Mit der Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der Bromsilber-Emulsionen geht eine Erscheinung anscheinend parallel, die man als Schleierbildung bezeichnet. Dieser Schleier, welcher im Gegensatz zum Lichtschleier als chemischer Schleier bezeichnet wird, äußert sich bekanntlich darin, daß auch solche Stellen der photographischen Platte, welche nicht vom Lichte getroffen sind, sich im Entwickler mehr oder weniger stark schwärzen. Man glaubte lange, daß der chemische Schleier seinen Ursprung einer während des Reifungsprozesses eintretenden minimalen Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine verdanke, bis der Verfasser durch mikrophotographische Untersuchungen¹⁵⁾ nach-

wies, daß die schleierigen Stellen eines Negativs nur vereinzelte Körner von reduziertem Bromsilber enthalten, welche sich in ihrer Größe aber nicht von dem eigentlichen Negativkorn unterscheiden. Der Schleier ist also nur ein Accidens beim Reifungsprozeß, keineswegs Ursache der Empfindlichkeitssteigerung. Das Hydrosol des Bromsilbers gibt auch in dieser Beziehung eine wertvolle Aufklärung. Während das Hydrosol im Zusammenhange mit der geringen elektrischen Leitfähigkeit aller kolloidalen Körper durch photographische Entwickler nur langsam reduziert wird, wird es nach erfolgtem Ausfällen durch beliebige Elektrolyte oder nach freiwilligem Reifen sehr leicht reduzierbar, bietet also ein vollkommenes Analogon zu dem in Gelatine-Emulsionen sich vollziehenden Vorgang, ohne daß beim Hydrosol die Möglichkeit einer Reduktion während der Reifung geboten ist.

(Wird fortgesetzt.)

¹⁵⁾ Vgl. meinen Zyklus »Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge«. Photographische Korrespondenz, 1901—1906.

Theorie der Kautschukvulkanisation im Lichte der Harries'schen Kautschukformel als physiko-chemisches Problem betrachtet.

Von Dr. Rud. Ditmar, Graz.

Im Jahre 1902 gab Dr. Weber seine vielgerühmte Arbeit »Grundzüge einer Theorie der Kautschukvulkanisation« im Verlage Steinkopff & Springer, Dresden, heraus. Seitdem ist unsere Kenntnis über das Kautschukmolekül durch die epochalen Abbau-Untersuchungen des Professor

Harries bedeutend erweitert worden. Wir wissen heute, daß der Kautschuk Multiplikationsstufen von 1,5 Dimethyloctadienmolekülen darstellt, denen Harries nachfolgende Strukturformel zuschreibt (Berliner Berichte, 38. Jahrgang Nr. 16 S. 3989):

Durch diese Erweiterung unserer Kenntnisse über den Bau des Kautschukmoleküls läßt sich die Theorie der Vulkanisation nicht mehr in der Weise fassen, wie es Dr. Weber getan hat. Trotzdem können wir die experimentellen Forschungen des Vulkanisationsproblems von Dr. Weber der neuen Vulkanisationstheorie zugrunde legen. Die wesentlichsten Punkte, welche uns als Grundlage zur neuen Theorie dienen können, sind folgende:

1. Die oben angegebene Harries'sche Strukturformel, nach welcher im Kautschuk-

molekül mit Sicherheit zwei Doppelbindungen und eine kettenförmige lose Anordnung von Achterrängen nachgewiesen sind.

2. Der Kautschukkohlenwasserstoff verbindet sich mit Schwefel ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Der Vorgang der Vulkanisation des Kautschuks ist daher ein Additionsprozeß

(sonst müßten auf 1000 kg Kautschuk 18000 l $\text{H}_2 \text{S}$ entstehen).

3. Der Vulkanisationsprozeß besteht in der Bildung einer kontinuierlichen Reihe von Additionsprodukten von Schwefel und Kautschuk. Die obere Grenze dieser Reihe wird durch den Körper $(C_{10}H_{18}S_2)_{10}$, die untere Grenze sehr wahrscheinlich durch den Körper $(C_{10}H_{16})_{10}S_2$ repräsentiert. Physikalisch ist diese Serie charakterisiert durch die Abnahme der Dehnbarkeit und die Zunahme der Festigkeit von den niederen zu den höheren Gliedern der Reihe. Welches Glied dieser Reihe in jedem einzelnen Falle vorwiegend entsteht, mit anderen Worten, welcher Vulkanisationsgrad erzielt wird, hängt von der Temperatur und Dauer der Vulkanisation, sowie von der angewandten Schwefelmenge ab.

hielt Weber für ein Analogon zu dem durch Kaltvulkanisation erhaltenen vulkanisierten Kautschuk.

Bei der Behandlung des Kautschuks mit einem Ueberschuß von Schwefelchlorür entsteht ein Körper von der empirischen Formel $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)_x$, wobei x mit großer Wahrscheinlichkeit gleich 10 ist. Die höchste Vulkanisationsmöglichkeit entspricht also auch bei der Kaltvulkanisation der Formel $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)_{10}$, während die niedrigste Stufe durch die Formel $(C_{10}H_{16})_{10}S_2Cl_2$ ausgedrückt ist, bei der kein freier Kautschuk mehr vorhanden ist.

5. Vulkanisierter Kautschuk zeigt die größte Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien und gegen Quellungsmittel; er gibt keine Polymerisationserscheinungen mehr wie der Rohkautschuk und besitzt auch ein größeres Temperaturintervall für seine Elastizität.

6. Das Nitrosit des vulkanisierten Kautschuks enthält wechselnde Mengen von Schwefel (gebunden), je nach der Menge des vorhandenen gebundenen Schwefels im Ausgangsprodukt.

Nach Thiele (Ann. d. Chem. 306, 92, 1899) und nach Harries (Berl. Ber. loc. cit.) dürften Verbindungen existieren, in welchen der Zusammenhang der Atome nur durch die Partialvalenzen ungesättigter Komplexe aufrecht erhalten wird. Solche Verbindungen müssen sich verhalten wie gesättigte, müssen aber leicht wieder in ungesättigte Moleküle zerfallen. In der anfangs

4. Die Vulkanisation, als chemische Reaktion betrachtet, verläuft unabhängig von dem physikalischen Zustand des Kautschukkolloids, aber der letztere ist während der Vulkanisation bestimmend für die physikalischen Konstanten des Vulkanisationsproduktes.

Weber verglich seinerzeit das Additionsprodukt des Isoprens mit unterchloriger Säure $C_5H_8O_2Cl_2$ mit dem Vulkanisationsprodukte des Kautschuks, indem er diesen Körper als den höchst möglichen Additions- (Vulkanisations-) grad des Polyprens in seiner idealen stabilsten Form ansah. Auch das von Guthrie erhaltene Aethylenchlorosulfid und Amylendichlorosulfid von den Formeln:

angeführten Kautschukformel ist diese merkwürdige Bindungsart durch Punkte angedeutet. Ich glaube, daß in dieser sonderbaren Bindungsform auch der kolloidale Charakter des Kautschuks liegt. Ganz ungezwungen läßt sich die Schwefeladdition in allen ihren Phasen in der Weise erklären, daß durch den Eintritt des Schwefels an Stelle der doppelten Bindung ein festerer Zusammenschluß der beiden Reste des Moleküls erfolgt und daß dadurch die beiden anderen Bindungen ebenfalls aufgespalten werden und die benachbarten Achterringe in feste chemische Bindungen übergehen. Mit einem Worte: die physikalischen Bindungen der Dimethyloctadiene im Rohkautschuk gehen durch die Vulkanisation in feste chemische Bindungen über. Im Vulkanisationsminimum tritt der Schwefel zunächst an die beiden Enden der Dimethyloctadienkette, bei Anwendung von mehr Schwefel tritt dieser immer weiter in die den endständigen Dimethyloctadienkomplexen benachbarten Moleküle ein und so fort, bis die gesamten Multiplikationsdimethyloctadiene mit Schwefel gesättigt sind. Die vollkommene Absättigung stellt das Weber'sche Vulkanisationsmaximum vor.

Ich will im nachstehenden die einzelnen Vulkanisationsmaxima und Minima mit Schwefel und Schwefelchlorür, also für die Kalt- und Heißvulkanisation, in Formeln wiedergeben:

1. Vulkanisationsminimum für Schwefel: $(C_{10}H_{16})_{10}S_2$: 2. Vulkanisationsmaximum für Schwefel: $(C_{10}H_{16}S_3)_{10}$:

3. Vulkanisationsminimum für Schwefelchlorür: $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)_{10}$:

4. Vulkanisationsmaximum für Schwefelchlorür: $(C_{10}H_{16}S_2Cl_2)_{10}$:

Aus dem gleichzeitigen Ringschluß der 10 Dimethyloctadiene | schinks, welche bei geringerem Schwefelgehalte nanngeword erklärt sich auch die große Beständigkeit des vulkanisierten Kaut- | nehmen muß.