

Zur molekularen Morphologie des Seidenfibroins*

Von
O. Kratky

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 9 Abbildungen

(Eingelangt am 2. Februar 1956)

Im frischen nativen Seidengel wurden fadenförmige Teilchen nachgewiesen, die nach ihrer Massenbelegung innerhalb der Fehlergrenzen der α -Helix von *Pauling, Corey* und *Branson* entsprechen. In anderen Zonen des gleichen Präparates treten korpuskulare Teilchen auf, deren Hauptmenge ein Molekulargewicht zeigt, dessen untere Grenze mit 290.000 angegeben werden kann. Durch Tiefkühlung und Wiederauftauen erhält man ein Gel mit stäbchenförmigen Teilchen, deren Dicke in der Gegend von 45 Å und deren Breite in der Gegend von 180 Å liegt. Teilchen ähnlicher Dimensionen können in der renaturierten Seidenlösung nachgewiesen werden. Durch Eintrocknen des renaturierten Seidengels erhält man sehr gut ausgebildete Diagramme von Seide I, die außerdem eine Kleinwinkelinterferenz erkennen lassen. Ihre Lage variiert etwas mit dem Präparat im Bereich von 63 bis 73 Å. Orientierungsversuche an Seide I haben insofern Erfolg, als zwei Ebenengruppen von aufeinander etwa senkrechter Lage nachgewiesen werden können.

Nachdem *K. H. Meyer* und *H. Mark*¹ die von *R. Brill*² gemessene Faserperiode des Seidenfibroins von 7 Å als die Länge zweier gestreckter Aminosäurereste interpretiert hatten, schien die molekulare Morphologie dieses Eiweißstoffes, zumindest hinsichtlich seines kristallinen Anteils, im Prinzip geklärt. Das unscharfe Röntgendiagramm, das Fehlen aller großen Perioden, im Gegensatz zu den meisten anderen Faserproteinen

* Herrn Prof. Dr. *A. Wacek* zu seinem 60. Geburtstag in herzlicher Freundschaft gewidmet.

¹ *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1932 (1928).

² *R. Brill*, Ann. Chem. **434**, 204 (1923).

mit ihrem großartigen weiträumigen Bauplan, schien das Seidenfibroin zu einer Art Stiefkind unter seinesgleichen zu stempeln, zum Grenzfall der monotonen gestreckten Aneinanderreihung von Aminosäureresten (β -Struktur nach *Astbury*³). Dieses Bild sollte aber im letzten Jahrzehnt eine gewaltige Belebung erfahren, so daß wir heute das Seidenfibroin, was seine molekulare Morphologie betrifft, vielleicht als einen der formenreichsten Eiweißstoffe bezeichnen dürfen.

Einer der Angelpunkte dieser Entwicklung war erst die ziemlich spät erkannte *Dimorphie* der Seide. Das ohne mechanische Einwirkung eingetrocknete native Gel (aus der Spinnrüse der Seidenraupe) gibt ein von der bekannten Faserseide verschiedenes sehr limienscharfes Diagramm (Seide I). Daraus entsteht nach Quellung durch mechanische Einwirkung (Dehnung und Walzung) leicht die altbekannte Form (Seide II)⁴. Ein genaueres Studium hat ergeben⁵, daß die Umwandlung von Seide I in Seide II auch durch thermische Einwirkung erreicht werden kann und monotoner Natur ist. Seide I stellt also die instabile, Seide II die stabile Form dar.

In einer sehr wichtigen Untersuchung konnten *Coleman* und *Howitt*⁶ aus Faserseide mittels Kupferäthylendiamin und darauffolgende Entfernung des Kupfers durch Dialyse eine wäßrige Lösung herstellen, die sie als „renaturiert“ bezeichneten. Tatsächlich zeigt ein aus dieser Lösung gewonnener Film das gleiche Diagramm der Seide I, das man an getrockneter Rüse erhält und sogar in besonders schöner Ausprägung⁵. Die osmotische Untersuchung dieser Lösungen führte *Coleman* und *Howitt*⁶ auf ein Molekulargewicht von 33 000. *Holmes* und *Smith*⁷ errechnen aus Ultrazentrifugmessungen, allerdings an der ursprünglichen verdünnten nativen Seidenlösung, Werte von 60 000 bis 150 000. *Mercer*⁸ schließlich gelangt, ebenfalls an nativen verdünnten Lösungen, zur Feststellung, daß in der Seide mindestens drei in sich einheitlich sedimentierende Komponenten mit Molekulargewichten in der Größenordnung von 10^6

³ *W. T. Astbury* und *W. A. Sisson*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **150**, 533 (1935).

⁴ Wir haben diese Beobachtung 1950 mitgeteilt [*O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature **165**, 319 (1950)] und sind seither um die Aufklärung der Struktur von Seide I bemüht. Kürzlich hat *E. H. Mercer*, Textile Res. J. **24**, 135 (1954), darauf hingewiesen, daß der japanische Forscher *M. Simizu*, Bull. Imp. Sericult. Exp. Sta [Japan] **10**, 475 (1941), die neue Form schon 1941 beobachtet hat. In Europa ist diese Mitteilung allerdings bis dahin unbekannt geblieben.

⁵ *O. Kratky*, *A. Sekora* und *I. Pütz*, Mh. Chem. **86**, 379 (1955). Dort sind auch Röntgendiagramme von Seide I abgebildet.

⁶ *D. Coleman* und *F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **190**, 145 (1947).

⁷ *F. O. Holmes* und *D. I. Smith*, Nature **169**, 193 (1952).

⁸ *E. H. Mercer*, Textile Res. J. **24**, 135 (1954).

vorhanden sein müssen, die sich rasch verändern, so daß die ursprünglich mit scharfen Grenzlinien sedimentierende Lösung mehr und mehr in einen polydispersen Zustand übergeht. Alle diese Untersuchungen legen die Vorstellungen mehr oder weniger korpuskularer Teilchen nahe, was in einem gewissen Gegensatz zur *Signerschen*⁹, aus dem viskosimetrischen Verhalten erschlossenen Vorstellungen von gelösten Fadenmolekülen steht.

Wenn wir die erwähnten, zum Teil schwer auf einen Nenner zu bringenden Ergebnisse überblicken, so erkennen wir unschwer zwei wesentliche, noch nicht genügend geklärte Fragenkomplexe.

1. Definition des Lösungszustandes der Seide durch Angabe der Größe und Gestalt der Teilchen und deren Beziehung zum festen Zustand.
2. Aufklärung der Struktur von Seide I.

Hier war als stimulierendes Moment die Neufassung der Vorstellung von Seide II durch die *Paulingsche*^{10, 11} Schule hinzugekommen, die mit ihrer „pleated sheet“ aus der monoton gestreckten Kette ein etwas gewinkeltes Bild gemacht hat, sowie das faszinierende Konzept der Spiralstruktur von α -Proteinen¹⁰. Seither wird wohl niemand am Verdacht vorübergehen können, daß Seide I vielleicht ein α -Protein sei!

I. Röntgenkleinwinkelstudien an Seidenlösungen¹²

Unsere weit zurückgehenden Bemühungen, an Proteinlösungen mittels der Röntgenkleinwinkelmethode exakte Informationen über die Größe und Gestalt der Teilchen zu erhalten, haben durch eine kürzlich entwickelte experimentelle Methode, welche die wesentlichste Schwierigkeit, nämlich die sogenannte Blendenstreuung, beseitigt, einen starken Auftrieb erhalten^{13, 14}.

Wenn die im folgenden kurz zusammengefaßten Ergebnisse dennoch nicht immer den gewünschten Grad von Exaktheit aufweisen, dann wohl hauptsächlich aus drei Gründen. 1. Die Lösungen sind (siehe *Mercer*⁸) zweifellos nicht einheitlich. Die gleichzeitige exakte Analyse mehrerer nebeneinander liegender Bestandteile geht nun über die Möglichkeiten der Kleinwinkelanalyse. Vielfach scheint allerdings neben einer sehr großteiligen Komponente eine größenordnungsmäßig feinteiligere vorzuliegen. Im Streubereich der großen Teilchen wirken sich die kleinen dann als Stör-

⁹ R. Signer und G. Glanzmann, J. Makrom. Chem. 5, Nr. 3 (1951).

¹⁰ Vgl. A Discussion on the Structure of Proteins. Proc. Roy. Soc. London, Ser. B 141, 1 (1953).

¹¹ R. E. Marsh, R. B. Corey und L. Pauling, Biochim. Biophys. Acta 16, 1 (1955).

¹² Neuere zusammenfassende Darstellung über die methodischen Grundlagen: O. Kratky, Naturwiss. 42, 237 (1955). — Ferner O. Kratky, Z. Elektrochem. (im Druck).

¹³ O. Kratky, Z. Elektrochem. 58, 49 (1954); Kolloid-Z. 144, 110 (1955).

¹⁴ O. Kratky und A. Sekora, Mh. Chem. 85, 660 (1954).

gen aus, die zwar die Genauigkeit drücken, aber die grundsätzliche Möglichkeit der Auswertung bestehen lassen.

2. Die sich rasch veränderlichen verdünnten nativen Lösungen sind von vornherein kein Objekt der Röntgenkleinwinkelanalyse, da diese zu langsam arbeitet. Sehr viel stabiler scheint die unverdünnte Lösung zu sein; bei dieser treten aber Störungen der Auswertung wegen der durch die hohe Konzentration bedingten zwischenmolekularen Interferenzeffekte auf.

Man ist also nicht in einer so angenehmen Lage wie bei der Untersuchung eines stabilen einheitlichen Proteins, das durch oftmaliges Umkristallisieren auf einen sehr hohen Grad von Reinheit gebracht werden kann. Wenn man das vorliegende Problem in Angriff nehmen will, so muß man eben die erwähnten Schwierigkeiten und damit gewisse Unsicherheiten in Kauf nehmen. Wir werden sehen, daß die Analyse dennoch Aussagen liefert, deren kaum eine andere Methode fähig ist.

1. Das native Seidengel

Der von der Haut befreite Spinnrüseninhalt einer spinnreifen Raupe von *Bombyx mori* ließ bei der Röntgenuntersuchung zwei Zonen mit

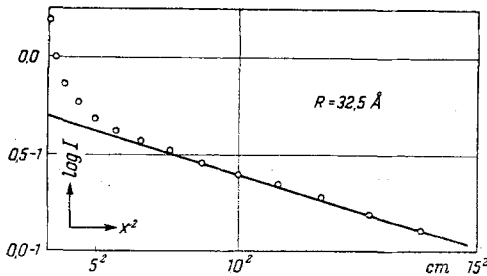


Abb. 1. Guiniersche Darstellung der Streukurve von korpuskularem Seidenfibroin

ganz verschiedenem Verhalten erkennen. Die eine ergab den Streueffekt dünner langgestreckter Teilchen¹⁵, wobei die Messung der Absolutintensität auf jene Massenbelegung führt, die innerhalb der Fehlergrenzen mit der α -Helix von Pauling, Corey und Branson übereinstimmt. Dieses Ergebnis bedarf, da es bisher nur einmal erhalten werden konnte, noch

einer sehr sorgfältigen Überprüfung. Die zweite Zone dagegen zeigt das Streuverhalten einer typisch korpuskularen Lösung. Wegen der Interferenzeffekte, die bei so hohen Konzentrationen (etwa 33 g pro 100 cm) bei korpuskularen Teilchen sehr erheblich sein können und zu kleine Partikel vortäuschen, ist das von uns gefundene röntgenographische Molekulargewicht von 290000 vorläufig nur als untere Grenze für den wahren Wert zu bezeichnen. Abb. 1 bringt die Guiniersche Darstellung¹⁶ der Streukurve, das heißt $\ln I$ gegen x^2 (I ist die gestreute Intensität, x der dem Streuwinkel θ proportionale Abstand von der Mitte der Photo-

¹⁵ O. Kratky, A. Sekora und I. Pilz, Z. Naturforsch. 9 b, 803 (1954). — O. Kratky und I. Pilz, Z. Naturforsch. 10 b, 389 (1955). — O. Kratky, Z. Naturforsch. (im Druck).

¹⁶ A. Guinier, C. r. (Doklady) acad. sci. URSS 204, 1115 (1937); Ann. Physik 12, 161 (1939).

meterkurve). Der in weiten Bereichen geradlinige Verlauf zeigt an, daß die Teilchen korpuskular sind. Daneben liegen in kleiner Menge sehr große Partikel vor, worauf der steile Anstieg der Streukurve bei den kleinsten Winkeln hinweist.

2. Seidengel nach Einfrieren auf die Temperatur der festen Kohlensäure und Wiederauftauen

Eine interessante Umwandlung erfolgt, wenn man das Gel auf die Temperatur der flüssigen Kohlensäure bringt und wiederauftaut. Nach

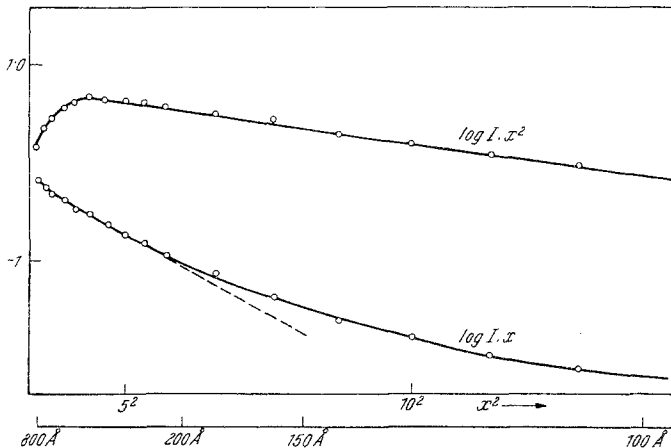


Abb. 2. Der Querschnittsfaktor $I \cdot x$ und Dickenfaktor $I \cdot x^2$ von nativem Seidengel nach Einfrieren und Wiederauftauen in Guinierscher Darstellung

Untersuchungen gemeinsam mit *A. Sekora* und *W. Skoda* tritt nun sehr typisch das Streuverhalten extrem langgestreckter Teilchen hervor. Man erkennt dies daran, daß sich der „Querschnittsfaktor“ $I \cdot x$ in der Auftragung von $\ln(I \cdot x)$ gegen x^2 (Abb. 2) ähnlich verhält wie die Auftragung von $\ln I$ gegen x^2 bei einem korpuskularen Teilchen. Die genaue Gestaltsanalyse des Querschnittes, die durch die doppelt logarithmische Auftragung in Abb. 3 gegeben wird, läßt erkennen, daß das Verhältnis der Durchmesser bei Annahme einer elliptischen Gestalt etwa den Wert 1 : 4 hat¹⁷. Für die Absolutwerte der Durchmesser finden wir aus der Abszissenverschiebung beim Vergleich der normierten theoretischen und der experimentellen Kurve:

$$A = 193 \text{ \AA}, B = 48 \text{ \AA}.$$

Es ist allerdings zu bemerken, daß verschiedene Wege der Auswertung zu etwas unterschiedlichen Resultaten führen. So erhalten wir bei

¹⁷ Die Berechnung der Kurven hat *G. Beidl* nach den von *G. Porod*, *Acta Physica Austriaca* 2, 255 (1948), gegebenen Richtlinien durchgeführt.

Zugrundelegung desselben Achsenverhältnisses aus Nullintensität und Invariante

$$A = 183, B = 46.$$

Aus dem von Abb. 3 zu entnehmenden Streumassenradius des Querschnittes von $R_q = 43,5$ dagegen

$$A = 169 \text{ und } B = 42.$$

Weitere Auswertungen unter Annahme eines rechtwinkligen Querschnittes führen zu sehr ähnlichen Werten (Kantenlängen 48 Å und

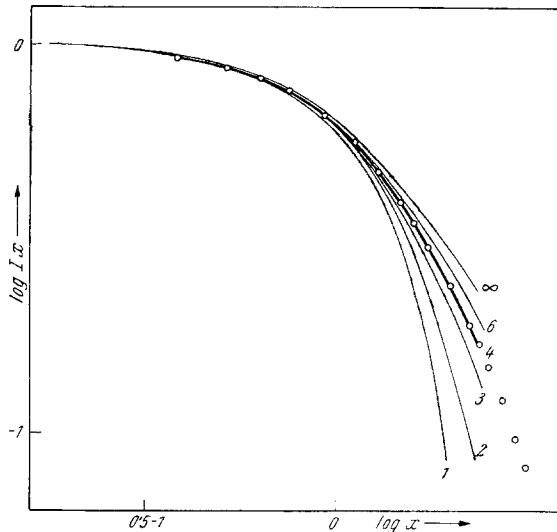


Abb. 3. Doppeltlogarithmische Darstellung des Querschnittsfaktors von nativem Seidengelei nach Einfrieren und Wiederauftauen. Vergleich mit theoretischen Kurven für Ellipsen der angegebenen Achsenverhältnisse

143 Å), so daß wir zwar nicht über vollständig exakte Angaben verfügen, aber doch recht klare Vorstellungen von Größe und Gestaltstypus gewonnen haben. Bezüglich der näheren Details über die weiteren Auswertungsmöglichkeiten, bei denen vor allem die erwähnte, von *G. Porod*¹⁸ im Arbeitskreis des Verfassers begründete Invariante eine wesentliche Rolle spielt, sei auf zusammenfassende Darstellungen verwiesen¹².

Trocknet man dieses Seidengelei, so erhält man nicht mehr Seide I, sondern das unorientierte Diagramm von Seide II. Die langgestreckten Bändchen von etwa 45 ± 3 Å Dicke und der 3- bis 4fachen Breite sind also offenbar bereits fibrillär denaturierte Seide, wie sie in der Faser

¹⁸ *G. Porod*, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1952).

auftritt. Wir dürften der Wahrheit danach sehr nahe kommen, wenn wir in diesen Teilchen die Micellen der Faserseide erblicken.

Allerdings ist zu bemerken, daß sich in unseren Diagrammen nur etwa 20% der vorhandenen Seidenmenge zu erkennen gibt, da das Verhältnis der experimentell ermittelten zur theoretisch berechneten Invariante etwa den Wert 0,2 hat.

Die Gefahr einer Fälschung der Ergebnisse durch interpartikuläre Interferenzeffekte ist in Anbetracht der stäbchenförmigen Gestalt der Teilchen viel geringer als bei mehr korpuskularen Formen. Wie sich zeigen läßt^{18a}, werden nämlich zwei langgestreckte Partikel nur dann Anlaß zu einem nennenswerten Interferenzeffekt geben, wenn sie weitgehend parallel liegen. Würde eine solche gegenseitige Orientierung in wesentlichem Ausmaß stattfinden, so hätte man aber anzunehmen, daß die Richtkräfte auch ausreichen, um die Abstände zwischen den Teilchen gleichmäßig zu machen. Dies müßte sich aber wieder im Auftreten von Interferenzmaxima zu erkennen geben. Da solche nicht zu beobachten sind, dürfen wir danach auf fehlende Parallelordnung schließen und Interferenzeffekte vernachlässigen.

3. Renaturierte Seidenlösungen

Die nach *Coleman* und *Howitt*⁶ hergestellten renaturierten Seidenlösungen wurden in verschiedenen Konzentrationen und mit verschie-

Tabelle 1. Querschnitt der stäbchenförmigen Teilchen von renaturierter Seide

Nr.	Präparat %	Gestaltstypus	R_g	$\frac{q}{\text{aus } (I \cdot x)_0 \text{ und } Q}$	Achsen a und b aus q und R_g	$a : b$	$\frac{Q_{\text{exp.}}}{Q_{\text{theor.}}}$
1	22 Gel in Wasser ..	Stäbchen	30,8	$5,3 \cdot 10^8$	60 · 88	1 : 1,47	0,60
2	10,34 Gel in Wasser ..	„	31,8	$5,48 \cdot 10^8$	59 · 93	1 : 1,59	
3	13,8 Lösung in Wasser ..	„	33	$6,23 \cdot 10^8$	67 · 93	1 : 1,37	0,10
4	15,8 Lösung in 0,5 n Lauge	„	32,5	$6,14 \cdot 10^8$	68 · 90	1 : 1,31	0,03
5	22 Gel → Alkohol → getrocknet	„	32	$5,64 \cdot 10^8$	61 · 93	1 : 1,52	0,34
6	22 Gel → Benzol → getrocknet	„	55	$10,9 \cdot 10^8$	61 · 181	1 : 2,99	0,53
7	8,8 Lösung in Wasser + 3,27% KCl	„	19,6	$1,23 \cdot 10^8$	65 · 19	1 : 3,42	0,08

^{18a} O. Kratky und G. Porod, Z. physik. Chem. (im Druck).

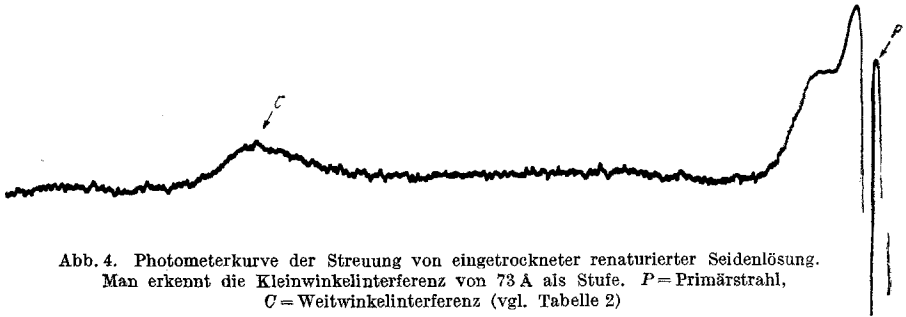


Abb. 4. Photometerkurve der Streuung von eingetrockneter renaturierter Seidenlösung. Man erkennt die Kleinwinkelinterferenz von 73 Å als Stufe. P = Primärstrahl, C = Weitwinkelinterferenz (vgl. Tabelle 2)

denen Zusätzen untersucht; ebenso die daraus durch längeres Stehen erhaltenen Gele. Wie auf ähnlichem Weg wie beim nativen Gel gezeigt werden konnte, haben die Partikel sicher eine langgestreckte Gestalt¹⁹,

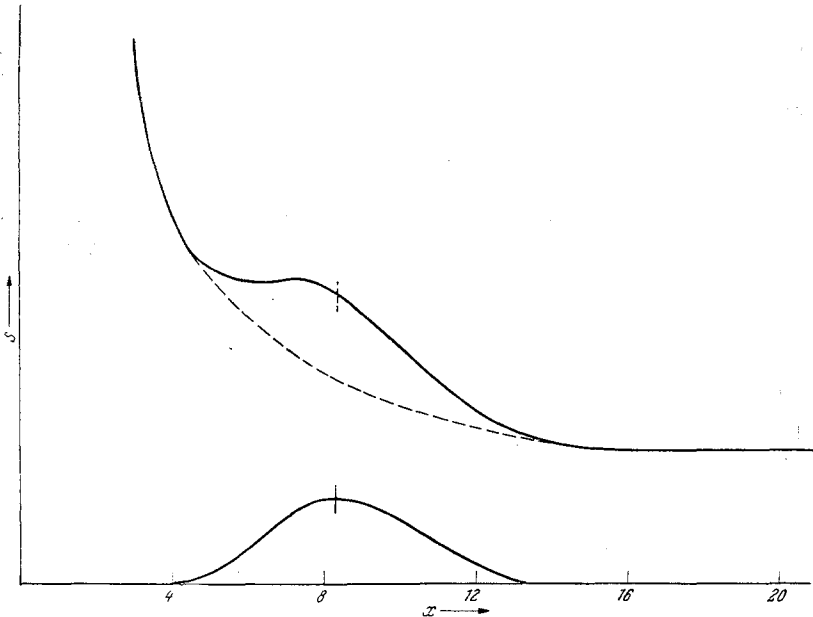


Abb. 5. Streukurve von eingetrockneter renaturierter Seidenlösung. Das Maximum der Interferenz entspricht 73 Å

mit Querschnittsachsen, deren eine immer zu 60 bis 65 Å gefunden wurde und deren andere den Normalwert von etwa 90 Å besitzt. In bestimmten Fällen kommen auch 180 Å (also das doppelte) und nach Zufügen von Wasserstoffbrücken lösenden Stoffen ein sehr viel kleinerer Wert (19 Å), der das Fünftel von 90 Å sein könnte (Tabelle 1). Aus dem Anstieg der experimentellen Invariante mit zunehmender Gelierung ist

¹⁹ O. Kratky, I. Pilz und A. Sekora, Z. Naturforsch. 10 b, 510 (1955).

anzunehmen, daß in der frischen Lösung sehr viel kleinere Teilchen vorliegen (wie das der Auffassung von *Coleman* und *Howitt* entspricht), die aber allmählich linear aggregieren. Einen klaren Zusammenhang mit den Partikeln im nativen unverdünnten Gel sehen wir nicht unmittelbar. Bemerkenswert ist aber die Ähnlichkeit mit den Partikeln im kältebehandelten Gel, wenn auch durchaus keine Identität besteht.

II. Röntgenuntersuchungen an festen Seiden

1. Kleinwinkelmessungen

Vor kurzem gelang es uns, bei der durch Eintrocknen einer renaturierten Lösung erhaltenen Seide I eine Interferenz zu finden²⁰, die nach neueren Messungen *Bragg*-schen Werten entspricht, die zwischen 63 und 73 Å variieren (Abb. 4 und 5). Es liegt sehr nahe, in dieser Periode einen Ausdruck für die Dicke der offenbar weitgehend oder vielleicht überhaupt exakt einheitlichen Teilchen in der *renaturierten Lösung* zu erblicken. Die direkte Messung (siehe oben) hatte auf einen sehr ähnlichen, nur wenig kleineren Wert geführt.

Bei Seide II ist die Auffindung einer entsprechenden Periode noch nicht mit Sicherheit gelungen, aber es tritt bei Alkalibehandlung ein Äquatorreflex von 45 Å (einschließlich höherer Ordnungen) auf, der auf Wachsbeimischungen zurückgeführt werden konnte²¹. Die Wachsmoleküle, deren Länge die Hälfte dieser Werte beträgt, verlaufen parallel zur Dicke der Bändchen. Wir haben die Vermutung geäußert²⁰, daß die Wachsmoleküle sozusagen das Maßband für die Regulierung der Micelldicke bilden. Die oben mitgeteilten Meßergebnisse an wieder-aufgetautem Seidengel — das durch die Kältebehandlung eine Umwandlung in Seide II erlitten hatte —, die auf eine Dicke der Teilchen in der gleichen Gegend geführt hatten, scheinen dieser Vorstellung eine starke Stütze zu geben.

Durchleuchtet man ein durch Dehnen und Walzen aus dem nativen Gel erhaltenes höherorientiertes Präparat von Seide II²², so zeigt das

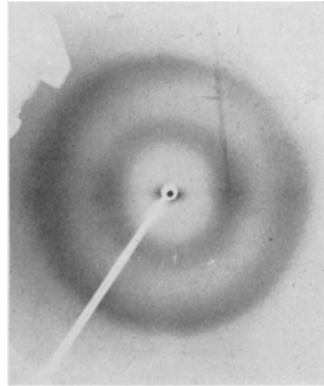


Abb. 6. Röntgenbild von höherorientierter Seide II bei Durchleuchtung in der Faserrichtung. Blättchen-ebene steht senkrecht auf der Papier-ebene u. verläuft von oben nach unten

²⁰ O. Kratky, G. Porod, E. Schauenstein und A. Sekora, Mh. Chem. 85, 461 (1954).

²¹ O. Kratky, E. Schauenstein und A. Sekora, Nature 165, 527 (1950); 170, 796 (1952).

²² O. Kratky, Z. physik. Chem., Abt. B 5, 297 (1929). — O. Kratky und S. Kuriyama, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 363 (1931).

Kleinwinkelbild bei Durchleuchtung in der Faserachse (Dehnungsrichtung) eine deutliche Anisotropie. Sie ist ein Ausdruck dafür, daß die Nebenachsen der Teilchen verschieden lang sind und die kleinere normal zur Walzebene steht. Die Bändchenebene hat sich also in die Walzebene hineingelegt (Abb. 6).

2. Orientierungsversuche an Seide I

(Gemeinsam mit *A. Sekora* und *E. Schauenstein*²³)

Beim Versuch, etwas über die Feinstruktur von Seide I auszusagen, tritt sofort der Wunsch nach der Herstellung von Präparaten mit guter

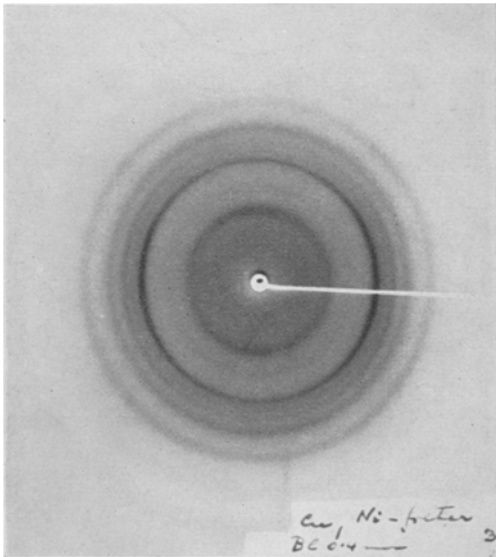


Abb. 7. Röntgenbild von gedehnter Seide I mit deutlichen Orientierungseffekten

Orientierung auf. Durch Quellung und anschließende Deformation gelang es, Zustände herzustellen, wo die Umwandlung in Seide II noch nicht erfolgt ist oder zumindest noch nicht weit fortgeschritten ist, aber doch schon eine Orientierung an Seide I festgestellt werden kann. Es gelang, eine — wenn auch nicht sehr ausgeprägte —

Achsenorientierung und eine Blättchenorientierung herzustellen. Danach ist eine bändchenförmige Gestalt der Kristallite anzunehmen. Abb. 7 gibt ein Beispiel für ein entsprechendes Diagramm. Wir sehen, daß die innerste auf dem Bild

wahrnehmbare Interferenz (*C*) und die intensivste des Diagramms (*E*) ihre Maxima um 90° gegeneinander verdreht haben. Da die Preßebene horizontal liegt, fällt also *C* in die Preßebene, während *E* auf ihr etwa senkrecht steht. Die genähert gleiche Bogenlänge der beiden Interferenzen beweist, daß der Winkel, den die Netzebenen miteinander einschließen, tatsächlich nicht weit von 90° abweichen kann; eine wesentliche Feststellung für jede Strukturbeachtung. Es ergab sich ferner, daß auch die Ebenen *H* und *K* (vgl. Tabelle 2) in die Preßebene fallen. Nach

²³ Über diese Orientierungsversuche soll an anderer Stelle gemeinsam mit *A. Sekora* und *E. Schauenstein* ausführlicher berichtet werden.

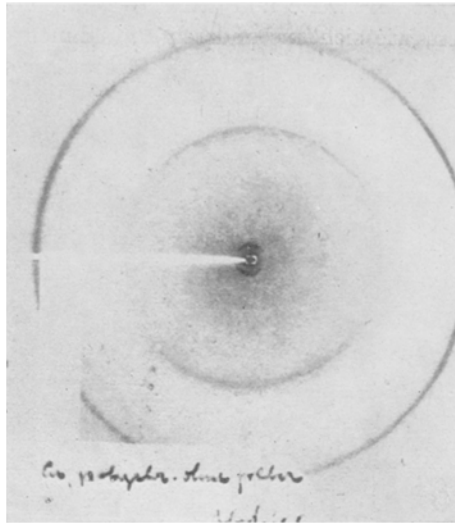


Abb. 8. Röntgendiagramm von Seide I mit deutlichen Orientierungseffekten. Die Kleinwinkelinterferenz zeigt die gleiche Orientierung wie die innere Weitwinkelinterferenz C

Tabelle 2. Netzebenenabstände in Seide I und Seide II

Seide I			Seide II		
Bezeichnung	D	Intensität	Bezeichnung	D	Intensität
A	15,5	sehr schwach			
B	10,75	sehr schwach	A ₁	9,70	stark
C	7,30	stark			
D	5,66	schwach			
E	4,50	sehr stark	I ₁	5,52	schwach
F	4,16	schwach	A ₂	4,70	stark
G	3,92	schwach	A ₃	4,33	sehr stark
H	3,62	mittel	I ₂	3,91	schwach
			I ₃	3,62	stark
			Basis (II)	3,48	mittel
			II ₁	3,29	mittel
I	3,18	mittel			
			A ₄	3,07	mittel
J	2,74	schwach	II ₂	2,77	mittel
K	2,40	schwach			
L	2,26	sehr schwach	A ₅	2,38	schwach
M	2,01	sehr schwach	II ₃	2,33	schwach
			I ₄	2,26	schwach
			III ₁	2,24	schwach
			III ₂	2,06	stark

dem D -Wert sind sie als zweite und dritte Ordnung von C aufzufassen. Schließlich gehören, wie sich aus anderen Aufnahmen ergeben hat, alle genannten Ebenen in die Zone der sich in die Dehnungsrichtung einstellenden Längsachse der Bändchen. Der einzige Reflex, von dem bisher nachgewiesen werden kann, daß er mit beiden Gruppen große Winkel einschließt, ist I .

Diese Feststellungen sind ein hoffnungsvoller Beginn in der Gitterbestimmung. Gesicherte Schlüsse hinsichtlich der Aufstellung einer Elementarzelle ermöglichen sie noch nicht.

Es paßt gut in das ganze Konzept, daß sich die Kleinwinkelinterferenzen zusammen mit den Ebenen C , H und K orientieren, wie sich eindeutig feststellen ließ (Abb. 8). Die dadurch nahegelegte An-

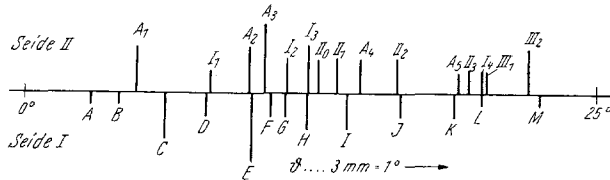


Abb. 9. Vergleich der wichtigsten Glanzwinkel von Seide I und Seide II

nahme, daß diese Ebenen höhere Ordnungen der Grundperiode von etwa 73 \AA darstellen (C wäre danach die 10. Ordnung), wird überdies durch die Feststellung gestützt, daß gelegentlich Andeutungen einer Periode von 24 und 18 \AA auftreten (3. und 4. Ordnung der Grundperiode)¹⁴.

Wenn man versuchsweise C und E als Achsenebenen deutet, dann kommt man zu einer Elementarzelle, die bei Annahme einer in der Gegend von $1,40$ liegenden Dichte und bei Zugrundelegung des bekannten Restgewichtes eine merklich kürzere Faserperiode besitzen muß als die der β -Struktur. Es hieße die Aussagemöglichkeiten überspannen, wollte man aus solchen Deutungsversuchen schon jetzt weitgehende Konsequenzen ziehen. Sicher deutet aber nichts auf die unveränderte β -Struktur und nichts auf die bekannte α -Struktur, so daß die Versuche in ihrer Gesamtheit dazu zu drängen scheinen, einen dazwischen liegenden Faltungsgrad in Erwägung zu ziehen.

Interessant mag auch ein Blick auf Abb. 9 sein, der zusammen mit Tabelle 2 die Gemeinsamkeiten und die Unterschiede von Seide I und Seide II zeigt.

Der Rockefeller-Foundation möchte ich für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln meinen verbindlichsten Dank zum Ausdruck bringen.