

# Über Bildung und Stabilität der beiden Modifikationen von Naturseide\*.

Von

O. Kratky, A. Sekora und I. Pilz.

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

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 30. April 1955.)

Eingetrocknetes natives Seidengel liefert ein Röntgendiagramm, welches wir als das von Seide I bezeichnen<sup>1</sup>. Es weist andere Glanzwinkel auf als das Diagramm der gesponnenen Seidenfäden (Seide II) und ist auch linienschärfer. Die vorliegende Mitteilung soll einen Beitrag zur Kenntnis der Stabilitätsverhältnisse der beiden Seidenmodifikationen liefern.

Zum Studium der Beständigkeit der beiden Seidenmodifikationen wurde Seide I in Form des eingetrockneten nativen Seidengels verwendet, Seide II in Form eines Bandes, das durch Dehnen und Walzen des nativen Gels erhalten worden war. Durch Abschaben mit einem scharfen Messer kann man von beiden Präparaten Pulver herstellen, die amorphe Diagramme liefern (Abb. 1 und 2). Die Gitterstruktur wird durch diesen mechanischen Eingriff also in ähnlicher Weise gestört, wie etwa die der Cellulose — nach *K. Heß* — bei feinsten Mahlung in der Kugelmühle. Durch Erhitzen der Pulver konnte Rekrystallisation herbeigeführt werden. Die dann hergestellten Diagramme sind teilweise besser als die des unpulverisierten Ausgangsmaterials.

Schließlich wurde die Bildung der Seidenmodifikationen aus künstlich hergestellten Seidenlösungen studiert.

---

\* Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. *E. Abel*, zu seinem 80. Geburtstag herzlichst und ergebenst gewidmet. *O. Kratky.*

<sup>1</sup> *O. Kratky, E. Schauenstein* und *A. Sekora*, *Nature* **165**, 319 (1950); **166**, 1031 (1950). — *O. Kratky, E. Schauenstein, A. Sekora, I. Lapp* und *W. Berndt*, *Nature* **167**, 861 (1951).

Im einzelnen ergaben sich folgende Befunde:

I. Pulver von Seide II ergibt bei Rekristallisation immer wieder das Diagramm von unorientierter Seide II. Die Re-

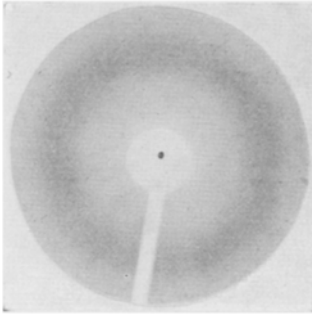


Abb. 1. Pulver von Seide I.

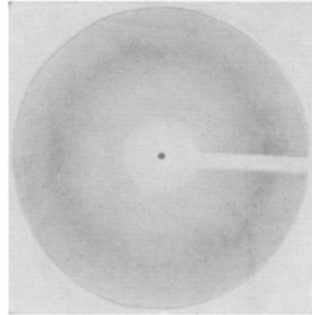


Abb. 2. Pulver von Seide II.

kristallisation wurde durch Erhitzen im geschlossenen Rohr in verschiedenen Medien und durch verschiedene Versuchszeiten durchgeführt. Generell kann man sagen, daß die Gittergüte nach Ablauf einer von

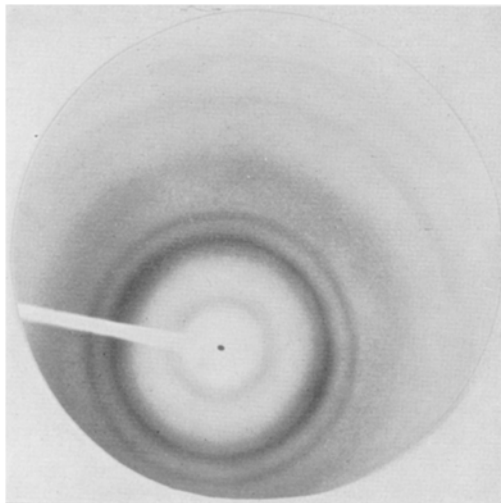


Abb. 3. Kokonseide.

der Temperatur abhängigen Erhitzungszeit einen optimalen Grad erreicht. Wird die Behandlung bei Temperaturen über  $120^{\circ}$  durchgeführt, so erfolgt gleichzeitig eine langsame Zersetzung der Seide zu einer gallertartigen Masse. Der unzersetzte Anteil, gewonnen durch Abfiltrieren

und Auswaschen, zeigt das unveränderte gutausgebildete Gitter. Durchgeführt wurden Erhitzungsversuche bei 100° durch 2 und 10 Stdn., bei 120° durch 2 und 10 Stdn., bei 130° durch 2 Stdn. und bei 140° durch 10 Stdn. Beim letzten Versuch hatte sich die Seide durch Hydrolyse bereits vollkommen aufgelöst.

Um nun zu studieren, ob bei noch höheren Temperaturen eine Umwandlung der Seide in eine neue Modifikation erfolgt, wurde zur Ausschaltung der hydrolytischen Wirkung des Wassers die Erhitzung auch

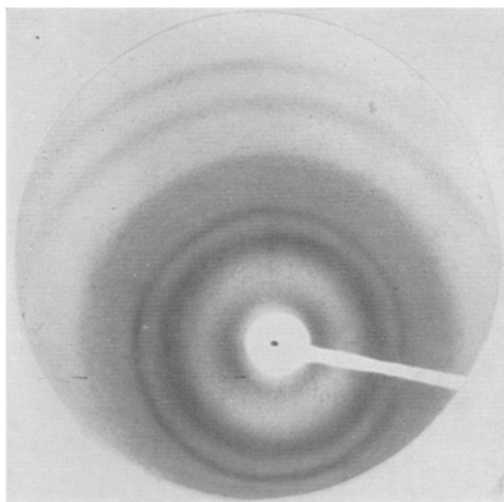


Abb. 4. Kokonfäden, in Stickstoffatmosphäre 10 Stdn. auf 200° erhitzt.

in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt, und zwar bei 160, 180 und 200° je 2 und 10 Stdn. Wieder tritt in allen Fällen das gutausgebildete Diagramm der Seide II auf. Besondere Unterschiede können zwischen den verschiedenen Behandlungen nicht festgestellt werden. Abb. 3 bringt das Diagramm von gewöhnlicher Kokonseide, Abb. 4 — als Beispiel für die rekristallisierten Seiden — das Diagramm des durch 10 Stdn. auf 200° erhitzten Präparats. Der Vergleich zeigt, daß das zweite Diagramm merklich besser ist.

Schließlich wurden auch Erhitzungsversuche in Formamid und Stickstoffatmosphäre durchgeführt, und zwar durch 4 Stdn. bei 120°, 2 Stdn. bei 140° und 6 Stdn. bei 160°. Es erfolgt zunehmend mit der Temperatur und der Erhitzungsdauer eine teilweise Zersetzung zu einer gallertartigen Masse, und wieder zeigt der durch Auswaschen mit Wasser gewonnene Rückstand das gutausgebildete Diagramm der rekristallisierten Seide.

Nach diesen Versuchen haben wir anzunehmen, daß im Sinne unserer bisherigen Auffassung Seide II die stabilere Modifikation des Seidenfibroins darstellt. Der klarere Untergrund und die bessere Ausbildung insbesondere der höher indizierten, weiter außen gelegenen Interferenzen bei den rekristallisierten Seiden deuten darauf hin, daß die Hitzebehandlung den Gitterbau verbessert, ohne daß sich überzeugende Hinweise auf eine Vergrößerung der Kristallite ergeben.

II. Pulver von Seide I gibt bei Hitzebehandlung ein Mischdiagramm von Seide I und Seide II, wobei mit Erhöhung

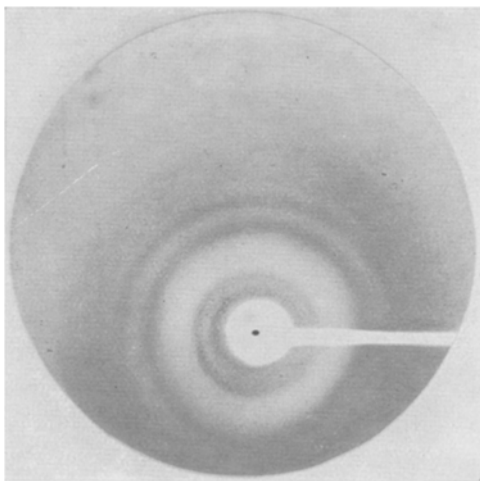


Abb. 5. Pulver von Seide I, in Wasser 10 Stdn. auf  $100^{\circ}$  erhitzt, typisches Mischdiagramm von Seide I und II.

von Temperatur und Erhitzungsdauer die Bildung der Modifikation II zunimmt. Im einzelnen liegen folgende Versuche vor:

1. Erhitzen durch 2 Stdn. auf  $100^{\circ}$  im Wasser. Man erhält ein nahezu reines Diagramm von Seide I.

2. Erhitzen durch 10 Stdn. auf  $100^{\circ}$ , durch 2 Stdn. auf  $120^{\circ}$  und durch 50 Stdn. auf  $50^{\circ}$ . In diesen Fällen werden typische Mischdiagramme erhalten (Abb. 5). Die Schärfe eines normalen, von einem ungeschabten Seidenschlauch herrührenden Diagramms der Seide I kann beim Rekristallisationsprozeß nur erreicht werden, wenn man eine gleichzeitige Umwandlung eines merklichen Anteiles in Seide II in Kauf nimmt.

Aus den beschriebenen Versuchen kommt man zur Auffassung, daß die Umwandlung von Seide I in Seide II monotroper Natur ist. Mit diesem Ergebnis im Einklang steht die schon früher gemachte Feststellung, daß durch mechanische Behandlung — Dehnen und Walzen im gequollenen

Zustand — Seide I leicht in Seide II umwandelbar ist<sup>1</sup>, nie jedoch die umgekehrte Verwandlung beobachtet wurde.

III. Bildung von Seide I und II aus der renaturierten Lösung. Aus einer, mittels Kupferäthylendiamins künstlich hergestellten und dialysierten, sogenannten „renaturierten“ Seidenlösung (Coleman und Howitt<sup>2</sup>) entsteht nach längerem Stehen ein Gel. Dunstet man dieses *rasch* ein, so erhält man einen hornartigen Körper, der ein ausgezeichnetes Diagramm von Seide I liefert (Abb. 6 und 7). Die Rückführung von Seide II in Seide I, die auf mechanische Weise nicht gelingt, ist also auf dem Umweg über die Lösung möglich.

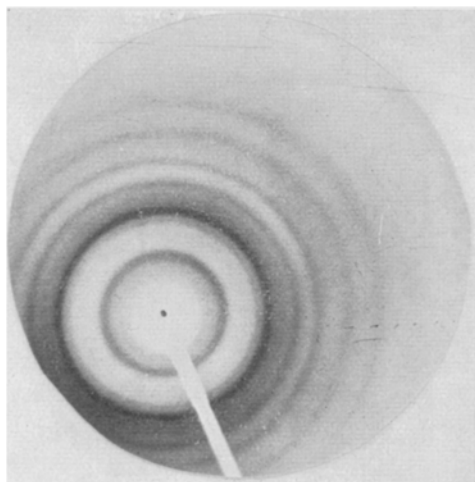


Abb. 6. Diagramm von Seide I, Abstand Präparat-Film 43,5 mm.

Erfolgt jedoch das Eindunsten des renaturierten Gels *langsam*, so wird häufig ein Diagramm erhalten, das dem normalen Diagramm von Seide II sehr ähnlich ist. Wir sehen, daß im Vergleich mit der gewöhnlichen Seide II (Abb. 2) die beiden innersten Interferenzen kaum beobachtbar sind, während die schärferen Interferenzen vollkommen übereinstimmen. Da die beiden innersten verbreiterten Interferenzen der Blättchenebene der bändchenförmigen Micellen zugeordnet werden<sup>3</sup>, könnte dieser Unterschied auf eine weitere blätterige Aufspaltung (noch kleinere Dicke) im Falle der renaturierten Seide zurückgeführt werden, so daß es wahrscheinlich berechtigt ist, dieses etwas modifizierte Dia-

<sup>2</sup> D. Coleman und F. O. Howitt, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A 190, 145 (1946).

<sup>3</sup> O. Kratky, Z. physik. Chem., Abt. B 5, 297 (1929). — O. Kratky und S. Kuriyama, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 363 (1931).

gramm doch dem Gitter der bekannten Seide II zuzuordnen. Wenn man renaturierte Filme, gleichgültig, ob sie das Diagramm von Seide I oder das beschriebene abgewandelte Diagramm von Seide II zeigen, quillt und dehnt, so erhält man, wie wir schon vor längerem festgestellt haben, stets das abgewandelte Diagramm von II in gut orientierter Form<sup>1, 4</sup>.

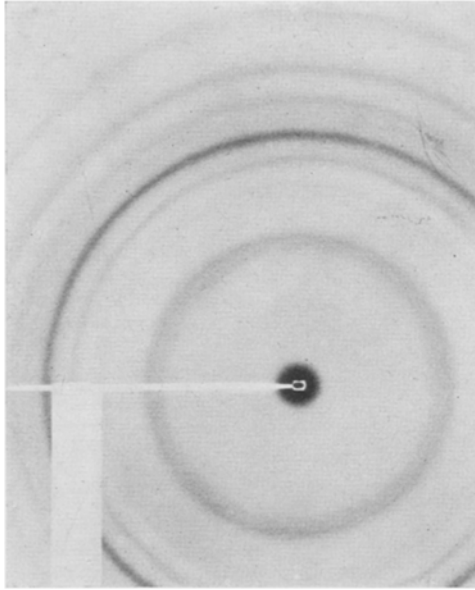


Abb. 7. Diagramm von Seide I, Abstand Präparat--Film 100 mm.

Die Bedingungen, wann aus der renaturierten Lösung durch Gelieren und Eindunsten Seide I und wann Seide II erhalten wird, konnten wir trotz zahlreicher Versuche noch nicht scharf genug definieren. Feststeht aber, daß schnelle Abscheidung bevorzugt zu I, langsame bevorzugt zu II führt, was ebenfalls mit der Ansicht übereinstimmt, daß I die instabile, II die stabile Modifikation ist.

Der Rockefeller Foundation sagen wir für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln unseren ergebensten Dank!

---

<sup>4</sup> O. Kratky und E. Schauenstein, Faraday Soc. Discussion 1951, Nr. 11, S. 171.