

Über das Reaktionsprodukt von p,p'-Difluor-m,m'-dinitrodiphenylsulfon mit Seidenfibroin:

Verhalten gegen Salzsäure, Ameisensäure,
Cupriäthylendiamin und Lithiumbromid*¹.

Von

Helmut Zahn und Herbert Zuber.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Mit 9 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. April 1954.)

1. Während unbehandeltes Fibroin in konz. Salzsäure, in Cupriäthylendiamin und in Lithiumbromid molekular gelöst wird, erfahren mit p,p'-Difluor-m,m'-dinitrodiphenylsulfon behandelte Fibroinpräparate nur eine beträchtliche Verkürzung, keine Lösung in denselben Reagenzien.

2. Die Doppelbrechung und die Orientierung des Röntgenogramms verschwinden nach der Kontraktion. Durch Dehnen der ausgewaschenen Präparate kann man das ursprüngliche Faserröntgenogramm des Fibroins regenerieren.

3. Die Ergebnisse beweisen das Vorliegen von Hauptvalenzbrücken zwischen verschiedenen Ketten in den tyrosinreichen Segmenten des Fibroins.

4. Vernetztes Fibroin ist ein Modell für Superkontraktionsversuche (Superkontraktion vom Typus der Wasserstoffbrückenspaltung) und verhält sich in vielen Punkten wie unbehandeltes Keratin mit seinen nativen Disulfidbrücken in den cystinreichen Segmenten.

5. Das mit Cupriäthylendiamin kontrahierte Sulfonfibroin zeigt im Röntgenogramm bei 6,5 Å einen Ring, der dem eingebauten Cupriäthylen-diamin-Fibroinkomplex zugeschrieben werden kann.

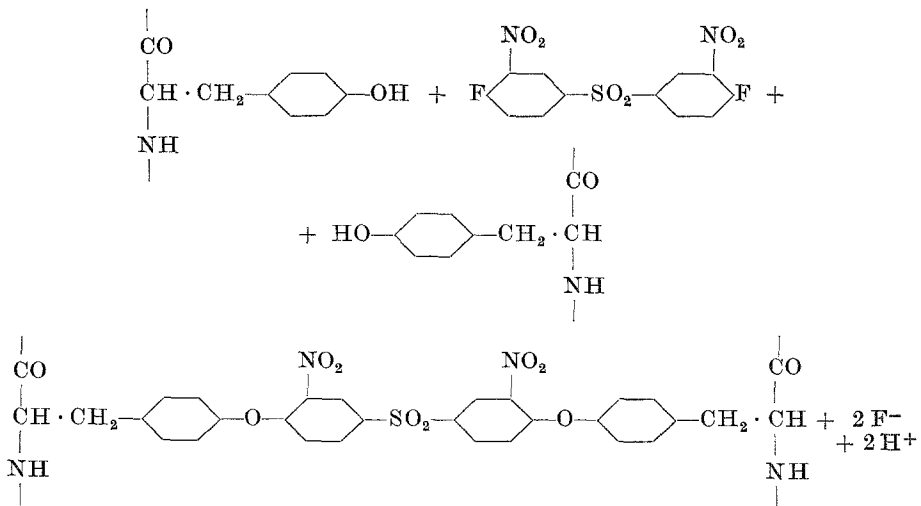
* Herrn Prof. Dr. L. Ebert zum 60. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

¹ 8. Mitteilung über Reaktionen aromatischer aktiver Fluorverbindungen mit Aminosäuren und Proteinen. 7. Mitteilung vgl. H. Zahn und D. Wegerle, Das Leder 1954 (im Druck).

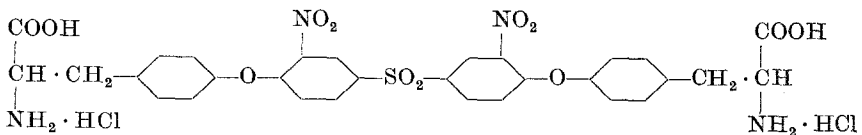
6. Die Quellung und Kontraktion von Fibroin in Ameisensäure wird durch den Einbau von Sulfonbrücken wesentlich verringert.

1. Einleitung.

Vor kurzem hatten wir gefunden, daß p,p'-Difluor-m,m'-dinitrodiphenylsulfon^{1a}, kurz „FF-Sulfon“ genannt, seine beiden reaktionsfähigen Fluoratome gegen die Phenolgruppen von Tyrosinresten im Seidenfibroin austauscht. Dadurch entstehen kovalente Diphenylsulfonbrücken im Fibroin, entsprechend folgendem Schema:



Folgende Befunde sprechen für diese eigenartige Vernetzungsreaktion: Aus der Abnahme des Tyrosingehaltes von 12,5% auf 3,2% kann berechnet werden, daß eine bifunktionelle Reaktion des FF-Sulfons zu einer Gewichtszunahme von 7,8% führen muß. Eine nur einseitige Reaktion des FF-Sulfons mit Tyrosin ließe eine Gewichtszunahme von 15,6% erwarten. Gefunden wurden 8,4%. Auch der S-Gehalt des vernetzten Fibroins stimmt mit der Rechnung überein. Hydrolysiert man die vernetzte Faser mit 6 n Salzsäure, so erhält man im Hydrolysat als unlösliches Rohprodukt das Sulfon-bis-tyrosin-dihydrochlorid in einer Ausbeute von 80 bis 90% d. Th.:



^{1a} H. Zahn und H. Zuber, Ber. dtsch. chem. Ges. 86, 172 (1953).

Die experimentellen Einzelheiten werden an anderem Orte veröffentlicht.

An Kalottenmodellen (Abb. 1) ließ sich zeigen, daß die Diphenylsulfonbrücke zwischen zwei benachbarten Polypeptidkettenrosten nicht in einem Winkel von 90° untergebracht werden kann, sondern sich etwa parallel von oben nach unten erstreckt und ein Tyrosinphenol der Kette 1 mit dem 5 bis 6 Aminosäurereste weiter entfernten Tyrosinphenol der Kette 2 reagieren kann. Dies führte schließlich — wie an anderem Orte gezeigt werden wird — zu der Feststellung, daß im Seidenfibroin die Tyrosinreste und auch Glutaminsäure, Asparaginsäure, Arginin, Lysin, Threonin, Phenylalanin, Leucin, Valin, Prolin² gehäuft im sogenannten „amorphen“ Segment vorkommen. Die Frage aber, ob Tyrosinreste ein und derselben Kette oder benachbarter Ketten vernetzt wurden, ließ sich zunächst durch chemische Untersuchungen nicht klären.

Dagegen sprechen die im folgenden beschriebenen Eigenschaften des mit FF-Sulfon umgesetzten Fibroins für eine echte intermolekulare („interchenare“; chena = Kette) Vernetzungsreaktion, also zwischen Tyrosinresten *verschiedener* Ketten.

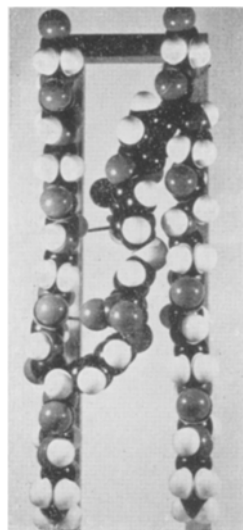


Abb. 1. Das Kalottenmodell zeigt die eingebaute Diphenylsulfonbrücke zwischen zwei benachbarten Polypeptidketten (Backbone-Ebene senkrecht zur Bildebene).

2. Verhalten von Sulfon-Fibroin gegen konz. HCl.

Während unbehandeltes Fibroin in konzentrierter Salzsäure schon bei Zimmertemperatur rasch in Lösung geht, wirkt diese Säure auf die vernetzte Faser wesentlich weniger intensiv. Konz. Salzsäure löst die Faser erst nach etwa 5 Stdn. auf. Der Lösungsvorgang nach dieser Zeit beruht auf einem hydrolytischen Abbau der Peptidbindungen. Bei der Behandlung mit konz. Salzsäure schrumpft die zunächst ungelöste Faser auf etwa ein Drittel ihrer ursprünglichen Länge zusammen. So wurde in konz. Salzsäure innerhalb 45 Sek. eine Kontraktion des Faserbündels von 53% beobachtet. Die Abb. 2 zeigt den Kontraktionsvorgang unter dem Mikroskop. Die kontrahierte Faser läßt sich mit Wasser auswaschen,

² Diese wurden in Brückenpeptiden angetroffen. H. Zuber, Dissertation Heidelberg (1953). — H. Zahn und H. Zuber, Textil-Rundschau (St. Gallen) 9, 119 (1954).

wobei eine durch Abnahme der Längsquellung bedingte weitere Kontraktion von etwa 10% stattfindet (Gesamtkontraktion: 63%).

Die feuchten Fäden sind kautschukelastisch, haben einen negativen Ausdehnungskoeffizienten und verfestigen sich sowohl durch Dehnen (Kristallisation) als auch durch Trocknen wieder. Die vor der Salzsäurebehandlung stark doppelbrechende Sulfonfaser (siehe Abb. 2b) verliert

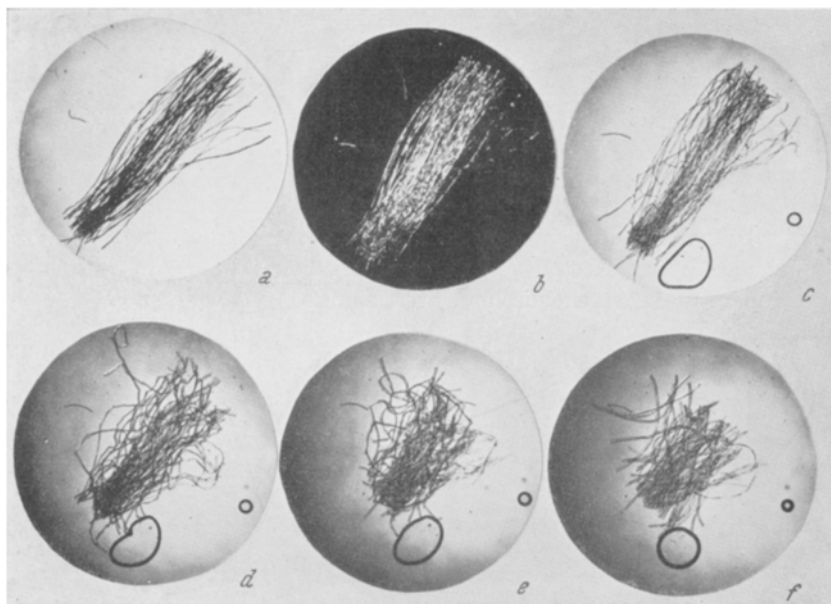


Abb. 2. a), b) Unkontrahiertes Faserbündel des vernetzten Fibroins im Hellfeld sowie polarisierten Licht. c) bis f) Kontraktion desselben Faserbündels des vernetzten Fibroins mit konz. HCl unter dem Mikroskop (Temperatur 20° C).

nach der Kontraktion in konz. Salzsäure ihre Doppelbrechung. Diese tritt nach dem Dehnen wieder auf. Die röntgenographische Untersuchung ergab folgendes: Vernetztes Fibroin liefert ein ganz ähnliches Faser-röntgenogramm wie unbehandelte Seide (Abb. 3a und b). Der Einbau der geräumigen Diphenylsulfonbrücken hat offensichtlich das Kleinperiodengitter nicht verändert. Man wird ähnlich wie *K. H. Meyer* und *H. Mark*³ annehmen dürfen, daß die Reaktion nicht im kristallinen Bereich erfolgt ist, da im Gitter des Fibroins kein Platz für Tyrosin ist und der Einbau des neuen Moleküls das Gitter hätte aufweiten müssen. Das Kalottenmodell (Abb. 1) zeigt auch, daß die Brücke nur untergebracht werden kann, wenn der Abstand zwischen benachbarten Kettenrosten

³ *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1932 (1928).

in der Seitenkettenrichtung 10 \AA wie im β -Keratin beträgt. In den kristallinen Bereichen der Seide beträgt der Molekülabstand in Seitenkettenrichtung nur $5,3 \text{ \AA}$ (R. Brill⁴).

Die Röntgenaufnahme des in Salzsäure kontrahierten, mit Wasser gewaschenen und an der Luft getrockneten Sulfon-Fibroins zeigt an Stelle des gewohnten Faserdiagramms nur zwei diffuse Interferenzringe (Tabelle 2: I und Abb. 4a). Die Lage der beiden Netzebenenabstände ($9,20$ und $4,26 \text{ \AA}$) ist mit den scharfen und starken Reflexen des Faserdiagramms des unbehandelten Fibroins identisch. Der Verlust der Kristallorientierung entspricht dem Verschwinden der Doppelbrechung.

Eigenartig ist das Röntgenogramm des in Salzsäure kontrahierten und mit Wasser ausgewaschenen, aber nicht getrockneten Sulfon-Fibroins (V, Tabelle 2, Abb. 5a): Hier findet man zwei diffuse Interferenzringe, denen sich Netzebenenabstände von $3,5$ und $\sim 7 \text{ \AA}$ zuordnen lassen, die wir dem Wasser zuschreiben möchten⁵. Das getrocknete Präparat liefert wieder

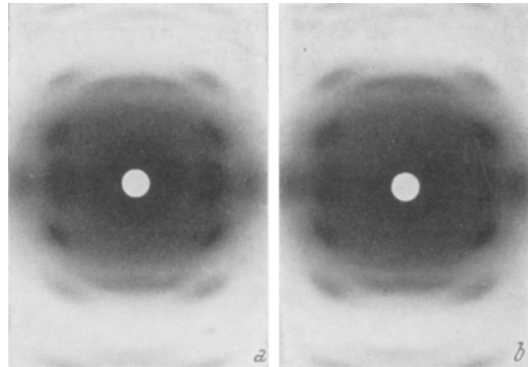


Abb. 3. Röntgenogramm von a) unbehandeltem Fibroin, b) vernetztem Sulfon-Fibroin.

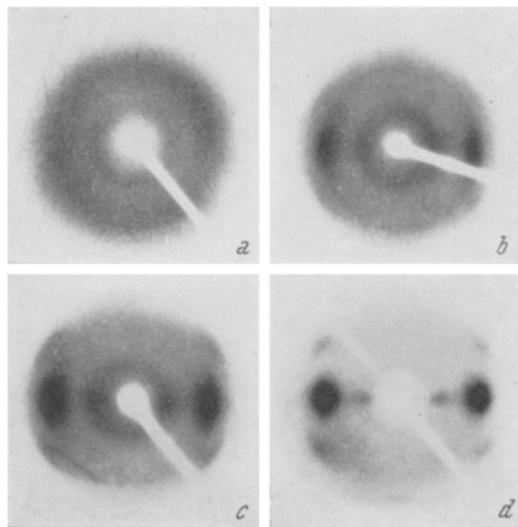


Abb. 4. Röntgenogramme: a) Vernetztes Fibroin in konz. HCl kontrahiert (63%). b) Vernetztes Fibroin in konz. HCl kontrahiert von $3,7$ bis $5,0$ cm gedehnt. c) Vernetztes Fibroin in konz. HCl kontrahiert von $3,7$ bis $7,0$ cm gedehnt. d) Vernetztes Fibroin in konz. HCl kontrahiert von $3,7$ bis $10,0$ cm gedehnt.

⁴ R. Brill, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 61 (1943).

⁵ Verglichen wurde mit einer Röntgenaufnahme von reinem Wasser (Tabelle 2, Abb. 8a).

Tabelle 1. Kontraktion von Fibroinpräparaten.

Fibroinpräparat	Reagenz	Temperatur ° C	Kontraktion %	Kautschuk- elastisch	
Vernetztes Fibroin	1. 36% HCl	20	53	} 63	+
	2. H ₂ O	20	10		+
Vernetztes Fibroin	Cupriäthylendiamin	20	60		+
Vernetztes Fibroin	Lithiumbromid	70	63		+
Unbehandeltes Fibroin	Ameisensäure	20	20—22		+
Monofunktionell umgesetztes Fibroin	Ameisensäure	20	20—22		+
Vernetztes Fibroin	Ameisensäure	20	2—4		?

Tabelle 2. Einige Röntgeninterferenzen von Sulfon-Fibroinpräparaten (HCl-Versuche).

Nr.	Präparat ⁶	d (Å)	Lage	Intensität	Ausbildung
I	Sulfon-Fibroin in HCl kontrahiert, mit Wasser gewaschen	9,20	Ring	st	scharf
		3,6—4,8	Ring	st	diffus
		Max. 4,26			
II	Sulfon-Fibroin in HCl kontrahiert, von 3,7 bis 5,0 cm gedehnt, mit Wasser gewaschen	9,2	Ring	st	diffus
		4,33	Äquator	st	Sichellänge 60°
		4,33	Ring	s	scharf
III	Sulfon-Fibroin in HCl kontrahiert, von 3,7 bis 7,0 cm gedehnt, mit Wasser gewaschen	9,2	Äquator	m	diffus
		9,2	Ring	m	
		4,7	Äquator	s	
		4,30	Äquator	st	Sichellänge 45°
		3,55	Meridian	ss	
IV	Sulfon-Fibroin in HCl kontrahiert, von 3,7 bis 10,0 cm gedehnt, mit Wasser gewaschen	9,20	Äquator	st	scharf
		4,76	Äquator	m	
		4,33	Äquator	st	scharf, Sichellänge 30°
		3,55	Meridian	s	scharf
V	Sulfon-Fibroin in HCl kontrahiert, mit Wasser gewaschen. Aufnahme der feuchten Faser	6,9—7,0	Ring	m	diffus
		2,9—3,9	Ring	st	diffus
		Max. 3,5			
VI	Wie Nr. V, Präparat wieder getrocknet	9,2	Ring	st	diffus
		4,3	Ring	st	diffus
		Wasser	6,9—7,0	Ring	st
		3,5	Ring	st	diffus

ein desorientiertes Seidenröntgenogramm (VI, Tabelle 2, Abb. 5b). Möglicherweise besteht ein Zusammenhang mit dem Röntgenogramm

⁶ Wenn nicht anders angegeben, getrocknet.

sowohl des mit Wasser oder Ameisensäure gequollenen als auch des getrockneten Gels der sogenannten Seide I, die aus löslichem Fibroin (Coleman und Howitt⁷) durch Ausfällen gebildet wird. Kratky und Schauenstein⁸ fanden im Röntgenogramm des feuchten Gels Reflexe bei 3,5 und 7 Å und beim getrockneten Gel das desorientierte Seidenröntgenogramm. Voll auf die ursprüngliche Länge gedehnte Sulfonfäden liefern wieder ein Röntgenogramm, das in Lage und Intensität der Reflexe nicht vom Röntgenogramm un behandelter Seide zu unterscheiden ist (IV, Tabelle 2, Abb. 4d).

Die teilweise gedehnte Faser zeigt entsprechend dem zunehmenden Dehnungsgrad eine zunehmende Orientierung (II und III, Tabelle 2, Abb. 4b, von 3,7 bis 5 cm; Abb. 4c, von 3,7 bis 7 cm gedehnt).

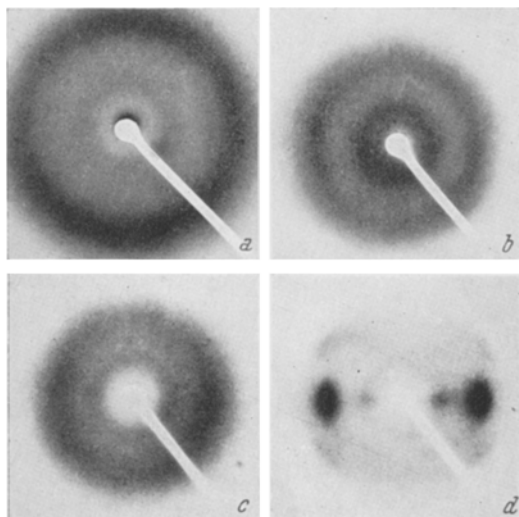


Abb. 5. Röntgenogramme: a) Vernetztes Fibroin in konz. HCl kontrahiert (63%), Aufnahme der mit Wasser befeuchteten Faser. b) Präparat wie unter a), wieder getrocknet. c) Vernetztes Fibroin mit Lithiumbromid 63% kontrahiert. d) Vernetztes Fibroin mit Lithiumbromid 63% kontrahiert und wieder gedehnt.

3. Verhalten gegen Ameisensäure.

Wie bereits von K. H. Meyer festgestellt worden ist, vermag Ameisensäure das Seidenfibroin stark zu quellen. Dabei kontrahiert die Faser um 20 bis 22% und wird kautschukelastisch. Das normale Röntgenogramm verschwindet. Dafür treten zwei verwaschene Interferenzringe auf, welche offensichtlich der Ameisensäure zuzuschreiben sind, da diese das gleiche Röntgenogramm liefert. Beim Auswaschen mit Wasser wird die Faser fest und im Röntgenogramm erscheinen wieder die normalen Seidenreflexe. Dagegen kontrahiert das vernetzte Sulfon-Fibroin nur etwa um 2 bis 4%. Vergleichsweise wurde auch eine Faser in Ameisensäure gequollen, die mit dem analogen, monofunktionellen p-Fluor-m,m'-dinitrodiphenylsulfon umgesetzt war. Hier war eine Vernetzung

⁷ D. Coleman und F. O. Howitt, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 190, 145 (1947).

⁸ O. Kratky und E. Schauenstein, Faraday Soc. Discuss. 11, 171 (1951).

der Faser nicht möglich und die Kontraktion betrug hier wieder 20 bis 22%. Die Kautschukelastizität war die gleiche wie bei der unbehandelten Faser in Ameisensäure.

Tabelle 3. Einige Röntgeninterferenzen von Sulfon-Fibroin-Präparaten (Ameisensäureversuche).

Nr.	Präparat ⁹	d Å	Lage	Intensität	Ausbildung	
VII	Unbehandeltes Fibroin mit Ameisensäure gequollen, 22 bis 24% kontrahiert. Aufnahme: mit Ameisensäure befeuchtet	7,6	Ring	st	diffus	
		3,8	Ring	m	diffus	
VIII	Unbehandeltes Fibroin mit Ameisensäure gequollen, 22 bis 24% kontrahiert, mit Wasser gewaschen. Aufnahme: mit Wasser befeuchtet	9,3	Äquator	m	diffus	
		4,8	Äquator	m		
		4,33	Äquator	st	scharf	
		3,5	Meridian	s	diffus	
		+ Wasserringe				
IX	Sulfon-Fibroin mit Ameisensäure gequollen, 2 bis 4% kontrahiert. Aufnahme: mit Ameisensäure befeuchtet	7,6	Ring	m	diffus	
		4,33	Äquator	st	Sichellänge 60°	
		3,8	Ring	st	scharf diffus	
X	Sulfon-Fibroin mit Ameisensäure gequollen, 2 bis 4% kontrahiert, mit Wasser gewaschen. Aufnahme: mit Wasser befeuchtet	9,5	Äquator	s	diffus	
		4,80	Äquator	m		
		4,33	Äquator	st	scharf	
		+ Wasserringe				
	Ameisensäure (90%)		7,6	Ring	st	diffus
			3,8	Ring	st	diffus
Wasser		6,9—7,0	Ring	st	diffus	
		3,5	Ring	st	diffus	

Das normale Seidenröntgenogramm ist beim mit Ameisensäure gequollenen unbehandelten Fibroin (ebenso beim monofunktionell umgesetzten) verschwunden, während beim vernetzten Fibroin die starken Äquatorreflexe des Seidenröntgenogramms in Form einer Sichel neben den diffusen Interferenzringen der Ameisensäure¹⁰ noch sichtbar sind (VII, IX, Tabelle 3, Abb. 6a und c). Beim vernetzten Sulfon-Fibroin wird durch die eingebauten Brücken eine Zerstörung der Kristallite weitgehend verhindert. Das Röntgenogramm der wieder mit Wasser gewaschenen Fasern entspricht in allen drei Fällen wieder einem normalen

⁹ Wenn nicht anders angegeben, getrocknet.

¹⁰ Vergleichsaufnahme: reine Ameisensäure (Tabelle 3, Abb. 8b).

Seidenröntgenogramm (mit Wasserhalos) (VIII, X, Tabelle 3, Abb. 6b und d). Beim Auswaschen mit Wasser bleibt die Faser kontrahiert. Sie läßt sich aber auf die ursprüngliche Länge dehnen.

4. Verhalten gegen Cupriäthylendiamin.

Cupriäthylendiamin (6/8), das heißt eine Lösung von 6 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ und 8 g Äthylendiamin in 100 ccm Wasser, löst nach Coleman und Howitt⁷ unbehandeltes Fibroin molekular auf. Vernetztes Fibroin wird nicht gelöst, sondern kontrahiert nach wenigen Sek. um 60%. Die kontrahierte Faser ist vio-

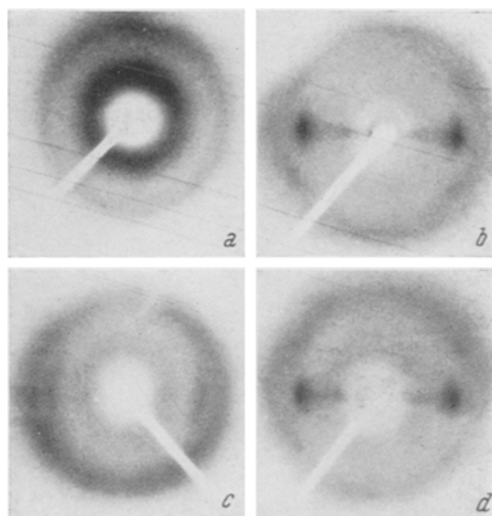


Abb. 6. Röntgenogramme: a) Unbehandeltes Fibroin mit Ameisensäure gequollen und 22 bis 24% kontrahiert. b) Unbehandeltes Fibroin mit Ameisensäure gequollen und 22 bis 24% kontrahiert, Säure mit Wasser ausgewaschen. c) Vernetztes Fibroin mit Ameisensäure gequollen und 2 bis 4% kontrahiert. d) Vernetztes Fibroin mit Ameisensäure gequollen und 2 bis 4% kontrahiert, Säure mit Wasser ausgewaschen.

Tabelle 4. Einige Röntgeninterferenzen von Sulfon-Fibroinpräparaten (Cupriäthylendiamin-Versuche).

Nr.	Präparat ¹¹	d (Å)	Lage	Intensität	Ausbildung
XI	Sulfon-Fibroin mit Cupriäthylendiamin kontrahiert, mit Wasser gewaschen	6,5 3,6—5,7	Ring breiter Ring	st m	scharf diffus
XII	Sulfon-Fibroin mit Cupriäthylendiamin kontrahiert, mit Wasser gewaschen, wieder voll gedehnt	6,5 4,33	Ring Äquator	st st	scharf scharf
XIII	Sulfon-Fibroin mit Cupriäthylendiamin kontrahiert, mit n/10 HCl ausgewaschen	9,2 3,6—4,8 Max. 4,26	Ring Ring	st st	scharf diffus
XIV	Sulfon-Fibroin mit Cupriäthylendiamin kontrahiert, mit n/10 HCl ausgewaschen, wieder voll gedehnt	9,2 4,7 4,3 3,5	Äquator Äquator Äquator Meridian	st s st s	scharf scharf scharf scharf

¹¹ Wenn nicht anders angegeben, getrocknet.

lettbraun gefärbt. Das komplex gebundene Kupfer läßt sich mit Wasser nicht auswaschen. Eine kurze Behandlung mit 0,1 n HCl zerstört den Cu-en-Proteinkomplex und löst das Kupfer heraus, wobei die Faser wieder ihre ursprüngliche gelbe Farbe annimmt.

Wie die in Salzsäure, so sind auch die in Cupriäthylendiamin kontrahierten Fäden kautschukelastisch. Im trockenen Zustande sind sie fest. Solange das Kupfer komplex eingebaut ist, sind die kontrahierten Fasern

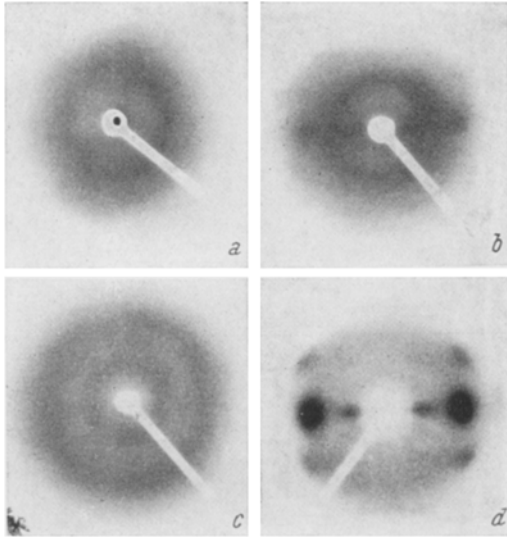


Abb. 7. Röntgenogramme: a) Vernetztes Fibroin mit Cupriäthylendiamin 60% kontrahiert. b) Vernetztes Fibroin mit Cupriäthylendiamin 60% kontrahiert und wieder voll gedehnt. c) Vernetztes Fibroin mit Cupriäthylendiamin 60% kontrahiert und mit 0,1n HCl ausgewaschen. d) Vernetztes Fibroin mit Cupriäthylendiamin 60% kontrahiert, wieder voll gedehnt und mit 0,1n HCl ausgewaschen.

entspricht (XII, Tabelle 4, Abb. 7b). Entfernt man das gebundene Kupfer mit 0,1 n HCl, so treten im Röntgenogramm der kontrahierten Faser zwei Ringe bei 9,2 und 4,26 Å auf, die wie beim mit konz. Salzsäure kontrahierten Fibroin den desorientierten Kristalliten des Fibroins zuzuordnen sind (XIII, Tabelle 4, Abb. 7c). Dehnt man das Präparat, so erhält man ein normales Fibroinröntgenogramm (XIV, Tabelle 4, Abb. 7d).

Wir glauben, daß das Kupfer in den Kristalliten an die Peptidgruppen gebunden ist und daher auch beim Auswaschen oder beim Trocknen ein Einschnappen der benachbarten Peptidketten zum laminaren, durch

im feuchten Zustand kautschukelastisch und lassen sich nicht durch Dehnen verfestigen. Sie werden aber beim Dehnen sofort fest, wenn man das komplex gebundene Kupfer mit Säure entfernt.

Das Röntgenogramm der kupferhaltigen Fasern zeigt im kontrahierten Zustand einen scharfen Ring bei 6,5 Å und daneben einen diffusen bandförmigen Ring von 3,6 bis 5,7 Å (XI, Tabelle 4, Abb. 7a). Das Röntgenogramm der gedehnten Faser enthält denselben scharfen Ring bei 6,5 Å und einen scharfen Äquatorreflex bei 4,3 Å, der dem üblichen „backbone“-Reflex der Seide (4,33 Å)

Wasserstoffbrücken verbundenen Kettenrost (vgl. *H. Nowotny* und *H. Zahn*¹²) zum größten Teil verhindert.

Zu ähnlichen Ergebnissen bei Versuchen an Wolle kamen *C. S. Whewell* u. a.¹³ (siehe Diskussion). Ebenso vermuteten *Coleman* und *Howitt*⁷ bei der Darstellung des löslichen Fibroins eine komplexe Bindung des Kupfers an die Peptidbindungen des Fibroins.

Beim Auswaschen mit verdünnter Salzsäure wird der Cu-en-Proteinkomplex zerstört und die Wasserstoffbrücken in den Kristalliten zurückgebildet. Die Faser bleibt aber kontrahiert, da die Kristallite desorientiert sind.

Ähnliche Ergebnisse sollten auch bei Behandlung mit Kupferammoniumhydroxyd, Nickelammoniumhydroxyd und Nickeläthylendiamin zu erwarten sein. Entsprechende Versuche stehen noch aus.

5. Verhalten gegen Lithiumbromid.

Nach *von Weimarn*¹⁴ löst sich Fibroin in wäßrigem Lithiumbromid nach kurzer Behandlung bei mittleren Temperaturen (70° C) auf. Läßt man auf vernetztes Sulfon-Fibroin eine 60%ige wäßrige Lithiumbromidlösung einwirken, so findet auch hier die gleiche Kontraktion wie mit konz. Salzsäure oder Cupriäthylendiamin statt. Die Faser kontrahiert um 63%. Die mit Wasser ausgewaschene Faser zeigt ein desorientiertes Seidenröntgenogramm (XV, Tabelle 5, Abb. 5c).

Die kontrahierte und ausgewaschene Faser ist kautschukelastisch, wird aber beim Dehnen auf die ursprüngliche Länge und auch beim

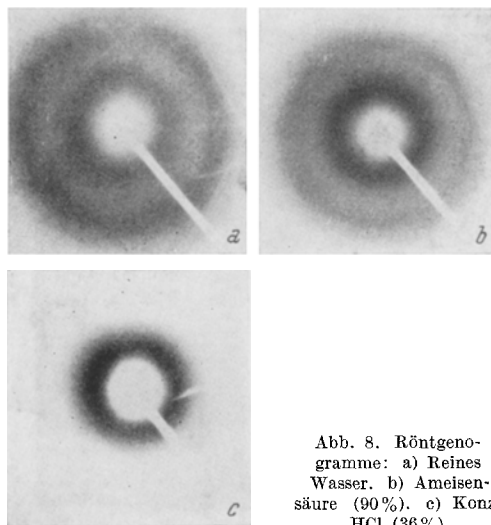


Abb. 8. Röntgenogramme: a) Reines Wasser. b) Ameisensäure (90%). c) Konz. HCl (36%).

¹² *H. Nowotny* und *H. Zahn*, Z. physik. Chem., Abt. B **51**, 265 (1942); Z. physik. Chem. **192**, 333 (1943).

¹³ *C. S. Whewell* und *H. J. Woods*, Nature **154**, 546 (1944). — Célébration du 75me Anniversaire de l'A. I. G. Congrès international des Sciences appliquées à l'Industrie Textile, S. 103. Ghent, 1951. — *C. S. Whewell* und *J. W. Bell*, J. Soc. Dyers Col. **68**, 299, 305 (1952).

¹⁴ *P. P. von Weimarn*, Canad. Chem. Met. **10**, 227 (1926). — Siehe auch *E. J. Ambrose*, *C. H. Bamford*, *E. Elliot* und *W. E. Hanby*, Nature **167**, 264 (1951).

Tabelle 5. Einige Röntgeninterferenzen von Sulfon-Fibroinpräparaten (Lithiumbromid-Versuche).

Nr.	Präparat ¹⁵	d (Å)	Lage	Intensität	Ausbildung
XV	Sulfon-Fibroin mit Lithiumbromid kontrahiert, mit Wasser gewaschen	9,2	Ring	st	scharf
		3,6—4,8	Ring	st	diffus
		Max. 4,3			
XVI	Sulfon-Fibroin mit Lithiumbromid kontrahiert, mit Wasser gewaschen und voll gedehnt	9,2	Äquator	st	scharf
		4,8	Äquator	st	scharf
		4,33	Äquator	st	scharf
		3,5	Meridian	s	

Trocknen fest, wobei das normale Seidenröntgenogramm wieder erscheint (XVI, Tabelle 5, Abb. 5d). Eine analoge Kontraktion mit Lithiumbromid bei Wolle fand *Alexander*¹⁶. Die Wolle kontrahiert dabei um 14%. Dabei tritt ein desorientiertes β -Keratin (d-Keratin)-röntgenogramm auf. Interessant ist hier das unterschiedliche Verhalten von Wolle bei der Behandlung von Lithiumbromid und von Kupferammoniumhydroxyd (*Whewell*).

6. Diskussion der Ergebnisse.

a) Löslichkeitsversuche.

Es ist wohlbekannt, daß die Löslichkeit vernetzter Makromoleküle geringer ist als diejenige linearer Kettenmoleküle. Eines der ersten Beispiele lieferte Styrol. Dieses ist in Benzol leicht löslich, es wird jedoch nach Einbau von Hauptvalenzquerbrücken, z. B. durch Copolymerisation mit Divinylbenzol darin unlöslich und quillt nur noch¹⁷.

Wichtige Beispiele aus der Chemie der Faserproteine liefern Kollagen und Keratin. Während unbehandeltes Haut- oder Sehnenkollagen in heißem Wasser schon bei 65° C stark schrumpft und verleimt, hält mit Formaldehyd behandeltes und Querbrücken enthaltendes Kollagen höhere Temperaturen aus. Aus der Thermodynamik der Schrumpfungsvorgänge konnten *Weir* und *Carter*¹⁸ die Zahl und den Abstand der Querbrücken längs der Faserrichtung berechnen.

Wolle enthält etwa 12% Cystin. Diese Bisaminosäure kann — neben der normalen Peptidbindung — über ihre Disulfidgruppe (—S—S—) eine Brücke zwischen zwei verschiedenen Ketten bilden. Je nachdem ob die Brücke quer oder parallel zu den Hauptketten liegt, handelt es

¹⁵ Wenn nicht anders angegeben, getrocknet.

¹⁶ *P. Alexander*, *Melliand Textilber.* **31**, 550 (1950).

¹⁷ *H. Staudinger* und *W. Heuer*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **67**, 1164 (1934). — *H. Staudinger* und *E. Husemann*, *ibid.* **68**, 1618 (1935).

¹⁸ *C. E. Weir* und *J. Carter*, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **44**, 599 (1950).

sich um Quer- oder Längsbrücken. Solche Längsbrücken wurden erstmalig von dem einen von uns diskutiert¹⁹.

Während unbehandelte Wolle mit intakten Cystinbindungen bei 65° C in 0,1 n NaOH nur 12% Substanz abgibt, verliert reduzierte Wolle, deren Cystinbindungen zur Hälfte in Cysteingruppen gespalten sind, 50% ihres Gewichtes bei der gleichen Behandlung. Unbehandelte Wolle ist gegen Pankreatin recht beständig. Reduzierte Wolle wird dagegen enzymatisch stark angegriffen²⁰.

Auf der Grundlage dieser und vieler anderer Erfahrungen der makromolekularen Chemie kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit aus den oben beschriebenen Versuchen an Seide schließen, daß die mit FF-Sulfon behandelten Präparate echte Hauptvalenzquerbrücken enthalten, und daß die Diphenylsulfonbrücken verschiedene Ketten verbinden. Diese Annahme erklärt alle beschriebenen Experimente, die Unlöslichkeit der Sulfonseide in den typischen Lösungsmitteln für unbehandeltes Fibroin, wie Cupriäthylendiamin, Lithiumbromid, und die Tatsache, daß konz. Salzsäure unbehandeltes Fibroin sofort, Sulfon-Fibroin aber erst nach 5 Stdn. nach Einsetzen des hydrolytischen Abbaus löst (siehe Abb. 9a und b).

Der an sich mögliche Einwand, daß vielleicht die Anwesenheit zahlreicher Dinitrodiphenylsulfongruppen auch bei einseitiger Verankerung im Proteinverband zufolge der starken Nebenvalenzkräfte aromatischer Nitroverbindungen bereits eine Stabilisierung der Seide hervorruft, wurde entkräftet, da mit dem monofunktionellen F-Sulfon umgesetztes Fibroin ähnlich leicht löslich ist wie unbehandeltes Fibroin, obwohl das monosubstituierte Präparat doppelt soviel Dinitrodiphenylsulfongruppen enthält wie das Sulfon-Fibroin²¹.

b) Superkontraktion.

Der Ausdruck Superkontraktion stammt aus der Nomenklatur der Keratinphysik. Superkontraktion bedeutet hier streng genommen nach *Astbury*²², daß ein gedehntes Keratinhaar unter gewissen Voraussetzungen bei der Relaxation nicht nur seine ursprüngliche Länge wieder erreicht, sondern sich darüber hinaus verkürzt.

Später wurde Superkontraktion jede Verkürzung von Keratinfäden

¹⁹ *H. Zahn*, Dissertation Karlsruhe (1940).

²⁰ *E. Elöd* und *H. Zahn*, *Melliand Textilber.* **27**, 68 (1946).

²¹ Eine geringe Stabilisierung wird auch durch monofunktionellen Umsatz mit p-Fluor-m,m'-dinitrodiphenylsulfon erreicht. Doch ist der Effekt relativ gering.

²² *W. T. Astbury* und *H. I. Woods*, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, Ser. A **232**, 333 (1933).

genannt, welche eine molekulare Veränderung zur Voraussetzung hat, auch wenn man von einer ungedehnten Faser ausgeht.

Elöd, *Nowotny* und der eine von uns²³ unterscheiden verschiedene Typen von Superkontraktion, je nachdem ob das Röntgenogramm des Keratins im α -Zustand verbleibt oder in β -Keratin umgewandelt wird. Behandlungen mit Natronlauge, Natriumsulfid, Kaliumcyanid (*Speakman*), Kupferammoniumhydroxyd (*Whewell*¹³) verkürzen Keratinhaare, und das α -Keratin bleibt erhalten, wenn auch eine gewisse Desorientierung der Reflexe gefunden wird. Kochen mit 5%iger Natriumbisulfidlösung (*Speakman*²⁴), trockenes Erhitzen (*Zahn*²⁵), Erhitzen mit Formamid (*Elöd* und *Zahn*²⁶) und Erhitzen mit Lithiumbromid (*Alexander*¹⁶) führen zu einer Schrumpfung von 14 bis 50% und zu einer Umwandlung von α - in β -Keratin. Das β -Keratinröntgenogramm ist desorientiert und wurde wegen seiner Ähnlichkeit zum Röntgenogramm denaturierter Proteine d-Keratin (= desorientiertes β -Keratin) genannt. *Elöd* und *Zahn* beschrieben diese Röntgenogramme vor einigen Jahren eingehend²⁷.

Unsere Vorstellungen über das Wesen der Superkontraktion von Keratinfasern sind kurz skizziert wie folgt: Sobald die Wasserstoffbrücken zwischen den Polypeptidketten gelöst werden, sind diese Ketten in zwei Dimensionen frei und werden gewissermaßen verflüssigt. Sie werden jetzt entsprechend der Tendenz zur Vermehrung der Entropie bestrebt sein, einen desorientierten Zustand anzunehmen. Das bedeutet aber, daß sich die zunächst mehr oder weniger gut orientierten Ketten verkürzen und der Gestalt nähern, welche die statistisch-kinetische Theorie fordert. Nach Entfernung der Superkontraktionsmittel werden die Nebenvalenzkräfte zwischen den Ketten wieder wirksam. Es erfolgt erneut Kristallisation, aber die desorientierten Ketten können sich von selbst nicht wieder orientieren. Die Ketten kristallisieren in desorientierten Lagen. Als Resultat findet man ein d-Keratinröntgenogramm.

Komplizierend ist die Tatsache, daß während der Superkontraktion eine Umwandlung von α - in β -Keratin erfolgt, obwohl eine solche normalerweise beim Dehnen und nicht beim Verkürzen erreicht wird. Wir nahmen an, daß sich aus thermodynamischen Gründen diese entfaltete Form auch dann bilden muß, wenn die Faser sich verkürzt. Zwischen der Länge der Faser und der Länge der Kristallite besteht kein einfacher und direkter Zusammenhang.

Die Superkontraktionsmittel sind entweder Hitze oder Chemikalien

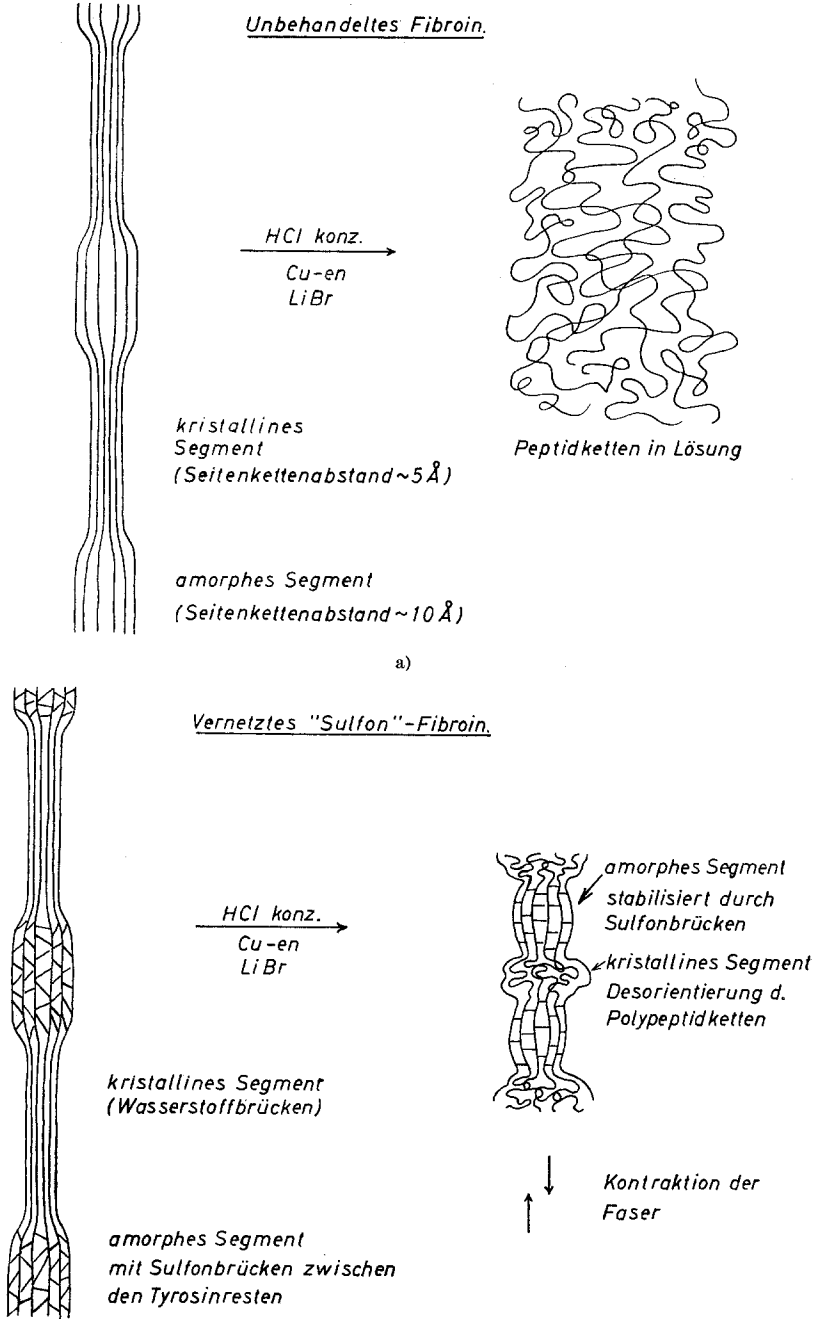
²³ *E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn*, Kolloid-Z. **100**, 283 (1942).

²⁴ *I. B. Speakman*, Nature **138**, 327 (1936).

²⁵ *H. Zahn*, Naturwiss. **31**, 137 (1943).

²⁶ *E. Elöd und H. Zahn*, Kolloid-Z. **108**, 94 (1944).

²⁷ *E. Elöd und H. Zahn*, Melliand Textilber. **28**, 2, 217, 253, 291 (1947); **30**, 17 (1949).



b)
Abb. 9.

bei mäßig erhöhten Temperaturen. Man kann die Wirksamkeit der Superkontraktionsmittel durch Angabe der erforderlichen Schrumpfungstemperatur charakterisieren. Wir fanden folgende Reihe:

Unbehandeltes Keratin:	Formamid	115° C,
	Phenol	85° C.
Reduziertes Keratin:	Phenol	45° C.

Chemisch wesentlich ist die Tatsache, daß die Cystinbindungen, welche von Formamid und Phenol nicht oder höchstens nur sehr geringfügig angegriffen werden, dafür sorgen, daß das Keratingerüst nicht völlig zusammenbricht und die Faser in Lösung geht, wenn man sie mit Wasserstoffbrücken spaltenden Reagenzien behandelt (Typ: Superkontraktion durch Wasserstoffbrückenspaltung). Von *Alexander*²⁸ wurden diese Gedankengänge anschaulich weiterentwickelt. Er unterscheidet zwischen zwei Typen von Superkontraktion: Superkontraktion durch Angriff auf die Wasserstoffbrücken in den kristallinen, cystinarmen Segmenten der Keratine und Superkontraktion durch Spaltung der Cystinbindungen in den cystinreichen Segmenten ohne Zerstörung der α -Keratinstruktur.

Wir gelangen sofort zur Analogie zum Fibroin (Abb. 9a und b). Das vernetzte Fibroin ist ein Modell für Wolle, insofern als an Stelle der cystinreichen Segmente in Wolle die tyrosinreichen und am Tyrosin überbrückten Segmente in Seide treten. Diese werden infolge der Sulfonbrücken von den Lösungsmitteln Cupriäthylendiamin und Lithiumbromid nicht aufgelöst. Diese Mittel greifen in der Hauptsache die brückenfreien Segmente an und befreien die Ketten in zwei Dimensionen. Die befreiten Ketten desorientieren. Nach dem Auswaschen der Mittel und Trocknen erhält man ein desorientiertes Röntgenogramm, das ganz dem d-Keratinröntgenogramm entspricht; allerdings ist es ein Fibroinröntgenogramm und kein β -Keratinröntgenogramm. Dehnt man die kontrahierten Fibroinfäden, so richten sich die desorientierten Ketten bzw. Kristallite wieder auf und man erhält wiederum ein orientiertes, normales Fibroinröntgenogramm.

Voraussetzung der Superkontraktion der vernetzten Seide ist unzweifelhaft das Vorhandensein eines genügend langen tyrosinbrückenfreien Segments²⁹, weil nach den bekannten Beziehungen von *Werner Kuhn*³⁰ sowie *Flory*³¹ das Auftreten kautschukelastischer Eigenschaften nur dann beobachtet wird, wenn die Länge der Kettenmolekülteile, welche frei von Brücken sind, eine genügend große ist. Man könnte durch genaue

²⁸ *P. Alexander*, Kolloid-Z. **122**, 8 (1951).

²⁹ Dieses läßt sich auch aus der ausnehmend starken Kontraktion von 63% erkennen.

³⁰ *W. Kuhn*, Angew. Chem. **49**, 858 (1936); **51**, 640 (1938); **52**, 289 (1939).

³¹ *P. J. Flory* und *J. Rehner*, Jr., J. Chem. Physics **11**, 52 (1943).

Messungen des Elastizitätsmoduls der superkontrahierten Sulfonseide wertvolle Rückschlüsse auf diese Länge der tyrosinbrückenfreien Segmente erhalten. Solche Messungen konnten aus technischen Gründen bisher nicht durchgeführt werden.

Doch glauben wir, daß die qualitativen Beobachtungen zum mindesten den Befunden von *Smith*³², der relativ lange, tyrosinfreie Bruchstücke, bestehend aus 55 Aminosäuren mit einer Länge von $55 \times 3,5 \text{ \AA}$ (Höhe eines Aminosäurerestes) = 200 \AA isolieren konnte, nicht widersprechen.

Somit haben die beschriebenen Versuche qualitativ gezeigt, daß

1. die Dinitrodiphenylsulfonreste als Brücken *verschiedene* Ketten verbinden,

2. die Länge der tyrosinbrückenfreien Segmente des Fibroins relativ groß ist,

3. vernetztes Fibroin den Vorgang der Superkontraktion zeigt, wenn man es mit wasserstoffbrückenspaltenden Mitteln behandelt. Die Superkontraktion vom Typus der Wasserstoffbrückenspaltung, die auch beim Keratin mehrfach angetroffen wurde, ergibt wie dort ein ähnlich desorientiertes Fibroin-(β -Keratin)-röntgenogramm.

c) Einbau von Cupriäthylendiamin in das Seidenfibroin.

Bei der Superkontraktion mit Cupriäthylendiamin wird das Kupfer nach Spalten der Wasserstoffbrückenkomplexe an die Peptidgruppen sowohl des kristallinen als auch des amorphen Bereiches der Faser gebunden. Wahrscheinlich ist ein Kupferatom mit zwei Peptidbindungen der Polypeptidkette komplex verbunden (siehe *Coleman* und *Howitt*^{7, 33}). Ein Einschnappen der Wasserstoffbrücken nach dem Auswaschen mit Wasser (wie bei der Salzsäure- oder Lithiumbromidkontraktion) wird durch den eingebauten Kupferkomplex verhindert. Im Röntgenogramm läßt sich der Ring bei $6,5 \text{ \AA}$ vielleicht einer Periode im Cu-Fibroin-komplex zuordnen.

Einen analogen Kontraktionsvorgang hatten *Whewell* u. a.¹³ beim Behandeln von Wolle mit Kupferammoniumhydroxyd bzw. Nickelammoniumhydroxyd erhalten. Wolle kontrahiert dabei um 28 bis 32%. Die Faser liefert aber hier im Gegensatz zum Fibroin kein neues Röntgenogramm des Kupferkeratins, sondern das α -Keratinröntgenogramm verschwindet mit fortschreitender Kontraktion allmählich. Beim Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure erscheinen wieder die normalen Reflexe des α -Keratins. Dabei dehnt sich die Faser wieder nahezu auf

³² *B. Ducker* und *S. G. Smith*, *Nature* **165**, 197 (1950); *Shirley Institute Memoirs* **26**, 191 (1953).

³³ Genauere Untersuchungen über die Menge des komplex gebundenen Kupfers bzw. Cupriäthylendiaminkomplexes sind noch im Gange.

die ursprüngliche Länge. Die Reversibilität dieses Kontraktions- bzw. Dehnungsvorganges wird auf das Vorhandensein der Disulfidbrücken zurückgeführt.

d) Ameisensäurequellung.

Etwas anders verhält sich das Fibroin bei den Ameisensäureversuchen. Ameisensäure hat offenbar nicht die starke wasserstoffbrückenspaltende Wirkung wie konz. Salzsäure, Cupriäthylendiamin und Lithiumbromid. Unbehandeltes Fibroin geht nämlich beim Behandeln mit Ameisensäure nicht in Lösung, sondern quillt stark bzw. kontrahiert und wird kautschukelastisch. Die Ketten oder Kettenbündel werden nur teilweise durch Spaltung der Wasserstoffbrücken befreit. Bei diesem Vorgang, der offensichtlich keine Superkontraktion vom Typ der Wasserstoffbrückenspaltung ist, sondern der α -Keratinsuperkontraktion mit KCN, NaOH, Na_2S entspricht, verschwindet zwar das normale Seidenröntgenogramm, es tritt aber beim Auswaschen der Säure sofort wieder auf. Es können daher die Ketten des kristallinen Teiles auch im gequollenen Zustand nicht desorientiert worden sein.

Beim vernetzten Fibroin tritt eine Kontraktion fast nicht auf, da die Ameisensäure noch weit weniger wirksam ist. Hier haben die eingebauten Sulfonbrücken eine Stabilisierung der Struktur bewirkt. In noch unbekannter Weise verhindern die eingebauten Brücken eine vorübergehende Zerstörung des Fibroingitters im gequollenen Fibroin. Der typische *Backbone*-Reflex des Fibroins verschwindet im Röntgenogramm nicht, sondern ist neben den Ameisensäurehalos noch als Sicel sichtbar.

Experimenteller Teil.

a) Umsetzung von *p,p'*-Difluor-*m,m'*-dinitrodiphenylsulfon mit Seidenfibroin (Vernetzungsreaktion).

In einem 100-cem-Kölbchen mit Rührer werden 550 mg Difluordinitrodiphenylsulfon und 300 mg Natriumbikarbonat in einem Gemisch von 20 cem Aceton und 20 cem Wasser unter starkem Rühren mit 408 mg Seidenfibroin³⁴ 15 Stdn. zur Reaktion gebracht. Die Temp. betrug 45° C. Nach beendeter Reaktion wird durch eine Glasfritte scharf abgesaugt und nochmals mit Aceton und Wasser gewaschen. Anschließend wird die Faser 12 Stdn. in mehreren Chargen Aceton 24 Stdn. in Wasser und 12 Stdn. in 3% Essigsäure stehengelassen. Nach gründlichem Auswaschen mit Aceton und Wasser wird an der Luft getrocknet. Nach 2stündigem Erhitzen der Faser im Trockenschrank auf 105° C und Abkühlen wird die Faser zurückgewogen. Die Gewichtszunahme betrug 34,3 mg (= 8,4% der Einwaage). Resttyrosin-gehalt: 3,27%, Tyrosinumsatz: 74%.

³⁴ Das Seidenfibroin war 2 Stdn. bei 105° C im Trockenschrank getrocknet und im geschlossenen Wäageglas nach dem Abkühlen gewogen worden. Tyrosin-gehalt 12,6%.

Das Sulfon-Fibroin wurde in trockenem Zustande zu den folgenden Versuchen verwendet:

b) Kontraktion des Sulfon-Fibroins in konz. Salzsäure (36%).

Ein etwa 10 cm langes Faserbündel des gelb gefärbten Sulfon-Fibroins wird in einem Spannrahmen 60 Sek. in konz. Salzsäure (36%) getaucht. Nach etwa 45 Sek. schrumpft das Faserbündel unter Quellen auf eine Länge von 4,7 cm zusammen. Die Säure wird gut mit Wasser ausgewaschen. Dabei findet eine weitere Kontraktion bis auf 3,7 cm statt. Die Fasern sind im feuchten Zustande kautschukelastisch. Beim Trocknen des Bündels an der Luft verschwindet die Kautschukelastizität, die aber sofort beim Anfeuchten mit Wasser auftritt. Die kontrahierte, mit Wasser gewaschene Faser wurde im feuchten wie auch im trockenen Zustande röntgenographiert. (I, V, Tabelle 2, Abb. 4a, 5a) = kontrahiertes Präparat; (II, III, IV, Tabelle 2, Abb. 4b bis d) = gedehnte Präparate.

c) Quellungsversuche mit Ameisensäure (90%).

Unbehandeltes sowie vernetztes Fibroin wurden mit 90% Ameisensäure behandelt. Dabei kontrahierte im Spannrahmen ein 10 cm langes Faserbündel des unbehandelten Fibroins unter starkem Quellen auf 7,8 bis 7,6 cm. Das mit FF-Sulfon vernetzte Fibroin kontrahierte nur auf etwa 9,7 cm, während das mit dem entsprechenden monofunktionellen p-Fluor-m,m'-dinitrodiphenylsulfon umgesetzte Fibroin die gleiche Kontraktion wie das unbehandelte Fibroin zeigt. Das mit Ameisensäure kontrahierte unbehandelte Fibroin und das monofunktionell umgesetzte Fibroin sind kautschukelastisch, während das vernetzte Fibroin diese Eigenschaft nicht zeigt. Die kontrahierten Fasern wurden — mit Ameisensäure angefeuchtet — röntgenographisch untersucht (VII, IX, Tabelle 3, Abb. 6a und c). Beim Trocknen oder beim Auswaschen der Ameisensäure mit Wasser bleiben die Fasern zwar weitgehend kontrahiert, verlieren aber sofort ihre Kautschukelastizität und werden fest. Röntgenogramm der mit Wasser befeuchteten Faser (VIII, X, Tabelle 3, Abb. 6b und d).

d) Kontraktion des Sulfon-Fibroins mit Cupriäthylendiamin.

Ein 10 cm langes Faserbündel wird im Spannrahmen 5 Min. in eine Lösung von Cupriäthylendiamin (hergestellt durch Lösen von 6 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$ in 8 g Äthylendiamin und Auffüllen mit Wasser auf 100 ccm) getaucht. Das auf 4 cm geschrumpfte Faserbündel wird gut mit Wasser gewaschen und der Spannrahmen mehrere Stunden in Wasser gestellt, das mehrmals gewechselt wird, bis das Waschwasser durch überschüssiges Cupriäthylendiamin nicht mehr violett gefärbt wird. Das Faserbündel wurde trocken sowohl im kontrahierten als auch wieder vollständig gedehnten (10 cm) Zustand röntgenographiert (XI, XII, Tabelle 4, Abb. 7a und b).

Legt man das mit Cupriäthylendiamin kontrahierte violettbraune Faserbündel in der Kälte in 0,1 n HCl, so wird das komplex gebundene Cupriäthylendiamin herausgelöst, wobei die nun wieder gelbe Faser kontrahiert bleibt. Röntgenogramm (XIII, Tabelle 4, Abb. 7c).

Auch im gestreckten Zustande läßt sich aus der mit Cupriäthylendiamin umgesetzten Faser mit 0,1 n HCl das Kupfer wieder herauslösen. Dabei erscheint das normale Seidenröntgenogramm (XIV, Tabelle 4, Abb. 7d).

e) Kontraktion des Sulfon-Fibroins mit Lithiumbromid.

Ein Faserbündel von 10 cm Länge wird mit 60% wäßr. Lithiumbromidlösung 1 Std. bei 70° C behandelt. Es kontrahiert dabei auf eine Länge von 3,7 cm. Nach gründlichem Auswaschen mit Wasser wurde die kontrahierte, trockene Faser röntgenographisch untersucht (XV, Tabelle 5, Abb. 5c). Beim Dehnen der Faser entsteht das normale Seidenröntgenogramm (XVI, Tabelle 5, Abb. 5d).

Die Röntgenaufnahmen wurden in einer Faserflachkammer mit 0,3 mm weiter Rundblende bei einem Präparat-Filmabstand von 29 mm hergestellt. Die Betriebsspannung betrug 32 kV und die Belichtungszeit der Aufnahmen bei 20 mA (Cu-K_α-Strahlung) 1,5 Stdn.

Wir danken dem Internationalen Wollsekretariat, London und Düsseldorf, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft in Bad Godesberg für die Förderung der vorliegenden Arbeit. Herrn Diplomchemiker *W. Gerstner* danken wir für die Anfertigung von Röntgenaufnahmen.