

# Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an Lösungen von nativer Seide\*

Von

O. Kratky, H. Wawra, I. Pilz, A. Sekora und A. van Deinse

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Dezember 1963)

Native Seide, gelöst in Wasser sowie in 6*m*-Harnstofflösung, wurde mittels der Röntgenkleinwinkelmethode untersucht. Während die Streukurven der wässrigen Lösungen auf einen stark polydispersen Zustand weisen, der keine klare Auswertung erlaubt, lassen sich die Kurven der Harnstofflösungen unter Annahme eines homodispersen Zustandes zwanglos auswerten und gestatten, das Molekulargewicht (32000), die Gestalt der Teilchen ( $216 \times 66 \times 19 \text{ \AA}$ ) und den Quellungsgrad ( $q = 6,2$ ) zu bestimmen.

## I. Einleitung

Seidenfibroin ist im festen Zustand dimorph<sup>1</sup>. Das ohne mechanische Einwirkung eingetrocknete native Gel aus der Spinnrüse von *Bombyx mori* gibt ein sehr linienscharfes Röntgendiagramm (Seide I), das sich von dem bekannten Faserdiagramm (Seide II) wesentlich unterscheidet. Seide I stellt eine instabile Form dar und wird durch mechanische oder geeignete thermische Einwirkung in Seide II verwandelt<sup>2</sup>.

Während die Struktur von Seide I noch als ungeklärt gelten muß, wissen wir, daß Seide II aus weitgehend gestreckten Polypeptidketten besteht (*Meyer* und *Mark*<sup>3</sup>), die durch Wasserstoffbrücken zusammenge-

---

\* Herrn Prof. Dr. *F. Halla* zu seinem 80. Geburtstag in Verehrung gewidmet.

<sup>1</sup> *M. Simizu*, Bull. Imper. Sericult. Exp. Sta. Japan **10**, 475 (1941); *O. Kratky*, *E. Schauenstein* und *A. Sekora*, Nature [London] **165**, 319 (1950).

<sup>2</sup> *O. Kratky*, *A. Sekora* und *I. Pilz*, Mh. Chem. **86**, 379 (1955).

<sup>3</sup> *K. H. Meyer* und *H. Mark*, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1932 (1928).

halten werden und sogenannte „pleated sheets“ antiparalleler Ketten bilden (*Marsh, Corey und Pauling*<sup>4</sup>).

*Coleman und Howitt*<sup>5</sup> gelang es, aus Faserseide durch Behandlung mit Kupfer-äthylendiamin und darauffolgende Entfernung des Kupfers durch Dialyse eine wässrige Seidenlösung herzustellen, die sie mit Recht als „renaturiert“ bezeichneten. Tatsächlich zeigt ein aus dieser Lösung durch rasches Trocknen erhaltener Film das gleiche Diagramm von Seide I, wie es die getrocknete Drüse liefert. Die genannten Autoren fanden für diese „renaturierte“ Seide in konzentrierten Harnstofflösungen ein Molekulargewicht von 33000. Sie vermuteten, daß in diesen Lösungen ebenso wie in der Spindrüse korpuskulare Teilchen vorliegen, in welchen die Proteinketten so gefaltet sind, daß ein Maximum von hydrophilen Gruppen an der Oberfläche sitzt.

Hinsichtlich der Sequenz der Aminosäuren scheint gesichert zu sein, daß die Ketten des kristallinen Anteils von Seide II hauptsächlich aus Glycin- und Alanin- (oder Sericin-) Resten aufgebaut sind. Die Lokalisierung der Tyrosinreste ist noch nicht einwandfrei gelungen. Es sei darauf hingewiesen, daß bei Jodierung des Tyrosins neue Meridianreflexe auftreten<sup>6</sup>, die sich als höhere Ordnungen einer Periode von 70 Å deuten ließen. Diese könnte als Ausdruck eines regelmäßigen Einbaues von 10,5% Tyrosin, jedenfalls im kristallinen Anteil, interpretiert werden.

Das Sequenzproblem wurde auf Grund der Analyse von Spaltprodukten des chemischen und enzymatischen Abbaues in einer Reihe von gründlichen Arbeiten behandelt. Wir verweisen vor allem auf die Arbeiten *S. G. Smith*<sup>7</sup> und Mitarbeitern sowie der Schule von *Zahn*<sup>8</sup>.

Schließlich sei eine Arbeit von *Narita*<sup>9</sup> erwähnt, der zwei Proteinkomponenten im Seidenfibroin findet und annimmt, daß die in geringerem Prozentsatz (ca. 20%) vorhandene den amorphen Bestandteil bildet und in der Drüse der Seidenraupe wie ein Schutzkolloid wirkt, d. h. daß sie das frühzeitige Ausfallen des Fibroins als Faser vor dem mechanischen Ausziehen bzw. die Umwandlung der instabilen Seide I in die stabile

<sup>4</sup> *R. E. Marsh, R. B. Corey und L. Pauling*, Biochim. Biophys. Acta [Amsterdam] **16**, 1 (1955).

<sup>5</sup> *D. Coleman und F. O. Howitt*, Proc. Roy. Soc. [London] A **190**, 145 (1946).

<sup>6</sup> *H. Friedrich-Freksa, O. Kratky und A. Sekora*, Naturwiss. **32**, 78 (1944).

<sup>7</sup> *B. Drucker, R. Hainsworth und S. G. Smith*, Shirley Instit. Memoirs **26**, 191 (1953); *F. Lucas, J. T. B. Shaw und S. G. Smith*, Biochem. J. **66**, 468 (1957); J. Molec. Biol. **2**, 339 (1960).

<sup>8</sup> *H. Zahn und H. Zuber*, Mh. Chem. **85**, 759 (1954); Melliand Textilber. **37**, 429 (1956); *K. Ziegler und N. H. La France*, Z. physiol. Chem. **322**, 21 (1960); *H. Spoor und K. Ziegler*, Angew. Chem. **72**, 316 (1960); *H. Zuber*, Kolloid-Z. **179**, 100 (1961).

<sup>9</sup> *Kozo Narita*, Nippon Kagaku Zasshi [J. Chem. Soc. Japan] **75**, 1005, 1008, 1014 (1954); Chem. Abstr. **51**, 13 962—63 (1957).

Seide II verhindert. Die Seide ist danach wohl komplexer gebaut als ursprünglich anzunehmen war, und man muß beim weiteren Studium auf Komplikationen gefaßt sein.

Wir fanden bei früheren Röntgenkleinwinkeluntersuchungen an der unverdünnten nativen Seidendrüse<sup>10</sup> vor allem korpuskulare Teilchen, deren Gewicht in der Gegend von 300000 lag; bei Lichtstreuungsmessungen haben *Hyde* und *Wippler*<sup>11</sup> sehr ähnliche Ergebnisse erhalten. In wässrigen nach dem Verfahren von *Coleman* und *Howitt*<sup>5</sup> „renaturierten“ Lösungen hingegen langgestreckte, stäbchenförmige Teilchen<sup>12</sup>. In letzter Zeit haben wir die Versuche an der nativen Seide wieder aufgenommen. Um jedoch interpartikuläre Interferenzeffekte möglichst zu unterdrücken, wurden sehr verdünnte Lösungen studiert, was mit den heute zur Verfügung stehenden apparativen Einrichtungen bereits möglich ist. Dennoch erwies sich die Auswertung der Messungen als erheblich schwieriger als z. B. bei stabilen, monodispersen Proteinen, weil Seidenfibrin große Neigung zu Assoziationen zeigt sowie das natürliche Milieu der Spinn-drüse verändert wird (*Holmes* und *Smith*<sup>13</sup>, *Mercer*<sup>14</sup>).

## II. Hinweise auf die Röntgenkleinwinkelmethodik

Die Messungen wurden an einer gut stabilisierten Röntgenanlage durchgeführt, die ein Röntgenrohr mit Kupferanode betreibt. Die an der Breitseite des Fokus justierte Kamera war die bereits beschriebene blendenstreuungsfreie Type<sup>15</sup>. Die Registrierung der gestreuten  $K_{\alpha}$ -Strahlung erfolgte mit einem Proportionalzählrohr. Ein Impulshöhendiskriminator bewirkte in Kombination mit einem  $\beta$ -Filter (0,02 mm Nickelfolie) eine ausreichend gute Monochromatisierung.

Die Seidenlösungen gelangten in dünnwandigen Glaskapillaren (*Mark-Kapillaren*) von etwa 1 mm Durchmesser zur Untersuchung. Um die Streuung von Kapillare und Lösungsmittel zu eliminieren, wurde dieselbe Kapillare vorher mit dem Lösungsmittel gefüllt und die Streuung dieses Blindpräparates von der Präparatstreuung subtrahiert. Außerdem ist stets ein konstanter Streuuntergrund vorhanden, der auf eine a. a. O. beschriebene Weise<sup>16</sup> sorgfältig abgetrennt wurde.

<sup>10</sup> *O. Kratky* und *I. Pilz*, *Z. Naturforsch.* **10 b**, 389 (1955).

<sup>11</sup> *A. J. Hyde* und *C. Wippler*, *J. Polymer Sci.* **53**, 1083 (1962).

<sup>12</sup> *O. Kratky*, *I. Pilz* und *A. Sekora*, *Z. Naturforsch.* **10 b**, 510 (1955).

<sup>13</sup> *F. O. Holmes* und *D. I. Smith*, *Nature* [London] **169**, 193 (1952).

<sup>14</sup> *E. H. Mercer*, *Textile Res. J.* **24**, 135 (1954).

<sup>15</sup> *O. Kratky*, *Z. Elektrochem.* **58**, 49 (1954); *O. Kratky* und *A. Sekora*, *Mh. Chem.* **85**, 660 (1954); *O. Kratky*, *Z. Elektrochem.* **62**, 66 (1958); *O. Kratky* und *Z. Skala*, *Z. Elektrochem.* **62**, 73 (1958).

<sup>16</sup> *O. Kratky*, *I. Pilz*, *P. J. Schmitz* und *R. Oberdorfer*, *Z. Naturforsch.* **18 b**, 180 (1963).

Alle experimentellen Streukurven sind durch die strichförmige Gestalt des Primärstrahls mit einem Kollimationsfehler behaftet und müssen von diesem befreit, „entschmiert“, werden. Wir bezeichnen die Streuintensität der verschmierten Kurven mit  $\tilde{I}$ , die der entschmierten mit  $I$ . Die Entschmierung<sup>17</sup> erfolgte auf elektronischem Wege nach einem in unserem Arbeitskreis von *Heine* und *Roppert*<sup>18</sup> entwickelten und programmierten Verfahren.

Die Messung der sogen. Absolutintensität, d. h. das Verhältnis der Streuintensität relativ zur Primärenergie, wurde mit Hilfe des a. a. O. beschriebenen „Rotatorverfahrens“ durchgeführt<sup>19</sup>.

### III. Die untersuchten Präparate

Die Seidensynthese in den Spinnrüsen von *Bombyx mori* beginnt nach der vierten Häutung der Raupe. Untersucht man die von der Sericin-haut befreiten Spinnrüsen, so zeigt sich, daß man etwa drei verschiedene Stadien der Spinnreife unterscheiden kann.

Das *erste Stadium* beginnt etwa am 6. und dauert bis zum 10. Tag nach der vierten Häutung und ist dadurch gekennzeichnet, daß der Drüseninhalt schlecht Fäden zieht.

Im *zweiten Stadium* (ca. 10 bis 16 Tage nach der vierten Häutung) läßt sich die Sericin-haut besonders leicht abziehen, und der Drüseninhalt ist sehr gut fadenziehend.

Im *dritten Stadium* (kurz vor dem Einspinnen) läßt sich eine Haut nicht mehr wie in den ersten beiden Stadien als einheitlicher Schlauch abziehen; das Drüsen-gewebe zerfällt in einzelne Fetzen und es ist ein Unterschied zwischen Sericin und Fibroin kaum wahrzunehmen.

Die wässrigen Seidenfibroinlösungen aus Spinnrüsen verschiedener Reifestadien zeigen weitgehend übereinstimmende Streukurven. Bei weiteren Versuchen wurden die Drüsen nicht in reinem Wasser, sondern in 8-, 6- und 3-molaren wässrigen Harnstofflösungen sowie in 2,5-molaren Lithiumchlorid- bzw. Lithiumbromid-Lösungen aufgelöst. Wir nahmen dazu Raupen im zweiten Stadium der Spinnreife, deren Präparation am wenigsten schwierig ist.

Zu erwähnen wäre noch, daß für diese Untersuchungen nur die dickeren, Carotin führenden Enden der Spinnrüsen zur Verwendung gelangten, denn nur diese Teile enthalten reines Seidenfibroin.

<sup>17</sup> Bezüglich aller mit dem Kollimationseinfluß zusammenhängender Fragen vgl. *O. Kratky, G. Porod* und *Z. Skala*, *Acta Physica Austriaca* **13**, 76 (1960).

<sup>18</sup> *S. Heine* und *J. Roppert*, *Acta Physica Austriaca* **15**, 148 (1962); *S. Heine*, *l. c.* **16**, 144 (1963).

<sup>19</sup> *O. Kratky*, *Makromol. Chem.* **35 A**, 12 (1960); *O. Kratky* und *H. Wawra*, *Mh. Chem.* **94**, 981 (1963).

## IV. Messungen

## 1. Orientierende Studien an wässrigen Lösungen und an der nativen Spinn-drüse selbst

Nach den Ergebnissen anderer Autoren<sup>5</sup> ist anzunehmen, daß im nativen Seidenfibrin zunächst kleinere Teilchen vorliegen, die sich bei der Veränderung des natürlichen Milieus durch Bildung von Wasserstoffbrücken zu größeren Aggregaten zusammenlagern. Solche Assoziationen finden nach unseren Messungen auch beim Auflösen der Spinn-drüse in Wasser statt. Die quantitative Analyse stößt vor allem deshalb auf

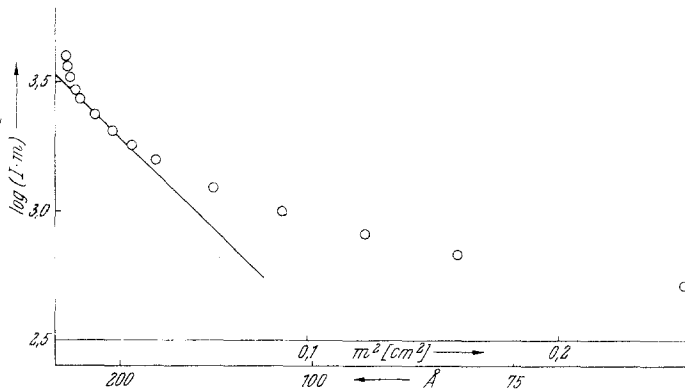


Abb. 1. Beispiel für den Querschnittsfaktor einer wässrigen 2,06proz. Seidenlösung. Die eingezeichnete Gerade entspricht  $R_q = 34 \text{ \AA}$ .

Schwierigkeiten, weil, abgesehen von einer nur mäßigen Reproduzierbarkeit, überaus stark konvexe Streukurven auftreten, die eine eindeutige Auswertung nicht möglich machen. Man kann zur Deutung der gemessenen Diagramme ein stark polydisperses System nahezu isotroper Teilchen ebenso annehmen wie ein homodisperses stark anisotroper Teilchen. Die Wahrheit dürfte, wie schon aus der hohen Viskosität der Lösungen zu schließen ist, dem zweiten Fall näher liegen.

Aus Abb. 1, die den „Querschnittsfaktor“ darstellt, geht hervor, daß das Streuverhalten als das von stäbchenförmigen Teilchen mit sehr anisotropem Querschnitt interpretiert werden kann. Die Zahlenwerte der Querschnitts-Streumassenradien  $R_q$  variieren nicht unerheblich, sie betragen für 6 untersuchte Lösungen 29, 30, 32, 32, 34, 35  $\text{\AA}$  und gleichen den Werten, die wir früher bei renaturierten Lösungen und Gelen fanden. Wir müssen aber immer im Auge behalten, daß die  $R_q$ -Werte in Wahrheit nur Kenngrößen „streuungsäquivalenter“ Systeme darstellen.

Es ist noch erwähnenswert, daß Streukurven von Seidenlösungen des zweiten bis dritten Reifestadiums einen etwas steileren Anstieg gegen den Winkel null erkennen lassen als die von Lösungen des ersten bis

zweiten Stadiums, was darauf hinweisen könnte, daß schon in den Drüsen mit zunehmender Spinnreife eine Assoziation zu größeren Partikeln beginnt.

Abschließend seien Messungen an dem unveränderten Inhalt einer Drüse erwähnt. Sie wurde aus einer spinnreifen Seidenraupe herauspräpariert, und der von der Sericinhaut befreite, Fibroin führende Teil des Seidenschlauches in einer Kapillare untersucht. Die hohe Konzentration des Seidenfibroins (etwa 30%) bedingte ein so starkes Streuvermögen, daß etwa 10 Punkte einer Kurve innerhalb von 25 Min. durchgemessen werden konnten. Dabei zeigt sich, daß die Streuintensität im Innenteil der Kurve zunächst rasch, dann immer langsamer zunimmt und nach 6 Stdn. einen etwa 50% über dem Ausgangswert liegenden konstanten Betrag annimmt. Im äußeren Teil der Streukurve tritt im Verlaufe der gleichen Zeit ein geringfügiger Intensitätsabfall ein. Nach allgemeinen Erfahrungen ist aus diesem Verhalten der Schluß zu ziehen, daß — offenbar bedingt durch die Entfernung der Drüse aus dem organischen Verband — eine vorwiegend eindimensionale Assoziation stattfindet, die nach 6 Stdn. einen stabilen Zustand erreicht.

## 2. Harnstofflösungen

### a) Ermittlung der Grenzkurve

Um alle durch H-Brücken bewirkten Assoziationen zu lösen, wurde der Carotin führende Drüsenteil nach Entfernung der Sericinhaut gleich in Harnstofflösungen verschiedener Konzentration aufgelöst.

Eine 3m-Harnstofflösung zeigte im Vergleich mit der wässrigen noch keinen wesentlichen Unterschied; in einer 6m-Harnstofflösung hingegen konnten wesentlich kleinere Teilchen mit sehr gut reproduzierbaren und im Vergleich mit wässrigen Lösungen viel weniger konvexen Streukurven gefunden werden. Da auch mit 8m-Harnstofflösungen praktisch die gleichen Kurven erhalten wurden, ist anzunehmen, daß bereits in der 6m-Lösung ein weitgehend homodisperser Grenzzustand erreicht ist. Auch Zugaben von 1 bis 4% NaCl in die Harnstofflösungen führten zu keiner wesentlichen Veränderung des Streuverhaltens.

Wir entschieden uns für die Verwendung der 6m-Harnstofflösung, die im Vergleich mit der 8m- den Vorteil eines schwächeren Streuuntergrundes aufweist. Es wurde eine Reihe von Lösungen aus Drüsen nur einer Raupe sowie eine Konzentrationsreihe aus einer Lösung von Drüsen zahlreicher Raupen vermessen. Für die Verdünnungsreihe der letztgenannten Lösung wurden Konzentrationen von 0,65—2,14% gewählt. Zur Extrapolation auf die Konzentration null verwendeten wir die  $I/c$ -Kurve. Wie Abb. 2 zeigt, tritt nur im Innenteil der Streukurven ein nennenswerter Konzentrationseffekt auf, d. h. die Streukurven mit höherer Konzentration liegen deutlich tiefer. In der *Guinier*-Auftragung läßt sich dann die Grenzkurve für unendliche Verdünnung  $\lim_{c \rightarrow 0} I/c$  durch Extrapolation recht gut ermitteln.

## b) Streumassenradius

Für die in Abb. 2 dargestellten Streukurven ergeben sich für die scheinbaren Streumassenradien, in absteigender Reihe der angewendeten

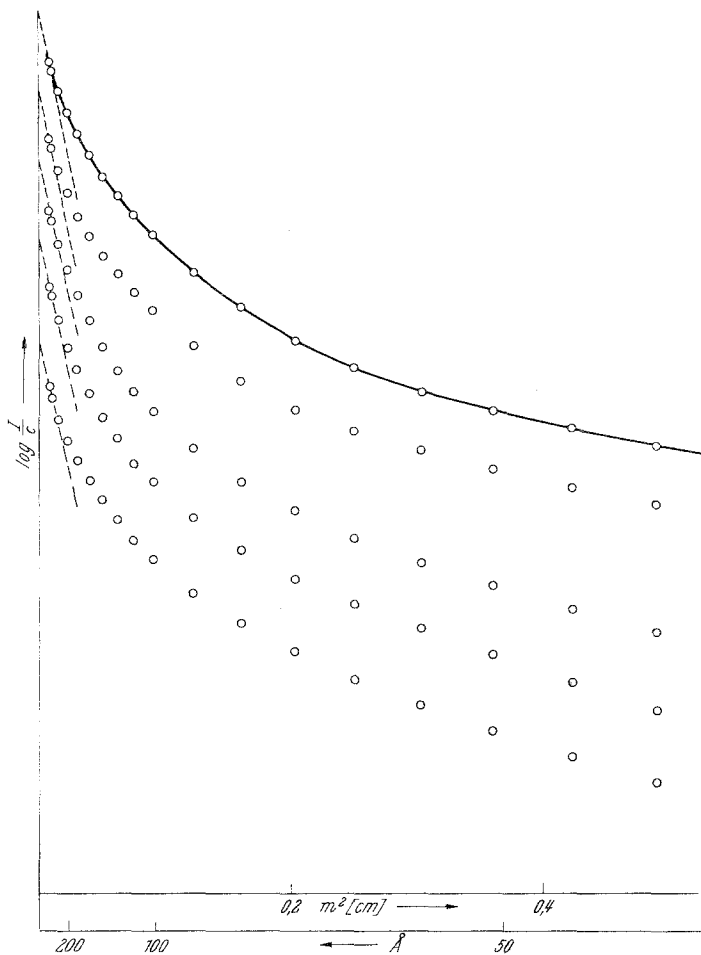


Abb. 2. Guinier-Auftragung der  $I/c$ -Kurven für Seidenfibrinlösungen in 6 m-Harnstofflösung. Sie entsprechen von unten nach oben den Konzentrationen: 2,14, 1,6, 0,93, 0,65%. Die ausgezogene Kurve ist die durch Extrapolation erhaltene Grenzkurve für  $c \rightarrow 0$

Konzentrationen, nach der Beziehung

$$R = \sqrt[3]{3 \cdot 2,3 \cdot \text{tg } \alpha \cdot \frac{\lambda \cdot a}{2\pi}} = 0,644 \cdot a \sqrt{\text{tg } \alpha} \text{ \AA} \quad (1)$$

die folgenden Werte: 58,3, 59,5, 61,6, 61,6. Aus der an oberster Stelle

gezeichneten, durch Extrapolation erhaltenen Grenzkurve errechnet sich der wahre Streumassenradius zu

$$R = 63,5 \text{ \AA}.$$

Die stark konvexe Gestalt der Streukurve führt auf eine starke Anisotropie der Teilchen, wenn wir unterstellen, daß die Lösung weitgehend monodispers ist.

*c) Molekulargewicht und Quellungsgrad aus Absolutintensität und Invariante*

Bei Kenntnis der Primärenergie und der auf die Konzentration null und den Streuwinkel null extrapolierten, aus Abb. 2 zu entnehmenden Größe  $\lim_{c \rightarrow 0} (I/c)$  kann das Teilchengewicht berechnet werden. Wie wir in früheren Untersuchungen gezeigt haben<sup>20, 21</sup>, gilt:

$$M = 2,10 \cdot 10^3 \frac{\lim_{c \rightarrow 0} (I/c)}{P_0} \cdot \frac{a^2}{D \cdot (z_1 - \bar{v}_1 \rho_2)^2}. \quad (2)$$

Darin bedeuten:

$P_0$  = Energie, die auf ein Stück des Primärstrahls von 1 cm Länge (in der Registrierebene) entfällt,

$D$  = Präparatdicke in cm,

$c$  = Konzentration in g/100 cm<sup>3</sup> Lösung,

$a$  = Abstand Präparat—Registrierebene in cm,

$z_1$  = Gramm-Elektronen pro 1 g der gelösten Substanz,

$\rho_2$  = Elektronendichte des Lösungsmittels,

$\bar{v}_1$  = partielles spezifisches Volumen der gelösten Substanz.

Die Zahlenwerte sind:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{I}{c} = 2,53 \cdot 10^3, P_0 = 3,44 \cdot 10^7 \text{ Imp/min.}, a = 19,7 \text{ cm}, D = 0,1165 \text{ cm}.$$

Für das partielle spezifische Volumen nehmen wir  $\bar{v}_1 = 0,685$ , wie es sich aus dem Faserdiagramm sowie aus der Dichte der festen Seide<sup>22</sup> ergibt. Es sei aber betont, daß eine sehr genaue Bestimmung durch direkte Dichtemessungen an den verdünnten Lösungen allenfalls zu einer Korrektur dieses Wertes führen könnte, die das berechnete Molekulargewicht und den berechneten Quellungsgrad (s. w. u.) beeinflussen würde. Mit dem angegebenen Wert errechnet sich  $(z_1 - \bar{v}_1 \rho_2)^2 = 0,0161$  und daraus

$$M = 32000.$$

<sup>20</sup> O. Kratky, G. Porod und L. Kahovec, Z. Elektrochem. **55**, 53 (1951).

<sup>21</sup> O. Kratky, Z. Elektrochem. **60**, 245 (1956).

<sup>22</sup> A. Frey-Wyssling, Biochim. Biophys. Acta [Amsterdam] **17**, 155 (1955).



Zum Vergleich wurden auch die scheinbaren Molekulargewichte aus allen in Abb. 2 wiedergegebenen Streukurven berechnet. In aufsteigender Reihe der angewendeten Konzentrationen ergeben sich die Werte 31000, 30000, 29700 und 28800. Die Abnahme mit wachsender Konzentration ist ebenso wie die gleichartige Abhängigkeit der scheinbaren Streumassenradien auf den mit der Konzentration zunehmenden Interferenzeinfluß zurückzuführen.

*Coleman* und *Howitt*<sup>5</sup> haben osmotisch an konzentrierten Harnstofflösungen renaturierter Seide ein Molekulargewicht von 33000 gefunden, das mit unserem Wert befriedigend übereinstimmt.

Bei Proteinen liegt sehr häufig eine innere Solvation (Quellung) vor, die durch einen Vergleich der experimentellen mit der theoretischen Invariante ermittelt werden kann. Die experimentelle Invariante<sup>23, 24</sup> ist einfach durch die Beziehung gegeben\*:

$$Q_{\text{exp}} = \int_0^{\infty} I \cdot m^2 \cdot dm, \quad (3)$$

während die theoretische Invariante bei Kenntnis der Primärenergie  $P_0$  wie folgt berechnet wird<sup>23, 24</sup>:

$$\begin{aligned} Q &= P_0 \cdot D \cdot \frac{7,9 \cdot 10^{-50}}{4\pi} \cdot \lambda^3 \cdot N_L^2 \cdot a \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot w_1 \cdot w_2 = \\ &= 8,34 \cdot 10^{-3} \cdot P_0 \cdot D \cdot a \cdot (\Delta\rho)^2 \cdot w_1 \cdot w_2. \end{aligned} \quad (4a)$$

$w_1$  ist der Volumsanteil der dispersen Phase,  $w_2 = 1 - w_1$  der des Dispersionsmittels.  $(\Delta\rho)$  ist die Elektronendichtendifferenz zwischen der dispersen Phase und dem Dispersionsmittel. Die übrigen Größen haben die gleiche Bedeutung wie bei der  $M$ -Bestimmung. Wenn sich diese Größen auf das unsolvatisierte Molekül bezogen haben, so bewirkt eine Solvation um den Faktor  $q$ , daß  $\Delta\rho$  übergeht in  $\Delta\rho/q$ ,  $w_1$  in  $w_1 \cdot q$  und  $(1 - w_1)$  in  $1 - w_1 \cdot q$ . Durch Einsetzen in (4 a) erhalten wir dann:

$$Q = 8,34 \cdot 10^{-3} \cdot P_0 \cdot D \cdot a \cdot \frac{(\Delta\rho)^2}{q} \cdot w_1 (1 - w_1 \cdot q). \quad (4b)$$

Da in der Grenze hoher Verdünnung sowohl  $w_2$  (in 4 a) als auch  $(1 - w_1 \cdot q)$  (in 4 b) gleich 1 gesetzt werden kann, sinkt somit die Invariante durch Quellung auf den Bruchteil  $q$ . Dividiert man demnach die für den ungequollenen Zustand gemäß (4 a) berechnete Invariante durch die experi-

\*  $m$  ist der Abstand von der Schwerlinie des Primärstrahls in der Registrierebene. Es gilt in ausreichender Näherung  $m/a = 2 \sin \vartheta$ , wo  $a$  den Abstand Präparat—Registrierebene und  $2 \vartheta$  den Streuwinkel bedeutet.

<sup>23</sup> *P. Debye* und *A. M. Bueche*, *J. Appl. Physics* **20**, 518 (1949).

<sup>24</sup> *G. Porod*, *Kolloid-Z.* **124**, 83 (1951); **125**, 51 (1951).

mentell gemäß (3) bestimmte Größe, so muß sich der Quellungsgrad ergeben:

$$q = \frac{8,34 \cdot 10^{-3} \cdot P_0 \cdot D \cdot a \cdot (\Delta \rho)^2 \cdot w_1 \cdot w_2}{Q_{\text{exp}}} \quad (5)$$

Wir finden auf diesem Wege:

$$q = 6,2,$$

es liegt also eine sehr hohe innere Solvatation vor.

Mit Hilfe der experimentellen Invariante kann auch nach der Beziehung

$$V = \frac{I_0}{Q_{\text{exp}}} \cdot \frac{(\lambda \cdot a)^3}{4 \pi} = 0,291 \cdot a^3 \cdot \frac{I_0}{Q_{\text{exp}}} \quad (6)$$

das Volumen  $V$  des solvatisierten Teilchens ermittelt werden. Es beträgt

$$V = 2,22 \cdot 10^5 \text{ \AA}^3$$

und ist nach dem inneren Zusammenhang der Beziehungen (2), (4 b) und (6) identisch mit dem aus Molekulargewicht und Quellungsgrad berechneten Volumen.

#### d) Teilchenquerschnitt

Wie bereits erwähnt, weist die in Abb. 2 dargestellte starke Abweichung der Streukurve von der *Guinier*-Geraden auf sehr anisotrope Teilchen hin. Wir haben daher versucht, einen Teilchenquerschnitt<sup>25</sup> zu bestimmen. Eliminiert man aus der Streukurve den Längenfaktor  $1/m$  (durch Multiplikation mit  $m$ ), so erhält man auch für nicht „unendlich“ lange Teilchen eine sogenannte Pseudoquerschnittskurve  $I \cdot m$ , die sich nur durch einen Intensitätsabfall im innersten Teil von der Querschnittskurve eines „unendlich“ langen Teilchens gleicher Querschnitts-Dimension unterscheidet.

Die *Guiniersche* Auftragung der Querschnittskurven  $I \cdot m$  zeigt tatsächlich, daß sich aus der Neigung des inneren geradlinigen Bereiches (Abb. 3) ein Streumassenradius des Querschnittes  $R_q$  bestimmen läßt. Mit der Beziehung

$$R_q = \sqrt{2 \cdot 2,3 \cdot \text{tg } \alpha} \cdot \frac{\lambda \cdot a}{2 \pi} = 0,526 \cdot a \sqrt{\text{tg } \alpha} \text{ \AA} \quad (7)$$

errechnet sich ein Wert  $R_q = 17,3 \text{ \AA}$ .

Durch Extrapolation der *Guinier*-Geraden gegen  $m = 0$  kann ein  $(I \cdot m)_0$ -Wert ermittelt werden, mit dem man, analog der im Abschnitt 2 c) besprochenen  $M$ -Bestimmung, ein Molekulargewicht des Querschnittes

<sup>25</sup> O. Kratky und G. Porod, Acta Physica Austriaca 2, 133 (1948); G. Porod, l. c. 2, 255 (1948).

$M_q$ , d. i. die Masse pro 1 Å Länge, ermitteln kann. Mittels der Beziehung<sup>21, 26</sup>:

$$M_q = 2,73 \cdot 10^3 \cdot \frac{(I \cdot m)_0}{c} \cdot \frac{a}{D \cdot z_1^2} \quad (8)$$

finden wir  $M_q = 148$ .

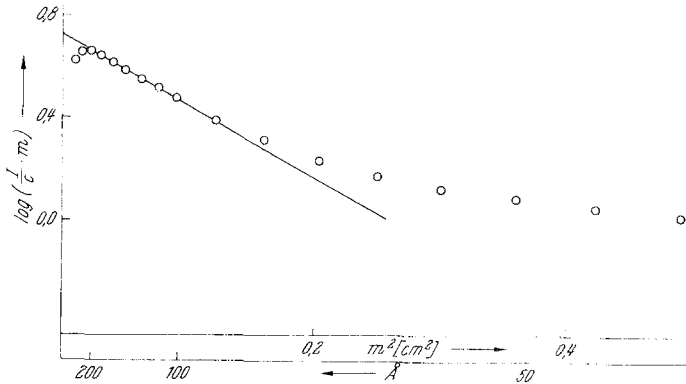


Abb. 3. Guinier-Auftragung des Querschnittsfaktors für die Grenzkurve von Abb. 2

Unter Verwendung der experimentellen Invariante kann man außerdem die Querschnittsfläche bestimmen:

$$F_q = \frac{(I \cdot m)_0}{Q} \cdot \frac{(\lambda \cdot a)^2}{2 \pi} = 0,378 \cdot a^2 \cdot \frac{(I \cdot m)_0}{Q} \quad (9)$$

Sie beträgt  $F_q = 1030 \text{ Å}^2$ .

#### e) Teilchengestalt

Da sowohl das Molekulargewicht  $M$  des ganzen Teilchens als auch die Masse pro 1 Å Länge  $M_q$  bekannt ist, ergibt sich die Länge  $L$  des Teilchens unmittelbar aus

$$L = \frac{M}{M_q} = 216 \text{ Å}.$$

Ebenso kann die Länge aus dem Streumassenradius des gesamten Teilchens  $R$  und jenem des Querschnittes  $R_q$  ermittelt werden nach

$$R^2 - R_q^2 = \frac{L^2}{12} \quad (10)$$

<sup>26</sup> O. Kratky und G. Porod, in: Die Physik der Hochpolymeren, Band 2, herausgeg. von H. A. Stuart, Springer-Verlag, Berlin 1953, S. 515.

Man findet  $L = 212 \text{ \AA}$ , einen Wert, der mit obigen befriedigend übereinstimmt.

Wir wollen nun versuchen, die Teilchengestalt genauer zu bestimmen. Bei Annahme eines weitgehend homodispersen Lösungszustandes finden wir, daß ein elliptischer Zylinder recht gut als streuungsäquivalenter Körper betrachtet werden kann.

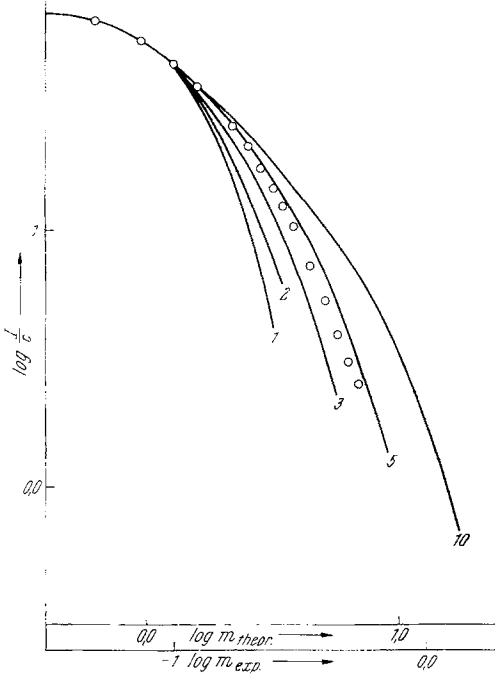


Abb. 4. Querschnittstreu曲ven für elliptische Zylinder ( $a:b = 3:1$ ) bei verschiedenen Teilchenlängenrelationen  $L:2\tilde{r}$ , verglichen mit den aus der Grenzkurve von Abb. 2 abgeleiteten experimentellen Werten (eingzeichnete Kreise)

Die Nebenachsen des elliptischen Querschnittes ergeben sich aus der Querschnittsfläche  $F_q$  und deren Streumassenradius  $R_q$  zu  $A = 66,4 \text{ \AA}$ ,  $B = 19,4 \text{ \AA}$ , somit das Verhältnis der Achsen zu  $A:B = 3,4:1$ .

Es gibt noch einen Weg, die angenommene Gestalt zu prüfen. Der eben angegebene Querschnitt besitzt einen „Äquivalenzradius“  $\tilde{r} = 24,4 \text{ \AA}$  (wir verstehen darunter den Radius jenes Kreises, der den gleichen Streumassenradius hat wie der Querschnitt. Bei einer Ellipse mit den Achsen  $A$  und  $B$  ist er durch die Beziehung  $\tilde{r} = \sqrt{\frac{A^2 + B^2}{8}}$  gegeben); und für das Verhältnis dieser Größe zur Länge des Teilchens ergibt sich dann:

$$2\tilde{r}:L = 1:4,4.$$

Dieses Achsenverhältnis kann nun kontrolliert werden, indem man den Verlauf der Gesamtstreu曲ve mit theoretischen Streu曲ven elliptischer Zylinder vergleicht. Abb. 4 zeigt eine Schar theoretischer Streu曲ven mit dem Nebenachsenverhältnis  $A:B = 3:1$  und variiertem Verhältnis von  $2\tilde{r}:L$ . Die experimentelle Streu曲ve liegt deutlich zwischen den beiden Streu曲ven mit den Teilchenlängenrelationen 1:3 und 1:5, ihr Achsenverhältnis  $2\tilde{r}:L$  stimmt also mit dem errechneten von 1:4,4 befriedigend überein.

Außerdem ist die Kurvenschar so normiert, daß sich der Streumassenradius des entsprechenden Körpers aus der Beziehung

$$R = \frac{m_{\text{theor}}}{m_{\text{exp}}} \cdot \frac{\lambda \cdot a}{2\pi} \quad (11)$$

ergibt. Aus Abb. 4 kann der dem  $m_{\text{exp}} = 1$  entsprechende Wert von  $m_{\text{theor}} = 12,9$  entnommen werden und mit  $a = 19,7$  cm errechnet sich der Streumassenradius aus obiger Beziehung zu  $R = 65 \text{ \AA}$ . Dieser Wert stimmt mit dem aus der Neigungstangente bestimmten von  $63,5 \text{ \AA}$  befriedigend überein.

Ein elliptischer Zylinder mit den Querschnittsachsen  $A = 66,4 \text{ \AA}$ ,  $B = 19,4 \text{ \AA}$  und einer Länge von  $L = 212 \text{ \AA}$  kann demnach recht gut als ein streuungsäquivalenter Körper für das in 6 m-Harnstofflösung vorliegende Seidenfibronteilchen angesehen werden. Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß es sich hierbei nur um eine genäherte Modellvorstellung handelt, da die experimentelle Genauigkeit infolge der hohen Blindstreuung der 33,1proz. (= 6 m-) Harnstofflösung für eine exakte Gestaltsbestimmung nicht ausreicht. Im Falle einer Polydispersität wäre der Querschnitt weniger anisotrop, das gefundene Achsenverhältnis ist also der Grenzfall höchster Anisotropie bei vollständiger Monodispersität.

Es sei noch erwähnt, daß bei Lösungen einzelner Raupen deutliche Unterschiede im Streuverhalten festgestellt und gelegentlich ein weit höherer Quellungsgrad von  $q = 10$  und ein entsprechend vergrößerter Streumassenradius errechnet werden konnten, wobei das Teilchengewicht sich nicht wesentlich änderte.

Die Querschnittsachsen unseres Modellkörpers gleichen den Abmessungen, die wir früher an den stäbchenförmigen Partikeln der renaturierten Seidenlösungen feststellten. Damals fanden wir<sup>12</sup> in wässrigen Lösungen einen Querschnitt von  $60 \times 90 \text{ \AA}$  und bei Zusatz von KCl, das offenbar auch eine Spaltung der großen Aggregate bewirkte, Querschnittsabmessungen von  $65 \times 19 \text{ \AA}$ , also praktisch die gleichen Werte wie in 6 m-Harnstofflösungen.

Der Rockefeller Foundation sagen wir für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln für diese Untersuchung unseren verbindlichsten Dank.

#### Zusammenfassung

1. Der Inhalt der von der Sericinhaut befreiten Spinnrüse von *Bombyx mori* wurde zwischen dem 10. und 16. Tag nach der vierten Häutung der Raupe der Röntgenkleinwinkelanalyse zugeführt.

2. Orientierende Messungen an rein wässrigen Lösungen ergaben bei nur mäßiger Reproduzierbarkeit Streukurven, die gegen die Abszisse stark konvex sind. Es ist eine Interpretation unter Annahme stäbchenförmiger Teilchen mit einem Streumassenradius des Querschnittes von 29 bis  $35 \text{ \AA}$  möglich. An einer ganzen Seidendrüse vorgenommene Messungen zeigen im Innenteil der Streukurve innerhalb der ersten 6 Stunden einen Anstieg der Intensität um etwa 50%, der offenbar auf Assoziationsvorgänge zurückzuführen ist.

3. Das eigentliche Ziel der Arbeit stellt das Studium von verdünnten Fibrinlösungen (0,65 bis 2,14proz.) in 6 m-Harnstofflösung dar. Der Auswertung wird die auf die Konzentration Null extrapolierte Kurve zugrundegelegt. Aus der Absolutintensität errechnet sich (mit  $\bar{v}_1 = 0,685$ ) ein Molekulargewicht von 32000. Der Streumassenradius ist 63,5 Å. Interpretiert man die Kurven als Ausdruck einer einheitlichen Teilchengestalt, so läßt sich ein streuungsäquivalenter, langgestreckter, elliptischer Zylinder ermitteln. Seine Länge ist 212 Å, sein Querschnitt ist durch  $R_g = 17,3$  Å und die Nebenachsen  $A = 66$  und  $B = 19$  Å bestimmt. Aus dem Verhältnis der aus der Zusammensetzung theoretisch berechneten und der experimentell im absoluten Maß bestimmten Invariante ergibt sich ein Quellungsgrad von  $q = 6,2$ .