

für die letztere das Moment 0,8 D. Unsere Ergebnisse stehen im Einklang mit der vor einigen Jahren von *Riemschneider*² durchgeführten relativen Konfigurationsbestimmung von ζ - und η -C₆H₅Cl₇.

Wir danken Herrn Dr. *R. G. Schneider*, Hamburg, für seine Unterstützung bei der Durchführung der dielektrischen Messungen.

Eine Röntgenkleinwinkelinterferenz bei renaturiertem Seidengel.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein und A. Sekora.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Eine etwa 3%ige nach *Coleman* und *Howitt*¹ hergestellte wäßrige Lösung von renaturiertem Seidenfibroin (aus Kokonfäden von *Bombyx mori*) wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum auf 20 Gewichtsprozent eingedunstet. In der erhaltenen klaren, ziemlich viskosen Lösung entstand innerhalb von mehreren Tagen eine Trübung und erfolgte Erstarrung zu gallertiger Konsistenz. Durch nachfolgende Austrocknung entstand daraus ein hornartiger fester Körper. Die röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Stadien des Seidenfibroins von der 20%igen Lösung bis zum harten festen Körper führte zu teilweise überraschenden Feststellungen, über die hier kurz berichtet sei.

Von der klaren 20%igen Lösung erhält man ein Röntgenbild mit diffuser Kleinwinkelstreuung (Abb. 1). Der Versuch, das Diagramm als eine Lösung von verknäuelten Fadenmolekülen — im Sinne der Vorstellungen von *Signer*² über die Seidenlösung — auszuwerten, scheiterte, da der Auslauf der Streukurve, der bei Fadenmolekülen gemäß $\frac{1}{\delta}$ erfolgen müßte³, nach einer zwischen 3 und 4 liegenden negativen Potenz von δ abklingt (Abb. 1, Kurve 2).

Dieser Befund ist kaum anders als durch Annahme mehr globularer

¹ *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1946).

² *R. Signer* und *G. Glanzmann*, J. Makromol. Chem. **5**, Nr. 3 (1951).

³ *O. Kratky* und *G. Porod*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949). — *G. Porod*, J. Polymer Sci. **10**, 157 (1953).

Teilchen deutbar. Trotzdem die Streuung bis zu einem *Braggschen* Wert von 1500 \AA verfolgt wurde (Abb. 1, Kurve 1)⁴, konnte noch kein Umbiegen gegen die Horizontale beobachtet werden, so daß diese mehr globularen Partikel offenbar sehr groß sein müssen. Die Instabilität des Gels ließe es ohne weiteres verstehen, daß globulare Moleküle vom Molekulargewicht etwa 33000 , wie sie *Coleman* und *Howitt* in der verdünnten Lösung annehmen, in dem eingedickten Gel zu wesentlich größeren Gebilden aggregiert sind.

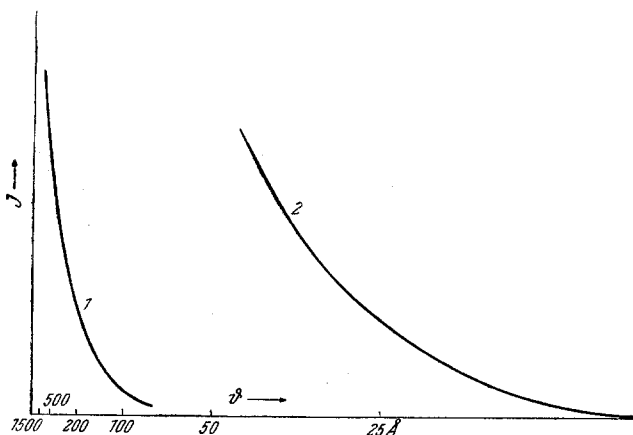


Abb. 1. Monochromatische Streukurve von klarer 20%iger Seidenlösung. Kurve 1: Innerer Bereich, vermessen bis 1500 \AA . Kurve 2: Auslauf. Ordinaten in willkürlichen Einheiten.

Das trüb gewordene Gel zeigt qualitativ keine entscheidenden Unterschiede gegenüber der klaren Lösung. Beim Austrocknen nimmt die diffuse Kleinwinkelstreuung zunächst an Intensität sehr zu und im weiteren Verlaufe können, gleichzeitig mit der Wiederabnahme dieser Intensität, zwei typische Veränderungen im Röntgenbild beobachtet werden.

Im Weitwinkelgebiet entsteht das Diagramm von Seide I⁵ in sehr guter Ausprägung, während sich im Kleinwinkelgebiet eine Interferenz in Form einer sehr deutlichen Inflexion zeigt. Sie wandert mit abnehmender Trocknung etwas nach außen. So weit unsere Beobachtungen reichen, durchläuft sie dabei das Intervall von etwa 100 \AA beim ersten Auftreten

⁴ Die einwandfreie Vermessung bis zu entsprechend kleinen Winkeln war durch Verwendung der von dem einen von uns kürzlich entwickelten Röntgen-Kleinwinkelordnung möglich. Vgl. *O. Kratky*, *Z. Elektrochem.* **58**, 49 (1954).

⁵ *O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *A. Sekora*, *Nature* **165**, 319 (1950).

bis etwa 50 \AA an manchen vollständig getrockneten Gelen. Im hochgequollenen Gel ist sie sehr scharf und wird bei Verschiebung zu größeren Winkeln mehr diffus. Abb. 2 zeigt eine der Schwärzungskurven des trockenen Gels.

Der innerste Reflex im Weitwinkeldiagramm ist breit, die äußeren sind wesentlich schärfer, wie das auch sonst bei Seide I von uns gefunden wurde. Eine vergleichende Betrachtung mit dem sehr ähnlichen Diagramm von Seide II und dem dort bestehenden Zusammenhang mit der äußeren Dimension der kristallinen Bereiche führt zur Auffassung, daß auch bei Seide I die übermolekularen Aggregate eine sehr anisotrope, wahrscheinlich blättchenförmige

Gestalt haben, deren kleinste Dimension in der Gegend von 50 \AA liegen könnte und deren größte sicher weit darüber liegt. Wir kommen so recht zwanglos zur Vorstellung eines „Lamellenpaketes“, wobei der Mittelpunktsabstand benachbarter Lamellen, der sich in der Inflexion zu erkennen gibt, mit zunehmender Trocknung abnimmt.

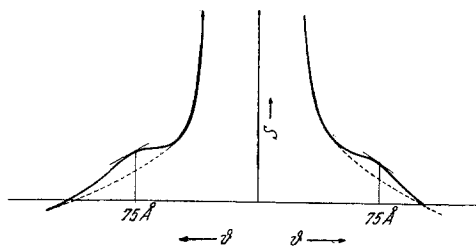


Abb. 2. Streukurve des eingetrockneten Seidengels.

Eine auf Grundlage dieser Vorstellung versuchsweise durchgeführte Auswertung erforderte die Multiplikation der Kleinwinkelstreucurve mit δ^2 zur Elimination des *Lorentz*-Faktors der Lamellenfläche⁶. Die resultierenden Maxima geben dann den Mittelpunktsabstand der Lamellen, der mit dem angegebenen *Braggschen* Wert der Inflexionspunkte praktisch übereinstimmt. Die mittlere relative Schwankung des Mittelpunktsabstandes kann nicht allzu groß sein und eine rohe Schätzung aus der Gestalt des Gitterfaktors führt auf etwa 0,4 bis 0,5.

Natürlich handelte es sich hier zunächst nur um einen Deutungsversuch, der weiter überprüft wird.

Durch diese Experimente ist neuerlich gezeigt, daß die mit Cupriäthylendiamin wieder in Lösung gebrachte Seide der nativen weitgehend entspricht: auch diese gibt bei Eintrocknung der nativen Spinnrüse das gleiche Weitwinkeldiagramm von Seide I, wie es nun aus dem renaturiertem Gel erhalten wurde.

Es sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, daß der vermutliche Wert der Lamellendicke von etwa 50 \AA bemerkenswert gut mit der

⁶ G. Porod, Acta Physica Austriaca 3, 66 (1949). — H. Janeschütz-Kriegl, O. Kratky und G. Porod, Z. Elektrochem. 56, 146 (1952).

Micelldicke übereinstimmt, wie wir sie aus dem Blockierungseffekt der Tyrosindissoziation bei Seidenfilmen berechnet haben⁷.

Auffallend gut ist auch die Übereinstimmung dieses Dickenwertes mit der Grundperiode der in der nativen Seide vorkommenden wachsartigen Substanz, die wir einerseits durch Laugenbehandlung an frischen Filmen zur Kristallisation bringen konnten (orientierte Einlagerung in das micellare System der Seide), andererseits extrahierten und in Substanz untersuchten⁸. Der Gedanke, daß diese Fettsäuremoleküle, deren Zusammenhang mit der Eiweißpolymerisation in anderen Fällen erwiesen ist⁹, gewissermaßen ein „Maßband“ für die Dicke der Lamellen (und damit für die eine Dimension auch der globularen Teilchen) darstellt, ist zweifellos wert, weiter verfolgt zu werden.

Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isotopentrennung auf chemischem Wege.

(Kurze Mitteilung.)

Von

G. Wagner und A. Pelz,

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien,

und

M. J. Higatsberger,

I. Physikalisches Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 22. März 1954.)

Lange Zeit hindurch war das Problem der Isotopentrennung zunächst ausschließlich eine Domäne der Experimentalphysik. Doch zeigten schon 1935 Urey und Mitarbeiter in einer theoretischen Arbeit¹, daß — insbesondere bei den leichteren Elementen — eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses mit Hilfe chemischer Austauschreaktionen möglich sein muß. Es gelang ihnen ferner, auf Grund thermodynamischer Über-

⁷ E. Schauenstein, O. Kratky und O. Gold, Melliland Textilber., im Druck.

⁸ O. Kratky, E. Schauenstein und A. Sekora, Nature **165**, 527 (1950); **170**, 796 (1952). — O. Kratky und E. Schauenstein, Faraday Soc. Discussion Nr. 11, 171 (1951).

⁹ E. Müller, Zbl. allg. Pathol. pathol. Anatom. **85**, 300 (1949).

¹ H. C. Urey und L. J. Greiff, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 321 (1935); Zusammenfassung der älteren Literatur: W. Walcher, Ergebn. d. exakt. Nat. XVIII, S. 197—206 (1939).