösungen und einer organischen Flüssigkeit.

So ergibt sich aus den Bestimmungen von *Jakowkin*<sup>12)</sup> und von *Ray* und *Sarkar*<sup>13)</sup>, daß KCl, HCl, KBr z. B. im System H<sub>2</sub>O-Tetrachlorkohlenstoff die Bromkonzentration Lösungsmittel : Wasser erniedrigen, daß K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sie dagegen erhöht. Dasselbe gilt für andere untersuchte Flüssigkeiten wie Äthyldibromid, Äthylen-dichlorid und Schwefelkohlenstoff.

### III. Über die jodometrische Bestimmung von Bromiden, nach *van der Meulen*.

Die ausgezeichnete Methode von *van der Meulen*<sup>14)</sup> zur jodometrischen Bestimmung des Broms in Bromiden beruht auf der Oxydation des Bromions mit Hypochlorit zu Bromat. *Van der Meulen* erreicht die für das Gelingen der quantitativen Oxydation wesentliche Innehaltung einer ganz bestimmten H-Ionen-Konzentration der Lösung durch Zugabe von Borsäure oder durch Einleiten von CO<sub>2</sub>. Es wurde gefunden, daß Alkalimonophosphate in gewissen Spezialfällen Vorteile besitzen. Sowohl die Oxydation mit Hypochlorit wie auch die Reduktion des Hypochloritüberschusses mit Formiat verlaufen glatt und quantitativ. Ist die Ausgangslösung etwas sauer, so nimmt man Dinatriumphosphat oder ein Gemisch von Mono- und Diphosphat. Magnesiumsalze stören den Verlauf der Reaktion nicht; bei sehr großem Überschuß an Magnesiumchlorid ist es besser, das Phosphatgemisch anzuwenden. Anwesenheit von Calciumchlorid verlangt Diphosphat, da bei Anwendung von Monophosphaten durch das Ausfällen von Di- und Tricalciumphosphat die Lösungen sauer werden. Die Anwendung von Phosphaten erlaubt es, die Bromidbestimmung auch in Anwesenheit von stark hydrolysierbaren Metallsalzen und z. B. bei Gegenwart von Eisen-salzen durchzuführen, die aus verschiedenen Gründen

<sup>12)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 20, 22, 30 [1896].

<sup>13)</sup> Journ. chem. Soc. London 121, 1449—1455 [1922].

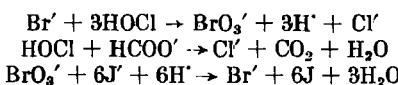
<sup>14)</sup> Chem. Weekbl. 28, 82, 239 [1931].

den Verlauf stark stören. Einmal katalysieren sie (wie auch z. B. Co- und Ni-Salze) die Hypochloritlösung, dann aber scheidet auch das dreiwertige Eisen bei der jodometrischen Bestimmung des Bromats Jod aus.

Für einen quantitativen Verlauf der Oxydation ist, wie *van der Meulen* schon hervorgehoben hat, die Anwesenheit von genügend Cl-Ionen notwendig, die am besten in Form von Kochsalz zugesetzt werden.

Da fast alle Reagenzien sich als Br-haltig erwiesen haben, ist durch einen Nullversuch der hierdurch bedingte Fehler zu ermitteln.

Die Umsetzungen verlaufen nach den folgenden einfachen Gleichungen:



Die Oxydation zu Bromat verläuft auch bei Zimmertemperatur quantitativ, man muß aber, abhängig vom angewandten Hypochloritüberschuß, ziemlich lange, etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde, stehen lassen; dagegen verlangt die Reduktion des Hypochlorits durch Formiat Erwärmung.

Bei der Ausführung der Bestimmungen hat sich noch die Beachtung der folgenden Punkte als nützlich erwiesen:

a) Man soll nicht mehr bromhaltiges Material zur Analyse nehmen, als höchstens einem Verbrauch von 100 cm<sup>3</sup>  $\text{n}/100$  Thiosulfat-Lösung entspricht. 1 cm<sup>3</sup>  $\text{n}/100$  Thiosulfat-Lösung entspricht einem Bromgehalt von nur

$\frac{79 \cdot 92}{6100000} = 0,1332 \text{ mg Br}$ . Der besondere Vorzug der Methode ist eben der, daß sie erlaubt, kleinste Bromidmengen mit großer Genauigkeit zu bestimmen, wobei ein noch so großer Überschuß an Chloriden nicht störend ist. Gerade in diesen Fällen benötigte man bei der bisher viel benutzen Destillationsmethode eine große Einwaage, um die recht diffizile indirekte, gravimetrische Methode genügend genau durchführen zu können. Überdies ist die Arbeits- und Zeitsparnis sehr groß.

b) Die Einstellung der Thiosulfat-Lösung erfolgt am bequemsten gegen Kaliumbromat, das in großer Reinheit zu haben ist. Man wägt wohlgetrocknetes Bromat ab, pipettiert einen aliquoten Teil der Lösung, versetzt mit KJ und 2nHCl, läßt kurze Zeit stehen und titriert. Die Reduktion des Bromats verläuft nicht momentan; die Geschwindigkeit ist von der Konzentration an undissoziierter Jodwasserstoffsäure abhängig, also einmal von der Konzentration an Jodion, dann aber auch von der Menge an zugesetzter Säure. Beachtet man dies nicht, sondern titriert sofort, so verdünnt man durch die Thiosulfat-Lösung die zu titrierende Flüssigkeit, die Umsetzung wird verlangsamt und es tritt ein Nachbläuen ein, das den Endpunkt unscharf macht. Bei nicht übereilter Arbeitsweise ist die Entfärbung der Jodstärke scharf. Erst nach längerem Stehen tritt ein Nachbläuen ein, bedingt teils durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes, teils durch etwas Chlorat, das sich aus dem Hypochlorit immer bildet. Das eben Gesagte ist bei der Analyse der Bromide ebenfalls zu beachten.

c) Werden Diphosphat oder Mischungen angewandt, so zerstört man das Hypochlorit statt mit Formiat mit etwa 1 cm<sup>3</sup> Ameisensäure.

### Beispiele:

Nullversuch 1: 35 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 3 g Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O + 10 cm<sup>3</sup> Natriumhypochlorit-Lösung<sup>15)</sup> werden langsam in 5

<sup>15)</sup> Man stellt sich diese am bequemsten aus Chlorkalk und einem kleinen Überschuß einer Sodalösung her. Die Konzentration von 0,3—0,4 n ist nur angenähert einzuhalten, da der angewandte Überschuß sehr groß ist.

bis 10 Minuten auf etwa 90° erhitzt und dann mit 2 cm<sup>3</sup> einer halbgesättigten Na-Formiat-Lösung versetzt. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, gibt etwa 0,3 g KJ und dann 25 cm<sup>3</sup> 2 n-Salzsäure zu und läßt kurze Zeit stehen. Das ausgeschiedene Jod verbraucht bei der Titration mit  $\frac{1}{100}$  Thiosulfat, z. B. 0,2 cm<sup>3</sup>.

Nullversuch 2: Man verfährt genau so wie bei 1, nur setzt man von Anfang an z. B. 10 g Kochsalz „zur Analyse“ zu; Verbrauch z. B. 1,7 cm<sup>3</sup>, demnach Bromgehalt des NaCl entsprechend 1,5 cm<sup>3</sup> Thiosulfat-Lösung.

3: 0,1578 g KBr werden zu 500 cm<sup>3</sup> gelöst. 10 cm<sup>3</sup> der Lösung + 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 10 g NaCl „zur Analyse“, sonst wie unter 1 verfahren, verbrauchten 17,75 cm<sup>3</sup> 0,009884 n-Thiosulfat-Lösung, ber. 17,79 cm<sup>3</sup> 0,009884 n-Thiosulfat-Lösung.

4: 10 cm<sup>3</sup> KBr-Lösung + 0,2 g Ferriammonsulfat, sonst wie unter 3 verfahren. Vor dem Zusatz von Jodkali setzt man etwa 2 g Pyrophosphorsäure oder Alkalipyrophosphat zu, der Umschlag ist scharf. Will man mit Phosphat allein arbeiten, so braucht man bei der Jodtitration in der salzauren Lösung recht viel davon, um eine Jodabscheidung durch das Ferrieisen zu verhindern. Das bei der Oxydation des Bromions anwesende, in der neutralen Lösung unlösliche Ferriphosphat katalysiert das Hypochlorit nicht. Das Ferriphosphat wird auch nicht durch das Formiat reduziert.

Bei den Versuchen mit Ferriammonsulfat wurden verbraucht 17,85, 17,80 cm<sup>3</sup> gegen 17,75 cm<sup>3</sup> bei Versuch 3.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

**Deutsche Kautschuk-Gesellschaft.**  
Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschukchemiker  
und -Ingenieure e. V.

Hauptversammlung, Berlin, 27. und 28. Oktober 1933.

Vorsitzender: Direktor P. Schlag, Köln.

M. J. Mohr, Frankfurt a. M.: „Regel- und Kontrollinstrumente in der Gummi- und Kabelindustrie und Vulkanisation nach Druck und Temperatur.“ —

A. H. Smith, London: „Thiokol, ein neuartiger, kautschukähnlicher, gegen Lösungsmittel und Öle widerstandsfähiger Stoff“<sup>1)</sup>. (Vorgetragen von Prof. Dr. Kindtscher.)

Bringt man Äthylendichlorid mit einer Lösung von Natriumpolysulfid zur Reaktion, so erhält man gummiähnliche Produkte, von denen das Thiokol durch Einwirkung von Natriumtetrasulfid auf Äthylendichlorid hergestellt wird. Es ist eine Verbindung von hohem Reinheitsgrad, die der Zusammensetzung C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub> entspricht. Durch Reaktion von anderen Kohlenwasserstoffchloriden mit anderen Polysulfiden erhält man Thiokole von anderen Eigenschaften. Bei der Reaktion fällt ein gelbes Pulver aus, das zu einer gelben Masse koaguliert. Der dem Thiokol anhaftende charakteristische Geruch ist auf Schwefelverbindungen zurückzuführen, die als Nebenprodukte bei der Reaktion erscheinen und die nur in geringen Mengen, höchstens 1%, im Thiokol enthalten sind. Thiokol ist ein kreppgummiartiger Stoff vom spezifischen Gewicht 1,6, der in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Bisher ist es nicht gelungen, ein brauchbares Lösungsmittel für Thiokol zu finden. Das neue Produkt wird ähnlich wie Kautschuk vulkanisiert. Basische Stoffe erweichen die Thiokole. Als Weichmachungsmittel ist besonders Diphenylguanidin sehr wirksam, 1% dieses Zusatzes ergibt ein sehr weiches, geschmeidiges Produkt. Bei langerem Stehen wird alkalihaltiges Thiokol hart. Die beim Walzen auftretenden Veränderungen beruhen nicht auf einer chemischen Reaktion, es handelt sich vielmehr um eine molekulare Modifikationsänderung. Das Diphenylguanidin hat mehr katalytische als chemische Wirkung. Nach Entfernung des Alkalins wird das Thiokol wieder hart. Die Weichmachung kann durch Zu-

5: a) CaCl<sub>2</sub> . 3,2243 g verbrauchten (2,2—0,3) = 1,9 cm<sup>3</sup> Thiosulfat-Lösung.

b) 3,7314 g zusammen mit 10 cm<sup>3</sup> einer KBr-Lösung, die (31,2—0,3) = 30,9 cm<sup>3</sup> Thiosulfat-Lösung entsprach, 33,3 cm<sup>3</sup> Thiosulfat-Lösung; ber. (2,2 + 30,9 + 0,3) = 33,4 cm<sup>3</sup> Thiosulfat-Lösung. Als Zusatz wurden 4 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> . 12H<sub>2</sub>O angewandt. Der Überschuß an Hypochlorit wurde mit Ameisensäure zerstört.

6: Es folgen einige Salze, die sowohl durch Destillation und indirekte Analyse wie auch mit der beschriebenen jodometrischen Methode bestimmt wurden:

|                      | Destillation | jodometrisch |
|----------------------|--------------|--------------|
| Sylvinit I . . . . . | 0,132        | 0,125% Br    |
| “ II . . . . .       | 0,115        | 0,110% Br    |
| “ III . . . . .      | 0,125        | 0,125% Br    |

Das Hypochlorit kann durch „Aktivin“ nicht ersetzt werden. Die Methode von *van der Meulen* gestattet also sowohl in Anwesenheit von viel Chlorion wie auch in reinen Bromiden, durch Zugabe von reinem Natriumchlorid, das Bromid-Brom sehr genau zu bestimmen. Sie ist einfacher und genauer als die bisher in der Kaliindustrie gebräuchliche Destillation des Broms mit Permanganat und seine Bestimmung durch indirekte Analyse<sup>16)</sup>. [A. 127.]

<sup>16)</sup> Uebler, B., Mitt. Kali-Forschungs-Anst. LXII, 4—6 [1928]; Kubierschky, K., Ztschr. angew. Chem. 40, 1511 [1927].

satz von Säuren wieder aufgehoben werden. Bei einem anderen Weichmachungsmittel, dem Thioharnstoff, ist die Wirkung nicht auf die Basizität zurückzuführen, der Weichmachungseffekt wird durch Säure in diesem Fall nicht beeinflußt. Am brauchbarsten erweist sich als Weichmachungsmittel eine Kombination von Diphenylguanidin und Thioharnstoff. Zur Erleichterung der Verarbeitung des Thiokols setzt man auch diesem Kautschuk zu, und zwar 5 bis 20 Teile auf 100 Teile Thiokol. Bei Zusatz von mehr als 20 Teilen Kautschuk nähert sich das Produkt in seinen Eigenschaften dem Gummi. Zusatz von 5% Kautschuk hat auf die Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel im Vergleich zu kautschukfreiem Thiokol nur sehr geringen Einfluß. Stark kautschukhaltige Mischungen sollen aber nicht mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff verwendet werden. Das hauptsächlichste Verstärkungsmittel für Thiokol ist Gasruß. Die Bruchfestigkeit steigt durch diesen Zusatz stark an, auch Dehnung und Härte ändern sich. Die verschiedenen Sorten Gasruß haben auf Thiokol die gleiche Wirkung wie auf Gummi. Im allgemeinen setzt man, um dem Produkt gute Zähigkeit zu verleihen, 10—25% Gasruß zu. Zinkweiß, das statt Gasruß bei weißen und hellfarbigen Mischungen zugesetzt wird, erfüllt den doppelten Zweck als Vulkanisationsmittel und Füllstoff. China clay, Blanc fixe, Talkum, Schwerepat und ähnliche Pigmente haben ähnliche Wirkungen auf Thiokol wie auf Gummi. Damit die vulkanisierten Thiokole besser aus der Form gehen, fügt man etwas Stearinäure zu, andere Fettsäuren scheinen sich ähnlich zu verhalten. Kautschukzusatz als Weichmachungsmittel erhöht die Klebefähigkeit nicht, hierzu wären sehr erhebliche Mengen nötig, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel aber beeinträchtigt würde. Zusatz von Faktis und Faserstoffen scheint bei Thiokol nicht allgemein angewandt zu werden. Durch die Vulkanisation des Thiokols werden infolge der Wärmebehandlung die physikalischen Eigenschaften geändert, Festigkeit, Dehnung, Härte und Elastizitätsmodul ändern sich. Die Trägheit der elastischen Formänderung, die Vortr. als „cold flow“ bezeichnet, wird verbessert. Zur Vulkanisation muß Zinkweiß (etwa 10%) und Feuchtigkeit zugegen sein. Die verschiedenen Sorten von Zinkweiß scheinen sich gleichmäßig zu verhalten. Sind dem Thiokol 5—10 Teile Kautschuk zugesetzt, so kann sowohl die Thiokol- wie die Kautschukkomponente vulkanisieren. Thiokolmischungen sind bei richtiger Verarbeitung weniger durch das Verbrennen gefährdet als Kautschuk.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu Chem. Fabrik 7, Heft 5/6 [1934].