

ANGEWANDTE CHEMIE

52. Jahrgang, Nr. 19, Seiten 341—352, 13. Mai 1939

Wissenschaftliche und betriebstechnische Entwicklung der Caseinfasererzeugung¹⁾

Von Dr.-Ing. A. BRAIDA, Spinnstoff G. m. b. H., Berlin, Hauptverwaltung Schwarza a. d. Saale

Eingeg. 6. Februar 1939

Es ist wohl geschichtlich richtig, daß *Todtenhaupt* um die Jahrhundertwende deswegen Casein zur Erzeugung künstlicher Seide und Fasern verwandte, weil es als leicht zugänglicher Eiweißkörper eine ähnliche Elementarzusammensetzung wie tierische Naturfaser besitzt.

Das Casein ist ein Phosphorprotein. Während es im Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Stickstoffgehalt mit dem Keratin der Schafwolle ungefähr übereinstimmt, weist es (sowie die daraus hergestellte Caseinfaser) einen wesentlich niedrigeren Schwefelgehalt auf als Schafwolle (0,7% gegenüber 3—4%) und enthält im Gegensatz zur phosphorfreien Naturwolle etwa 0,8% Phosphor. Auch Art und Menge der Aminosäurebausteine sind bei Casein und Keratin erheblich verschieden; im Gegensatz zum Keratin überwiegen beim Casein die sauren Gruppen. Casein ist in reinem Wasser unlöslich, in Alkalien, verd. Säuren und Neutralsalzlösungen löslich. In der Milch ist es als lyophiles Kolloid in einer Konzentration von etwa 3% dispergiert, wobei das Milchalbumin als Schutzkolloid, die in der Milch enthaltenen Phosphate und Rhodanide als Peptisatoren wirksam sind. Das chemische Verhalten des Caseins, wie aller Proteine überhaupt, ist von seiner Vorgeschichte abhängig. Es spaltet leicht Phosphorsäure ab.

Geschichte der Caseinfaserherstellung²⁾.

1904 nahm *Todtenhaupt* sein erstes Patent „Verfahren zur Herstellung künstlicher Haare und Gewebe“. Mit großer Ausdauer mühte er sich mit den damals üblichen, für dieses Verfahren unzulänglichen Apparaturen zur Erzeugung künstlicher Fäden ab. Wie aus der Literatur ersichtlich, hat er nicht nur im Handel beziehbares Casein verwendet, sondern sich auch mit der Fällung des Caseins aus der Magermilch beschäftigt und wohl als erster die konservierende Fällung mit schwefliger Säure ausgeführt. Nachdem *Todtenhaupt* den Hauptteil seines beträchtlichen Vermögens in diese Versuche hineingesetzt hatte, wurde eine Gesellschaft gegründet, die jedoch ebenfalls bei diesen Versuchen ihr Geld verlor. Der Mißerfolg *Todtenhaupt*s trotz seiner mühsamen, eingehenden Arbeiten ist vielleicht mit darauf zurückzuführen, daß um diese Zeit die Herstellung der Cellulosekunstseide einen enormen Aufschwung nahm, so daß die von *Todtenhaupt* damals mit unzulänglichen Apparaturen erzeugten neuen Fasern infolge ihrer physikalischen Eigenschaften keine Abnehmer fanden. Dazu kam, daß damals für eine derartige Kunstfaser wegen genügenden Vorhandenseins natürlicher Fasern kein Bedarf bestand. *Todtenhaupt* war mit seiner Erfahrung der Entwicklung vorausgeileit. Nach ihm sind noch verschiedentlich Patente über die Herstellung von Fasern aus Casein genommen worden, zur Durchführung sind sie jedoch nicht gekommen. Vor einigen Jahren wurde nun bekannt, daß in Italien in der größten italienischen Kunstseidenfabrik Snia-Viscosa künstliche Wolle, „Lanital“, aus Casein erzeugt wurde; als Erfinder wurde Com. *Ferretti*;

genannt. In Deutschland wurde die Fasererzeugung nach diesem Verfahren Mitte des Jahres 1937 durch die neu gegründete Spinnstoff-G. m. b. H. im Versuchsbetrieb nach italienischer Lizenz aufgenommen. Die Pionierarbeit auf dem Gebiet der Fasererzeugung aus Casein hat *Todtenhaupt* geleistet, das Verdienst *Ferretti* ist die fabrikatorische Durchführung des Verfahrens.

Herstellung des Lanitals.

Bei den Versuchen zur Herstellung der Caseinfaser fand *Ferretti* bald heraus, daß sich nicht jedes beliebige Casein hierzu eignet, und entwickelte ein eigenes Fällverfahren zur Herstellung von Fasercasein. Das Casein wird aus der Magermilch durch Fällung mit Schwefelsäure hergestellt, wobei der isoelektrische Punkt des Caseins von pH 4,6 weit unterschritten wird. Während der mehrstündigen Einwirkung der Schwefelsäure tritt wahrscheinlich Umlagerung der Polypeptide und auch Abspaltung eines Teils der an die Aminosäuren gebundenen Phosphorsäure ein. Der anfallende Quarg wird sorgfältig gewaschen, schließlich abgepreßt und bei niedriger Temperatur getrocknet. 100 l Magermilch geben 2,8—3 kg Casein und weiter etwa die gleiche Menge Lanitalfaser. Wichtig ist, Albumin nicht mit abzuscheiden.

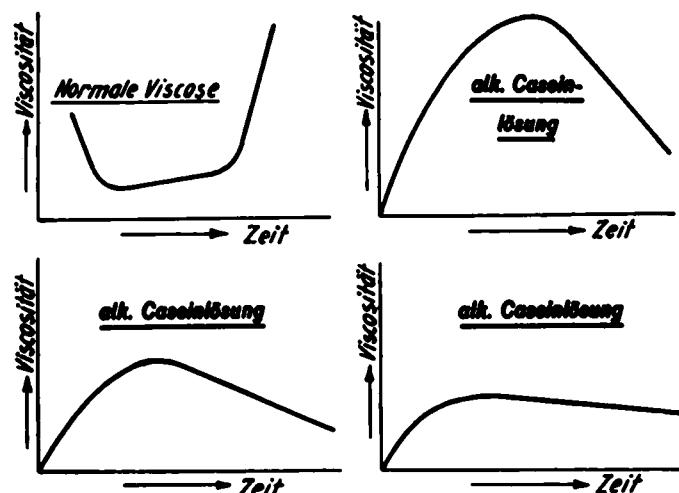


Abb. 1. Viscositätslinien.

Der Gang der Faserfabrikation ist dem seinerzeit von *Todtenhaupt* gefundenen sehr ähnlich. Das Casein wird mit Wasser angequollen und alkalisch gelöst. Die Lösung wird filtriert, entlüftet und macht vor dem Spinnen einen Reifungsprozeß durch. Während bei den Viscoselösungen der Verlauf der Viscosität mit der Zeit nach der bekannten Kurve (Abb. 1) verläuft, steigt die Viscosität beim Casein, je nach der Konzentration der Spinnlösung, zunächst mehr oder minder stark an; im abfallenden Ast der Kurve zerfällt sich die Lösung, und das Spinnen ist nicht mehr möglich.

Das Spinnen erfolgt mit normalen Düsenspinnmaschinen. Als Spinnbad wird ähnlich wie bei *Todtenhaupt* eine Lösung von Natriumsulfat und Schwefelsäure genommen. Es folgt das Auswaschen des Spinnkabels von

¹⁾ Nach einem Vortrag in der Fachgruppe Färber- und Textilchemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 11. Juni 1938.

²⁾ Vgl. auch die ausführliche Darstellung von Koch, Kleprigs Text.-Z. 89, 306 [1936]; ferner J. C. Todtenhaupt, ebenda S. 314.

dem anhaftenden Spinnbad, das Schneiden und das Fixieren mit Formaldehyd, wie es auch von *Todtenhaupt* vorgenommen wurde. Das Verfahren ist diskontinuierlich. Während bei der Herstellung der Viscosezellwolle vom Spinnen bis zum Eingang in den Trockenschrank etwa 20 min erforderlich sind, werden hier etwa 20 h benötigt. Da das Casein alkalisch gelöst wird, besteht die Gefahr einer Hydrolyse. Obwohl die kolloide Dispersion so vorgenommen wird, daß eine Zersetzung möglichst vermieden wird, findet eine Aufspaltung der Polypeptide statt; denn auch die sehr konzentrierten Lösungen haben nur eine geringe Viscosität.

Werden Eiweißstoffe zur Fasererzeugung gelöst, so ist eine ähnliche Behandlung wie bei der Formerhaltung des Gewebes, z. B. bei der Gerbung der Haut, bei der Faserbildung vorzunehmen. Hier wie dort handelt es sich um eine Verfestigung unter Erhaltung der Form. Es gilt schon beim Spinnen und Auswaschen des Spinnkabels eine Vernetzung der Eiweißketten herbeizuführen, um einen guten Halt des gesponnenen Fadens zu erreichen. Trotz allem ist der gesponnene Faden — so wie er die Spinnmaschine verläßt — nicht strapazierfähig und muß erst allmählich gehärtet werden. Die anfänglichen Schwierigkeiten, einen glatten Fadenlauf zu erhalten, sind überwunden, und man spinnt heute mit den gleichen Abzugsgeschwindigkeiten wie bei Viscose. Das Verstrecken der gesponnenen Fäden bezweckt ähnlich wie bei den Cellulosekunstfasern eine Festigkeitssteigerung durch Micellenausrichtung. Die Strukturverfestigung verläuft auch bei den dünnen Fäden nur langsam, weil die verfestigte Oberfläche die Diffusion nach dem Innern hindert. Die Verfestigung der Caseinfaser ist vergleichbar der Vulkanisation des Kautschuks, bei dem die Isoprenketten mit Schwefelbrücken verbunden werden, oder der Polymerisation von Kunstarzen und der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation. Bei der endgültigen Fixierung mit Formaldehyd werden Methylengruppen eingebaut und dadurch die Micellen verbunden. Dieser Einbau muß so erfolgen, daß die Methylengruppen nicht leicht wieder abgespalten werden können.

In absehbarer Zeit muß mit einer großen Anzahl Verbesserungen gerechnet werden. Der Einbau von Schwefelbrücken, wie in der tierischen Faser, soll hierbei auch erwähnt werden⁴⁾.

Physikalische Eigenschaften der Caseinfaser.

Den Querschnitt der Faser im Vergleich zu Zellwolle und Wolle zeigt Abb. 2. Die Caseinfaser hat wie Wolle einen rundlichen Querschnitt, die Körnung im Innern der Faser ist durch den Zusatz des Mattierungsmittels bewirkt. Die Unterschiede in der Feinheit stimmen mit denen der Wolle überein. In der Längsansicht (Abb. 3) ist bei der Caseinfaser die durch das Mattierungsmittel verursachte Körnung ebenfalls zu sehen, bei der Wolle die Schuppung der Fasern. Unterschiede in der Kräuselung sind bei dieser Vergrößerung nicht erkennbar. Wärmeleitung, Kräuselung, Bauschigkeit der Caseinfaser entsprechen derjenigen der Wolle.

Das spezif. Gewicht der Lanitalfaser beträgt 1,305⁴⁾.

Bei Betrachtung unter der Quarzlampe fluoresciert Wolle hellblau; die Caseinfaser zeigt eine mehr violette Fluorescenz. Der Unterschied ist gut wahrnehmbar, wenn zwei Proben unmittelbar nebeneinander verglichen werden.

Die ersten Daten für die mechanischen Eigenschaften der neuen Faser waren ungefähr die gleichen wie die an vorhandenen Proben der *Todtenhaupt*schen Faser ermittelten. Die Reißlänge betrug etwa 3 Rkm trocken, etwa 1,5 Rkm naß, war also ungenügend. Auch die erhebliche Bruchdehnung der Caseinfaser und ihr eigentliches elastisches Verhalten überhaupt, besonders im nassen Zustand, erregten Bedenken⁵⁾. Heute erreicht die Festigkeit der Caseinfaser in Spitzenwerten bis zu 11 Rkm trocken

³⁾ Vgl. auch *Diatchenko, Le Lait* 18, 233 [1938].

⁴⁾ *Wagner u. Koch, Klepzig Text.-Z.* 39, 618 [1936].

⁵⁾ Vgl. auch die oben zitierte Arbeit von Koch, ferner *Wagner u. Koch, Klepzig Text.-Z.* 39, 618 [1936]; *Plast. Melland Textilber.* 17, 469 [1936]; *Schmidhäuser*, ebenda S. 905; *Große*, diese *Ztschr.* 49, 303 [1936]; *Franz*, ebenda 50, 467 [1937].

Abb. 2.

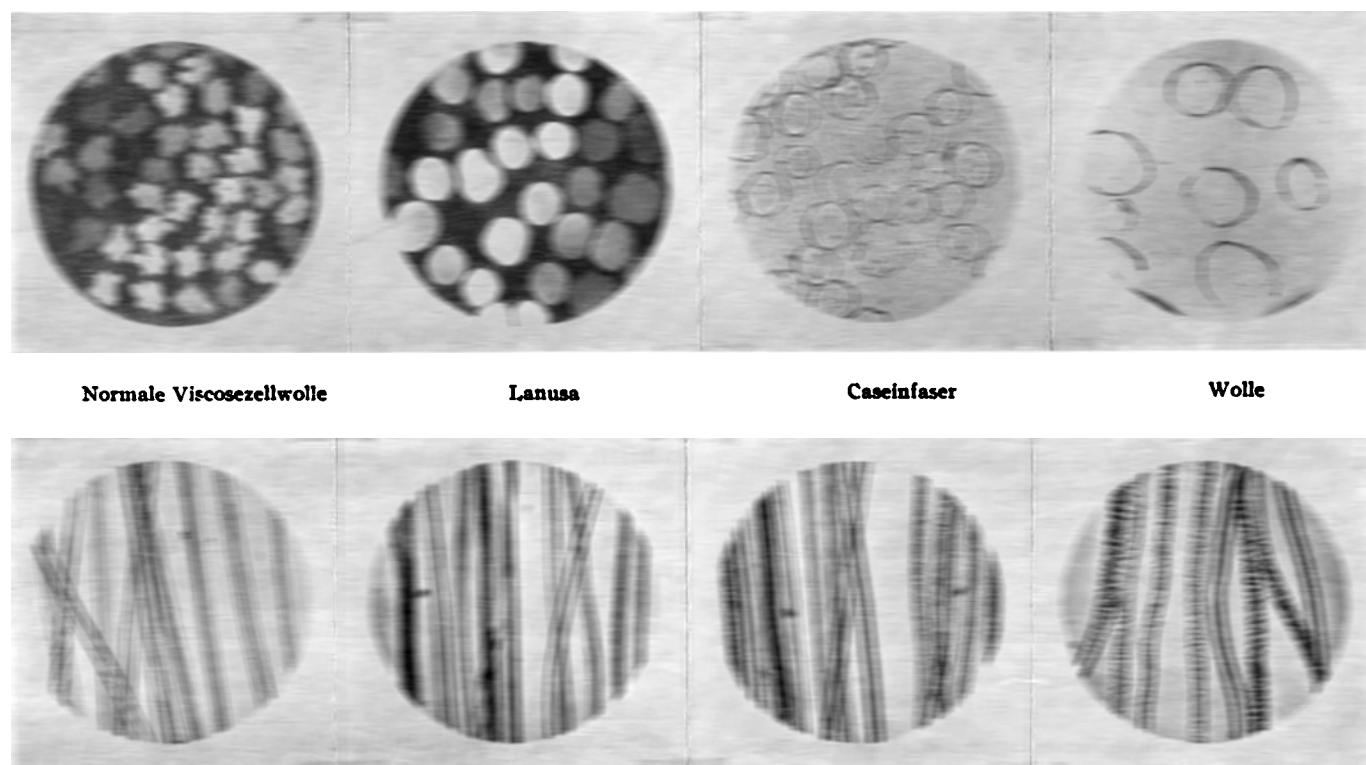


Abb. 3.

und kommt damit sehr nahe an die Festigkeit natürlicher Wolle heran. Die mechanisch-technologischen Fasereigenschaften im Vergleich zu normaler Viscose, Zellwolle, wollähnlicher Zellwolle und Naturwolle sind aus Abb. 4 er-

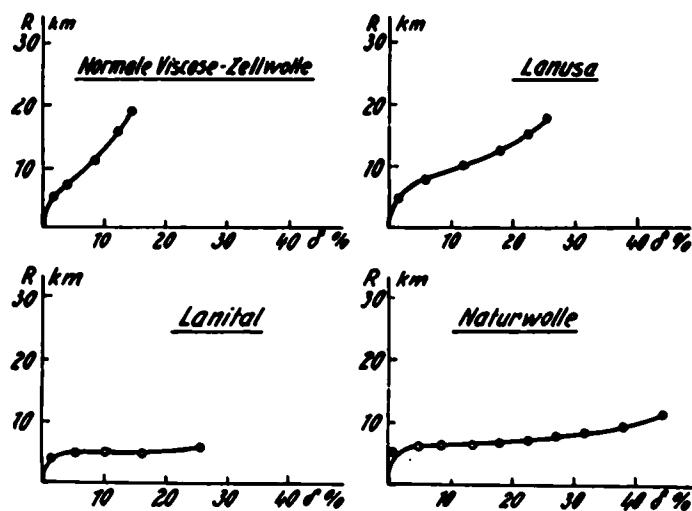


Abb. 4. Kraftdehnungsschaulinien.

sichtlich. Die Kraftdehnungsschaulinien lassen die Angleichung der Eigenschaften der Caseinfaser an Naturwolle erkennen. Die benutzten Fasern hatten einen Titer von etwa 4 den. Die gefundenen Werte für Reißlänge und Bruchdehnung betrugen bei der normalen Viscosezellwolle 19 Rkm und 16%, bei der wollähnlichen Lanusa etwa 18 Rkm und 26%, bei der Caseinfaser etwa 5 Rkm und etwa 26%, bei der Naturwolle etwa 13 Rkm und 40%. Das Wasser- aufnahmevermögen der zum Vergleich herangezogenen

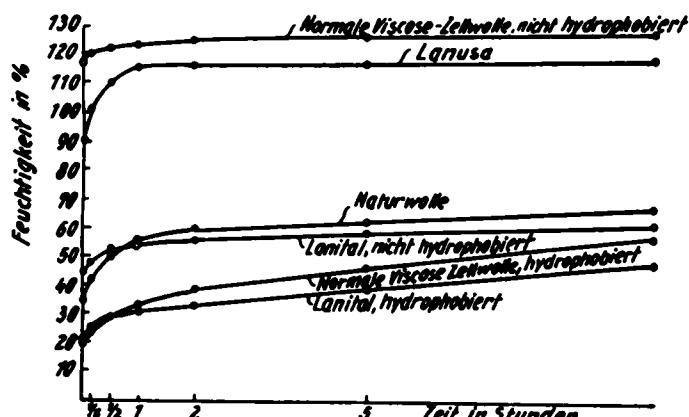


Abb. 5. Wasseraufnahmevermögen.

Fasern (Abb. 5) ist sehr interessant. Höchste Wasseraufnahme findet sich bei den nicht hydrophobierten Cellulosezellwollen; Naturwolle zeigt noch ein etwas größeres Wasseraufnahmevermögen als Caseinfaser. Hydrophobiert nimmt die Zellwolle zunächst weniger Wasser auf als die Naturwolle, doch erfolgt mit der Dauer der Benetzung ein Ausgleich.

Chemische Eigenschaften der Caseinfaser.

Die Elementarzusammensetzung des Lanitals ist nach Analysen von Menozzi⁸⁾: 53,0% C; 7,0% H; 23,0% O; 15,5% N; 0,7% S; 0,8% P. Lanital ist in heißer Natronlauge löslich, aber schwerer als Wolle. Hierauf läßt sich eine Methode zur (ungefähren) quantitativen Ermittlung des Lanitalgehaltes in Gemischen von Wolle und Caseinfaser gründen⁹⁾:

⁸⁾ Vgl. auch v. Bergen, Rayon Textile Monthly 17, 39 [1936].

⁹⁾ Da Schio, Boll. Ass. Ital. Chim. tessile colorist. 12, 180 [1936]; Larose, Amer. Dyestuff Reporter 26, 584 [1937]; Borghetti, ebenda 27, 156 [1938].

Das zu untersuchende Garn oder Gewebe wird 3 h unter zeitweisem Schütteln mit 20%igem NaOH bei 30° behandelt, gespült, mit Essigsäure abgesäuert, wieder gespült, getrocknet und gewogen; die Wolle wird hierbei vollständig gelöst, für die Löslichkeit des Lanitals wird eine Korrektur angebracht.

Bei der Verbrennungsprobe und gegenüber den meisten Reagentien, die zur Unterscheidung der verschiedenen Textilfasern dienen, verhält sich Lanital ähnlich wie Schafwolle¹⁰⁾. Die Unterscheidung der beiden Proteinfasern¹¹⁾ kann einerseits auf Grund des geringeren Schwefelgehaltes des Lanitals (etwa 0,7% gegenüber 3—4% bei Schafwolle) und seiner größeren Beständigkeit gegen Alkali erfolgen; bei Behandlung mit alkalischer Bleilösung entsteht bei Lanital nur ganz langsam eine schwache Bräunung, während Wolle sich in derselben Zeit stark braunschwarz färbt¹⁰⁾. Nach Behandlung mit 10%igem NaOH wird Lanital durch Methylenblau stark gefärbt, Wolle nur schwach grünblau¹¹⁾. Bei der Diazoreaktion nach Pauly färbt sich Wolle nur an einigen Stellen, an denen die Schuppenschicht teilweise zerstört ist, rot an, während Lanital, das zwar ungefähr denselben Tyrosingehalt aufweist wie Wolle, in dem jedoch das Tyrosin homogen verteilt ist, eine kräftige Rotfärbung ergibt. Ein außerordentlich empfindlicher Nachweis des Lanitals besteht in der Prüfung auf Formaldehyd¹²⁾. Die Unterscheidung der Lanitalfaser von Wolle gelingt ferner auf Grund ihrer leichteren Farbstoffaufnahme¹³⁾, sowie durch das Verhalten bei der Mikrosublimation¹⁴⁾.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt bei den neueren Bestrebungen zur Entwicklung von Kunstfasern aus Proteinen war die Schaffung von Fasern, die die gleichen farberischen Eigenschaften aufweisen wie Wolle, d. h. in Gemischen mit Wolle tongleich angefärbt werden. Die Caseinfaser weist als Protein mit amphotarem Charakter zwar grundsätzlich dieselben farberischen Eigenschaften auf wie Schafwolle, färbt sich jedoch viel rascher, egaler und bei niedrigerer Temperatur an¹⁴⁾; Lanital besitzt ferner eine sehr ausgesprochene Affinität zu direkten Baumwollfarbstoffen.

Von Motten wird die Caseinfaser nicht angegriffen.

Verwendung der Caseinfaser.

Da die Faser in der Feinheit der feinsten Wolle entsprechend herzustellen ist, kann sie bis zu den feinsten Garnnummern ausgesponnen werden. Es werden sowohl Garne hergestellt, die z. T. 100%ig aus Caseinfaser bestehen, als auch Mischungen von Wolle mit Caseinfaser. Die Verarbeitbarkeit der Caseinfaser ist gut; aus Mischgarnen hergestellte Stoffe lassen kaum noch die Zumischung der Caseinfaser erkennen. Die Caseinfaser verarbeitet sich mit Wolle auch in der Filzindustrie sehr gut; eine Unterscheidung, welcher Filz aus reiner Wolle und welcher aus einer Mischung besteht, ist kaum noch möglich.

Die Entwicklung der Caseinfaserherstellung ist natürlich noch nicht abgeschlossen. Die Festigkeitssteigerung wird weitergehen, und die erzeugte Faser wird immer näher an die natürliche Wolle angeglichen werden. Ob hierbei der eingeschlagene Weg weiter beschritten wird oder neue Wege und Verfahren besseren Erfolg bringen werden, muß die Zukunft zeigen. Jedenfalls ist heute schon ein gutes Stück Weg zurückgelegt, und es steht nach den erhaltenen Spitzenwerten zu hoffen, daß man bald sehr nahe ans Ziel kommt.

¹⁰⁾ Vgl. auch Plail, Melland Textilber. 17, 469 [1936].

¹¹⁾ Vgl. auch die Zusammenstellung bei Krüger-Ulrich, Chemische Technologie der Wolle, Bd. VIII, 3 B der Technologie der Textilfasern von R. O. Herzog, Berlin 1938.

¹²⁾ Rath u. Burckhardt, Klepzig Text.-Z. 40, 292 [1937].

¹³⁾ Da Schio, I. c.

¹⁴⁾ Whittaker, J. Soc. Dyers Colourists 53, 468 [1937].

¹⁵⁾ Kutzelnigg, Melland Textilber. 18, 201 [1937].

¹⁶⁾ Vgl. auch Lanzer, ebenda 19, 73 [1938].

Rohstofflage. Durch die Organisation der Milchabgabe und den gesteigerten Bedarf an Butter kommen Magermilchmengen zusammen, die in immer steigendem Maße eine zusätzliche Gewinnung von Casein erfordern. Der wachsende Bedarf für die Ernährung wird dabei in keiner Weise geschränkt; die anfänglich befürchtete Verknappung des auch für andere Zwecke benutzten Caseins ist nicht begründet. Durch die Erzeugung der Caseinfaser ist vielmehr ein wertvoller Abnehmer gerade für Spitzemilchlieferungen hinzugekommen. Es besteht also alle Aussicht, daß bald auch in Deutschland eine größere tägliche Erzeugung an Fasercasein zur Verfügung stehen wird.

Italien hat seine Produktion bis etwa Mitte des Jahres 1938 auf täglich 12 t Caseinfasererzeugung gesteigert. Gegen Ende des vergangenen Jahres ist die Produktion rückläufig geworden, bis auf etwa 5 t. In der Presse sind

von interessierter Seite Artikel erschienen, die von dem Ende der Lanitalfaser schreiben. Die Produktions einschränkung hängt von dem geringeren Aufkommen an Casein in Italien selbst und von der verminderten Einfuhr ausländischen Fasercaseins ab. Italien hat aber auch seine Zellwolleproduktion eingeschränkt.

Lizenznahmer ist in Deutschland die Spinnstoff G. m. b. H., Berlin-Schwarza, die heute täglich 6 t Faser erzeugt, in England die Courtaulds Ltd. in London, in Holland die Holländische Industrielle Gesellschaft für Caseinbereitung, Amsterdam, in Polen die S. A. Polona in Lodz mit einer Tagesproduktion von 3 t, in Frankreich die S. A. Le Lanital Français in Tourcoing mit etwa 5 t täglich, in Belgien die S. A. Lanital Belge in Anvaing und in Japan der Mori-Konzern in Tokio, der aus Sojaeiweiß Fasern herstellt.

Die neue Caseinfaser hat sich also sehr rasch einen Markt neben der Zellwolle erobert. [A. 26.]

Über Thiokol

Von Dr. G. PROSKE

Thür. Schlauchweberei und Gummiwerk A.-G. Waltershausen

Eingeg. 12. August 1938

Einer der größten Erfolge deutscher chemischer Forschungsarbeit in der Zeit restlosen Einsatzes für die Schaffung der wirtschaftlichen Unabhängigkeit vom Ausland ist der synthetische Kautschuk Buna¹⁾. Die Größe dieses Erfolges geht deutlich daraus hervor, daß Buna Naturkautschuk nicht nur in sehr vielen Fällen vollwertig ersetzen kann, sondern daß viele seiner Eigenschaften denen des Naturkautschuks überlegen sind (z. B. Buna S hitze- und alterungsbeständig, Perbunan¹⁾ ölf- und benzinständig). Damit sind dem Gummi zahlreiche neue Gebiete zugänglich geworden, die für Naturkautschuk verschlossen waren (1).

Trotz der durch die Schaffung des synthetischen Kautschuks möglich gewordenen Fortschritte und der dadurch bedingten Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten von Gummi gibt es noch immer Fälle, in denen man bei Verwendung von Gummi als Werkstoff auf Schwierigkeiten stößt, weil er gewissen Beanspruchungen nicht gewachsen ist. Vor allem ist er nicht genügend quellbeständig gegen aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, das als Treibstoff und als Lösungsmittel viel verwendet wird.

Nun steht uns heute eine ganz neue Gruppe von Werkstoffen mit gummiähnlichen Eigenschaften zur Verfügung, die mehr oder weniger vollständig quellfest selbst gegen aromatische Kohlenwasserstoffe sind. Es sind dies hochmolekulare Kondensationsprodukte, die durch Reaktion eines Alkalipolysulfids mit Polyhalogenkohlenwasserstoffen der verschiedensten Art entstehen (2). Der einfachste und am längsten bekannte Vertreter dieser Stoffgruppe ist das im folgenden näher behandelte Thiokol²⁾.

Thiokol wurde im letzten Jahrzehnt in USA entwickelt und wird seit etwa 2 Jahren auch in Deutschland aus rein deutschen Rohstoffen hergestellt. Aus diesem Grunde und wegen seiner besonders hohen Quellfestigkeit, die auch die der anderen bisher bekannten hochmolekularen organischen Polysulfide übertrifft, verdient es besonderes Interesse. Schon an dieser Stelle sei aber betont, daß Thiokol eine Reihe von ungünstigen Eigenschaften besitzt, durch die seine Verwendung auf die Fälle beschränkt wird, in denen es vor allem auf höchste Quellfestigkeit ankommt.

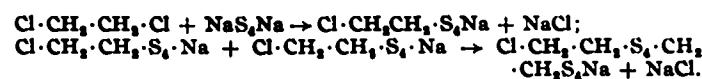
¹⁾ Eingetragenes Warenzeichen der I. G. Farbenindustrie A.-G.

²⁾ Eingetragenes Warenzeichen der Silesia, Verein chemischer Fabriken.

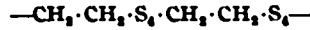
Chemie des Thiokols.

Zur Konstitutionsaufklärung von Äthylenchlorid brachten Löwig und Weidmann 1840 diese Verbindung mit Kaliumtri- und -pentasulfid zur Reaktion (3). Sie erhielten ein sehr unangenehm riechendes gelbes Produkt, bei dem man nicht an irgendeine praktische Verwertung dachte. Das Verfahren, das zu diesem Produkt geführt hatte, bildete 1927 den Gegenstand eines Patentes von Patrick und Mnookin, die die kautschukähnlichen Eigenschaften des Kondensationsproduktes, dem der Name Thiokol gegeben wurde, erkannt hatten (4).

Thiokol ist ein Polymeres der Verbindung $C_4H_6S_4$. Es besteht demnach aus 82% Schwefel, 15,5% Kohlenstoff und 2,5% Wasserstoff. Die zum Thiokol führende Kondensationsreaktion zwischen Äthylenchlorid und Polysulfid formuliert Naunton (5) folgendermaßen:



In dieser Weise geht die Kondensation unter Abspaltung von Natriumchlorid weiter bis zur Bildung eines Makromoleküls, über dessen Größe nichts bekannt ist. Wir wissen nur, daß ihm folgende Atomgruppierung zugrunde liegt:



Röntgenuntersuchungen machen folgenden Einbau der Schwefelbrücken wahrscheinlich:



Nach Anmeldung des Patentes von Patrick und Mnookin wurde bald eine ganze Reihe ähnlicher Produkte durch Umsetzung von aliphatischen und aliphatisch-aromatischen Polyhalogenkohlenwasserstoffen mit Alkalipolysulfiden aufgefunden. Zahlreiche deutsche Patente der letzten Jahre behandeln solche Stoffe (6), die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. entwickelten Perdurene. Dem im folgenden ausschließlich behandelten Thiokol, das zur Unterscheidung von ähnlichen Kondensationsprodukten Thiokol „A“ heißt, steht in den physikalischen Eigenschaften, insbesondere in der Quellfestigkeit Perdurene G am nächsten. Dieses riecht weniger unangenehm als Thiokol und läßt sich leichter verarbeiten, erreicht aber nicht die hohe Quell-