

896. R. O. Herzog und W. Jancke: Über Kollagen (II.).

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoff-Chemie in Dahlem.]

(Eingegangen am 16. September 1926.)

I. Vor kurzem sind röntgenographische Beobachtungen mitgeteilt worden, aus denen hervorging, daß verschiedenartiges biologisches Material, das man als „Kollagen“ anspricht (Fasern der Fischeschuppen, Rattenschwanz-Sehnen, Flossenstrahlen des Haifisches, Rippe des Kalbes, Chorda aus Haifisch-Embryo), Beugungsbilder liefert, die einander außerordentlich ähnlich sind¹⁾. Ein identisches Diagramm wurde auch von elastischem Gewebe geliefert, dessen Hauptsubstanz als „Elastin“ bezeichnet wird. Aus dieser weitgehenden Identität der Interferenzbilder darf mit sehr großer Sicherheit geschlossen werden, daß am Aufbau aller untersuchten Gewebe die gleiche krystallisierte Substanz beteiligt ist.

Dieser Befund ist nachgeprüft und erweitert worden, insbesondere auch durch die Untersuchung gedehnter Fasern, sowie durch schiefe Aufnahmen. Bei der Dehnung wächst die Intensität der Interferenz-Flecken²⁾. Daß die beobachteten Interferenzen in der Tat durch das Vorhandensein einer krystallisierten Phase erklärt werden, geht aus der folgenden Tabelle hervor, die zeigt, daß sich für alle vermessenen Schwärzungspunkte ganzzahlige Indices auffinden lassen, denen eine einfache (tetragonale) quadratische Form zugrunde liegt. Es läßt sich natürlich an der Hand des geringen Zahlenmaterials keine eindeutige Elementarkörper-Bestimmung durchführen, sondern es gibt neben den hier vorgeschlagenen Kantenlängen sicher noch eine Reihe

Tabelle
der Interferenzen von Kollagen (Cu-K_α-Strahlung).

Punkt	Inten- sität	$\sin \frac{\vartheta}{2}$		$\frac{1\lambda}{d}$	In- dices	Bemerkungen
		beob.	ber.			
A ₁	s	0.0330	0.0329		100	
A ₂	s. st.	0.0658	0.0658		200	
A ₃	m	0.1310	0.1314		400	
S ₁	m	0.1067	0.1083	0.1582	213	
S ₂	m	0.1605	0.1604	0.2090	324	
S ₃	m	0.2302	0.2298	0.3680	417	
S ₄	s	0.2720	0.2727	0.3642	617	
S ₅	s	0.3069	0.3060	0.5304	4210	
D ₁	m	0.1910	0.1912		7117	} wahrscheinlich keine wahren diatropen, sond. Doppelpunkte rührt von Cu-K _β -Strahlung her und gehört zu D ₂ wird bei schiefen Aufnahmen statt D ₂ beobachtet
D ₂	st	0.2695	0.2690		1110	
D ₁ ²	s	0.2417	0.2417			
D ₃	st	0.2645	0.2650		0010	

¹⁾ R. O. Herzog und H. W. Gonell, B. 58, 2228 [1925].

²⁾ Wir haben entsprechende Beobachtungen bereits (1921, Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Ges. z. F. d. W., S. 120) beschrieben. — Bei starker Spannung werden manche Punkte, besonders A₂ und A₃, aufgespalten.

anderer möglicher Kombinationen. Die geringe Zahl der in einen bestimmten Winkelbereich fallenden Interferenzen und der verhältnismäßig große Abstand, der dem Durchstoßpunkt nächst gelegenen Reflexionen deutet auf das Vorhandensein nicht besonders großer Elementarkörper-Kanten hin.

Die Tabelle auf S. 2487 gibt einen Überblick über sämtliche, bisher an Kollagen-Präparaten gefundenen Interferenzen.

A bedeutet die Interferenzen auf dem Äquator, D Reflexionen diatroper Netzebenen, mit S sind die Schichtlinien-Punkte bezeichnet³⁾. Intensität der Interferenz:

s. st. = sehr stark; st = stark; m = mittel; s = schwach. $\frac{\vartheta}{2}$ ist der Reflexionswinkel

in der Bragg'schen Gleichung. In $\frac{1\lambda}{d}$, berechnet nach der Polanyischen Schichtlinien-Beziehung, ist d die Identitätsperiode. Im 6. Stab ist die Indizierung auf Grund der nachstehenden quadratischen Form angegeben.

Das Verhalten der kollagen-haltigen Fasern in polarisiertem Licht gleicht dem eines zweiachsigen Krystalls; es ist also mindestens rhombische Symmetrie anzunehmen. Andererseits ist der Unterschied gegen einen einachsigen Krystall nur sehr geringfügig⁴⁾. Es wurde daher annäherungsweise unter der Voraussetzung tetragonaler Symmetrie gerechnet, wobei sich für die Achsenlängen folgende Werte ergaben: a = b = 23.40 Å.-E., c = 29.06 Å.-E.

Die quadratische Form, nach der in der Tabelle die $\sin \frac{\vartheta}{2}$ -Werte berechnet sind, lautet: $4 \sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0.00432 (h^2 + k^2) + 0.002818 l^2$.

Bei der Aufstellung dieser quadratischen Form lag die Absicht zu Grunde, alle beobachteten Interferenzen einheitlich unterzubringen. Unter diesem Gesichtspunkte war keine Möglichkeit vorhanden, kleinere Kantenlängen zu verwenden. Zwar verhält sich angenähert bei den diatropen Reflexionen $D_2:D_1=4:3$. Dem würde ein c-Wert von 11.68 Å.-E. entsprechen. Auch ist das Verhältnis 7:5 anwendbar, woraus sich für c der Wert 20.34 Å.-E. ergeben würde. Gerechnet wurde mit dem Verhältnis 10:7, das durch die gefundenen $\frac{1\lambda}{d}$ -Werte, besonders von S_1 und S_2 , bedingt wurde. Für a und b kommt wohl eine mögliche Verkleinerung wegen des beobachteten Wertes A_1 nicht in Frage. Eine Verkleinerung des c-Wertes wäre möglich, z. B. bei Vorhandensein einer Mehrfachfaserstruktur oder beim Vorliegen mehrerer kristallisierter, verschiedenartiger Substanzen. Ebenso muß man die Möglichkeiten von Gitterstörungen in Betracht ziehen. Diese Fragen lassen sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht entscheiden.

Das aus den oben angegebenen Kantenlängen errechnete Volumen des Elementarkörpers ist höchst wahrscheinlich ein Maximalwert. Dieses Volumen ist $V = 15920 \text{ Å.-E.}^3$.

Aus der Formel $\frac{V = 1.65 \times 10^{-24} \text{ n.M}}{s}$, in der M das „Molekulargewicht“⁵⁾, n die Anzahl der Bausteine in der Zelle und s die Dichte des Kollagens (etwa = 1.3) bedeutet, berechnet sich n.M 12540. n kann die Werte 1, 2, 4, 8, 16 annehmen. Der Wert l ist recht unwahrscheinlich, das kleinstmögliche n also 2. Daraus folgt $M = 6270$. Dieser Wert dürfte aus oben angeführten Gründen gleichfalls als Maximalwert zu betrachten sein; er ist stark verschieden von der in der 1. Mitteilung angegebenen Schätzung.

Gegen die soeben angeführte quadratische Form sprechen Auslöschungen, d. h. die zu geringe Zahl der beobachteten Interferenzen besonders der niederen Ordnungen.

³⁾ Über die Bezeichnungsweise siehe M. Polanyi, Ztschr. f. Phys. 7, 149 [1921].

⁴⁾ vergl. W. J. Schmidt: Die Bausteine des Tierkörpers in polarisiertem Lichte (1924), S. 276 und 328.

⁵⁾ vergl. B. 58, 2230, 1. Absatz.

2. Aus der Breite der Spektrallinien läßt sich die Teilchengröße der Kollagen-Kryställchen bestimmen nach der Gleichung:⁶⁾

$$H=2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{x} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\theta}{2}}$$

Hierin ist H die Halbwertsbreite, die photometrisch bestimmt wird, wobei die Dicke des Präparates in Abzug zu bringen ist, x ist die Teilchengröße. Es ergab sich in erster Annäherung ein Wert von ca. 90 Å.-E. (9 μμ).

Es befänden sich also unter Zugrundelegung der angegebenen quadratischen Form in einem Teilchen längs jeder Kantenlänge nur ca. 3—4 Elementarkörper. Das ist wahrscheinlich zu wenig, um gerade bei den niederen Ordnungen deutliche Interferenzen zu erzeugen.

3. V. v. Ebener⁷⁾ hat bereits vor langer Zeit die Veränderung der Doppelbrechung von Sehnen bei Behandlung mit Kresol beschrieben. An Gelatine hat A. Möhring⁸⁾ ähnliche Beobachtungen in eingehender und sorgfältiger Art angestellt. Anschließend an die eben beschriebenen Versuche seien daher röntgenographische Beobachtungen an mit Kresol behandelten Sehnen mitgeteilt.

Eine eingespannte Sehne (gleichbleibende Länge) wurde 24 Stdn. mit Kresol bei 38° behandelt, von überschüssigem Kresol befreit und durchleuchtet. Das Röntgenbild verändert sich wesentlich. Der sehr starke Äquatorpunkt A₂ schwimmt, dafür tritt näher am Durchstoßpunkt ein neuer starker Punkt auf, dessen $\frac{\theta}{2}$ -Wert = 0.0398 ist. Nur die diatropen Punkte D₂ und D₂' bleiben unverändert erhalten, die übrigen Punkte verschwinden. Dafür tritt ein breiter, amorpher Ring auf, dessen Schwerpunkt bei $\sin \frac{\theta}{2} = 0.1670$ liegt. Diese Erscheinung scheint darauf hinzuweisen, daß mindestens zwei Substanzen in dem Kollagen enthalten sind. Diese Vermutung soll durch Intensitäts-Untersuchungen bei verschiedenen Spannungen nachgeprüft werden⁹⁾.

Wurde die stark gequollene Sehne ca. 14 Tage lang an der Luft belassen, so verdunstete allmählich das Kresol, die Quellung ging zurück, die Sehne wurde wieder weniger dehnbar. Auch in diesem Zustande zeigte die Sehne das soeben beschriebene Bild.

Nachdem die kresol-haltige Sehne 24 Stdn. mit Benzol ausgewaschen worden war, wurde wieder das ursprüngliche Röntgendiagramm der nicht-behandelten Sehne erhalten. Der Vorgang ist also reversibel. Dieses Verhalten ist auch im Hinblick auf gewisse Beobachtungen bei Cellulose von Interesse.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

⁶⁾ P. Scherrer in R. Zsigmondy, Koll.-Chem., Anhang, 3. Aufl. [1920].

⁷⁾ V. v. Ebener: Untersuchungen über die Ursachen der Anisotropie organisierter Substanzen, Leipzig 1889.

⁸⁾ A. Möhring: Wissenschaft und Industrie 1, 90 [1922].

⁹⁾ Sollte unsere Annahme, daß wenigstens zwei Substanzen im Kollagen enthalten sind, zutreffen, so wäre dies auch für die Theorie der Gerbung wichtig; man wird zu der Vermutung geführt, daß bei gewissen Vorgängen nur die eine — wahrscheinlich die amorphe — Substanz chemisch reagiert.