

Röntgenkleinwinkeluntersuchungen von gedehnten Faserkeratinen* **

Von

M. Spei und H. Zahn

Aus dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule
Aachen e. V.

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 29. März 1971)

Low-angle X-Ray Investigations of Extended Keratin Fibres

After the extension of mohair fibres in 2,2,2-trifluoroethanol and the extension of some solvent and acid treated mohair fibres in water the corresponding low-angle X-ray diffraction patterns exhibited surprisingly an increase of the prominent 66 Å meridional reflexion (3rd order). The most important results were obtained after the extension of mohair fibres in 2,2,2-trifluoroethanol: Between 5 and 40% fibre extension the third order was increased by the same percentage. The 1st order was increased, too, but a photometrical evaluation was not possible. The increase of the 7th order began between 15 and 20% fibre extension, whilst the 8th order was scarcely increased. This different extension behaviour of the meridional reflexions shows that not all meridional reflexions can be regarded as higher orders of the 198 Å periodicity (1st order). Furthermore, the percentage increase of the 66 Å reflexion favours the opinion that the α — β transformation of keratins is determined by a "molecular mechanism". After the extension of mohair fibres in water hardly any increase of the 66 Å reflexion is observed. In untreated mohair fibres the stabilization of the native fibre protein structure by disulphide bonds, hydrogen bonds, and ion pair bonds is so strong, that the 66 Å segments must be either the α -state (fully unextended) or the β -state (fully extended) during the α — β transformation. However, after the weakening of the stabilizing forces the 66 Å segments can be transformed gradually, and increased 3rd order reflexions are observed on the corresponding diffraction patterns.

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

** Auszugsweise vorgetragen auf der 4. Internationalen Wollforschungskonferenz in Berkeley, Kalifornien, August 1970.

Nach der Dehnung von Mohairfasern in 2,2,2-Trifluoräthanol und der Dehnung von einigen Lösungsmittelbehandelten und säurebehandelten Mohairfasern in Wasser wurde auf den entsprechenden Röntgenkleinwinkeldiagrammen überraschenderweise eine Aufweitung des prominenten 66-Å-Meridianreflexes (3. Ordnung) gefunden. Die aufschlußreichsten Ergebnisse wurden bei der Dehnung von Mohair in Trifluoräthanol erzielt: Hier wurde der 66-Å-Reflex zwischen 5% und 40% Faserdehnung um den gleichen Prozentsatz aufgeweitet. Die 1. Ordnung wurde auch aufgeweitet, aber eine photometrische Auswertung war nicht möglich. Die Aufweitung der 7. Ordnung begann erst bei 15—20% Dehnung, während die 8. Ordnung fast nicht aufgeweitet wurde. Dieses unterschiedliche Verhalten der Meridianreflexe beim Dehnen deutet darauf hin, daß nicht alle Meridianreflexe als höhere Ordnungen der 198-Å-Periodizität (1. Ordnung) angesehen werden können. Weiterhin spricht die proz. Aufweitung des 66-Å-Reflexes dafür, daß der α — β -Übergang bei Keratinen nach einem „molekularen Mechanismus“ abläuft. Nach der Dehnung von Mohairfasern in Wasser wird nahezu keine Aufweitung des 66-Å-Reflexes beobachtet. Bei unbehandeltem Mohair ist die Stabilisierung der nativen Faserproteinstruktur durch Cystinbrücken, Wasserstoffbrücken, Salzbrücken und *van der Waalskräfte* so stark ausgeprägt, daß die 66-Å-Segmente während des α — β -Übergangs entweder völlig ungestreckt (α -Form) oder völlig gestreckt (β -Form) vorliegen (Alles-oder-nichts-Gesetz), während nach der Schwächung der stabilisierenden Kräfte ein allmählicher α — β -Übergang der 66-Å-Segmente möglich ist, was zu der beobachteten Reflexaufweitung führt.

Einleitung

Seit den grundlegenden röntgenographischen Untersuchungen von *Astbury* und Mitarb.^{1, 2, 3} Anfang der dreißiger Jahre ist bekannt, daß Keratinfasern zwei verschiedene Röntgenogramme liefern. Auf dem Röntgen-Weitwinkeldiagramm von ungedehnten Keratinfasern findet man den charakteristischen Meridianreflex bei 5.15 Å und den Äquatorreflex bei 9.8 Å (Abb. 1), während gedehnte Keratinfasern ein Weitwinkeldiagramm mit zwei Äquatorreflexen bei 9.8 Å und 4.6 Å und einem schwachen Meridianreflex bei 3.35 Å ergeben (Abb. 2). *Astbury* schloß hieraus, daß die Polypeptidketten im Keratin beim Dehnen aus einer gefalteten α -Form in eine gestreckte β -Form übergehen. Nach vielen unbefriedigenden Strukturvorschlägen für die α -Form zeigte sich

¹ *W. T. Astbury* und *A. Street*, Philos. Trans. Roy. Soc., London A **230**, 75 (1931).

² *W. T. Astbury* und *H. J. Woods*, Philos. Trans. Roy. Soc., London A **232**, 333 (1933).

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

später, daß die Art der Faltung grundsätzlich der α -Helix von *Pauling*, *Corey* und *Branson*⁴ entspricht, obwohl auch hier noch einige Änderungen vorgenommen werden mußten^{5, 6}, da *Paulings* α -Helix eine Stufenhöhe

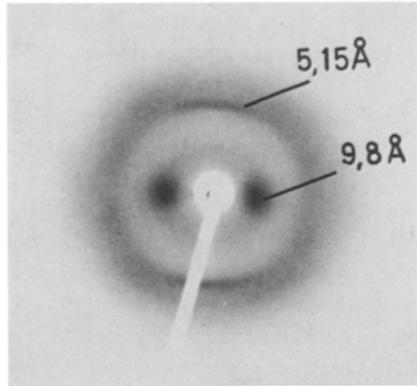


Abb. 1. Röntgenweitwinkeldiagramm einer ungestreckten Mohairprobe (α -Keratin)

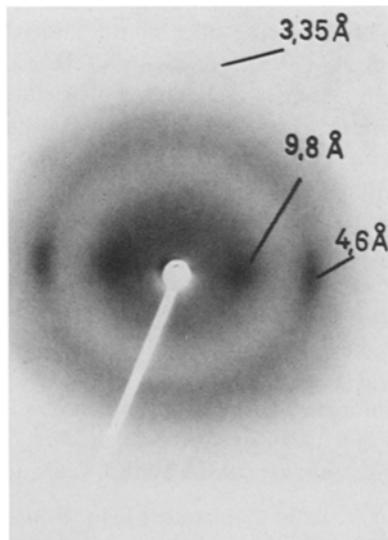


Abb. 2. Röntgenweitwinkeldiagramm einer in Wasser 80% gedehnten Mohairprobe (β -Keratin)

⁴ *L. Pauling, R. B. Corey und H. R. Branson*, Proc. Nat. Acad. Sci. (U.S.A.) **37**, 205 (1951).

⁵ *F. H. C. Crick*, Nature **170**, 882 (1952).

⁶ *L. Pauling und R. B. Corey*, Nature **171**, 59 (1953).

von 5.4 Å aufweist (die auch bei einigen Polyaminosäuren nachgewiesen wurde), während bei α -Keratinen ein Wert von 5.15 Å gefunden wird. Auch das ursprüngliche *Astbury*-Modell für β -Keratin ist mehrfach korrigiert worden, wobei besonders das Rostebenenmodell von *Nowotny*⁷ hervorzuheben ist. Obwohl im Weitwinkelbereich in der Zwischenzeit auch noch quantitative Untersuchungen des α - β -Übergangs mit einem Diffraktometer durchgeführt worden sind^{8, 9, 10}, wissen wir noch immer sehr wenig über den Einfluß des α - β -Übergangs auf die Röntgenkleinwinkelreflexe von Keratin. *MacArthur*¹¹ fand, daß beim Dehnen von Stachelschweinkielspitzen die meridionalen Kleinwinkelreflexe bereits bei Dehnungswerten über 2% verschwanden. *Kratky*¹² konnte nachweisen, daß bei um 60% gedehntem Roßhaar der innerste Äquatorreflex von 86 Å auf 67 Å kontrahiert worden war, während alle meridionalen Kleinwinkelreflexe abwesend waren.

Für unsere eigenen Arbeiten wurde das Problem des α - β -Übergangs aktuell, als wir im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Keratinstruktur auf den Röntgenkleinwinkeldiagrammen von einigen lösungsmittelbehandelten Keratinfasern (Mohair) erstmals den bereits 1943 von *MacArthur*¹¹ und *Bear*^{13, 14} vorausgesagten axialen 198-Å-Reflex nachweisen konnten¹⁵. Dieser 198-Å-Reflex soll die 1. Ordnung aller meridionalen Kleinwinkelreflexe sein; normalerweise beobachtet man als größte Periodizität die 3. Ordnung bei 66 Å und in einigen Ausnahmefällen auch die 2. Ordnung. Bereits bei dem ersten Nachweis des 198-Å-Reflexes auf den Kleinwinkeldiagrammen von einigen lösungsmittelbehandelten Mohairproben war festgestellt worden, daß der neue Reflex — im Gegensatz zum 66-Å-Reflex — kein Meridianreflex war, sondern eher einem Schichtlinienreflex glich. Bei der Suche nach weiteren Unterscheidungsmöglichkeiten zwischen dem 198- und 66-Å-Reflex wurde deshalb auch der Einfluß der Faserdehnung auf die beiden Reflexe untersucht. Wir hatten den stärksten 198-Å-Reflex nach einer Behandlung von Mohairfasern mit Trifluoräthanol gefunden¹⁵, deshalb wurden in einem Vorversuch Mohairfasern in Trifluoräthanol um 20% gedehnt. Überraschenderweise fanden wir, daß der 66-Å-Reflex um den gleichen Betrag aufgeweitet wurde und bei 79 Å auftrat; der 198-Å-Reflex war auch noch vorhanden,

⁷ *H. Nowotny und H. Zahn, Z. physik. Chem. B 51, 265 (1942).*

⁸ *E. G. Bendit, Nature 179, 535 (1957).*

⁹ *E. G. Bendit, Text. Res. J. 30, 547 (1960).*

¹⁰ *A. Skeritchly und H. J. Woods, J. Text. Inst. 51, T 517 (1960).*

¹¹ *J. MacArthur, Nature 152, 38 (1943).*

¹² *O. Kratky, Z. Naturforsch. 6 b, 173 (1951).*

¹³ *R. S. Bear, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1784 (1943).*

¹⁴ *R. S. Bear, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2043 (1944).*

¹⁵ *M. Spei, G. Heidemann und H. Zahn, Naturwiss. 55, 346 (1968).*

aber eine photometrische Auswertung war nicht möglich. Die übrigen Kleinwinkelreflexe waren entweder noch ganz schwach vorhanden oder bereits abwesend. Die Aufweitung des 66-Å-Reflexes konnte anschließend auch beim Dehnen von anderen Keratinfasern in Trifluoräthanol (diese Fasern ergaben nach der Behandlung mit Trifluoräthanol *keinen* 198-Å-Reflex) nachgewiesen werden¹⁶. In den folgenden Untersuchungen sollte deshalb die Aufweitung des 66-Å-Reflexes bei Mohairfasern nach dem Dehnen in Trifluoräthanol in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad untersucht werden; ferner interessierte das Verhalten des 198-Å-Reflexes und der übrigen meridionalen Kleinwinkelreflexe. Zu Vergleichszwecken mußte auch unbehandeltes Mohair, das in Wasser verschieden stark gedehnt worden ist, untersucht werden, da bisher lediglich bekannt ist, daß auf den Röntgenkleinwinkeldiagrammen von um 60% gedehntem Roßhaar sämtliche meridionalen Kleinwinkelreflexe abwesend sind¹².

Experimenteller Teil

1. Ausgangsmaterialien

Südafrikanisches Mohair (CSFH) mit einem mittleren Faserdurchmesser von 37.5μ ($V = 18.4\%$) wurde durch Extraktion mit CH_2Cl_2 und anschließende isoionische Wäsche von anhaftendem Fett und Schmutz befreit. 2,2,2-Trifluoräthanol wurde von der Firma Schuchardt, München, bezogen. Das Lösungsmittel ist durch folgende Daten gekennzeichnet:

> 99% (GC), $\text{H}_2\text{O} \leq 0.2\%$, organ. Verunreinigungen $\leq 0.3\%$, Sdp. $74-75^\circ \text{C}$, d_{25}^{25} : 1.38—1.39.

2. Herstellung der Proben

a) Unbehandelte Mohairfasern wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. in Trifluoräthanol gedehnt. Anschließend wurden die Fasern 24 Stdn. bei Raumtemp. und 1 Stde. bei 80°C im Spannrahmen getrocknet, um eine Relaxation zu vermeiden.

b) Verschiedene lösungsmittel- und säurebehandelte Mohairproben wurden 24 Stdn. bei Raumtemp. in Wasser gedehnt und entsprechend der obigen Vorschrift weiterbehandelt.

c) Ebenso wurde zu Vergleichszwecken unbehandeltes Mohair 24 Stdn. bei Raumtemp. in Wasser gedehnt.

3. Apparate

Die Röntgenkleinwinkeldiagramme wurden auf Film (OSRAY DW; Hersteller Agfa-Gevaert) in evakuierten *Kiessig*-Kameras¹⁷ aufgenommen; mit nickelgefilterter Kupfer $\text{K}\alpha$ -Strahlung; $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$. MoS_2 -Pulver wurde als innerer Standard (6.15 \AA) verwendet. Als Röntgeneratorsystem verwendeten wir die Debyeflex IIIA-Anlage (Fa. Seifert, Hamburg), ausgerüstet mit

¹⁶ M. Spei, Z. Naturforsch. **25 b**, 421 (1970).

¹⁷ H. Kiessig, Kolloid-Z. **98**, 213 (1943).

einer Feinstruktur-Feinfokus-Röntgenröhre (RDF 50/1); 1200 Watt; Feinfokus: $0.4 \cdot 8$ mm.

Die photometrische Auswertung der Röntgenfilme erfolgte mit dem lichtelektrischen Mikro—Makro-Photometer von Schmidt & Haensch, Berlin, in Kombination mit einem Multiflex-Galvanometer und einem lichtelektrischen Nachlaufschreiber (nach G. Wilhelmi) der Fa. Dr. Bruno Lange, Berlin.

Ergebnisse

1. Dehnung von Mohairfasern in Wasser

Vor der Dehnung von Mohair in Trifluoräthanol wurden zu Vergleichszwecken zuerst chemisch unbehandelte Mohairfasern in Wasser 24 Stdn. bei 20° C gedehnt und der Einfluß der Dehnung auf die Röntgenkleinwinkeldiagramme näher untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Veränderungen der meridionalen Kleinwinkelreflexe beim Dehnen von Mohair in Wasser

Faserdehnung (in %)	Veränderung auf den Kleinwinkeldiagrammen
10 und 20	Alle meridionalen Kleinwinkelreflexe sind zwar bereits schwach, diffus und in ihrer relativen Intensität verändert, aber in ihrer Lage unverändert.
30	Leichte Aufweitung der 3. Ordnung auf 69 bis 70 Å.
40	Alle meridionalen Kleinwinkelreflexe sind verschwunden.

Man beobachtet also lediglich bei 30% Dehnung der Fasern eine geringe Aufweitung der 3. Ordnung. Auffallend ist aber die Tatsache, daß die 3. Ordnung erst bei Dehnungen über 30% verschwindet, während die übrigen schwächeren meridionalen Kleinwinkelreflexe höherer Ordnung bereits früher verschwinden oder so diffus werden, daß sie nicht mehr exakt photometrisch ausgewertet werden können. Zu anderen Resultaten kommt man hingegen, wenn die Dehnung der Mohairfasern in 4 Stdn. vorgenommen wird und die gedehnten Fasern anschließend noch 2 Stdn. in kochendem Wasser fixiert werden. In diesem Fall ist die Untergrundstreuung um den Primärstrahlfänger so groß, daß selbst bei 10 und 20% Faserdehnung keine exakte photometrische Auswertung der 3. Ordnung mehr möglich ist.

2. Dehnung von Mohairfasern in Trifluoräthanol

Es wurden Mohairproben untersucht, die in Trifluoräthanol zwischen 5 und 50% gedehnt worden waren. Hierbei wurde überraschenderweise

gefunden, daß bei Dehnungswerten zwischen 5 und 40% der meridionale 66-Å-Reflex (3. Ordnung) um den gleichen Prozentsatz wie die Faserlänge aufgeweitet wurde (Abb. 3). Auf allen Diagrammen war die 1. Ordnung noch schwach vorhanden; eine photometrische Auswertung

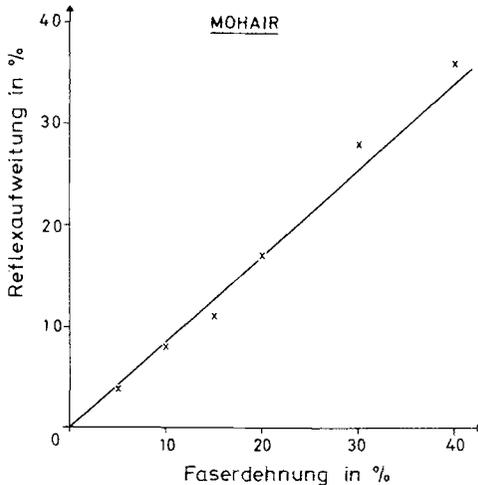


Abb. 3. Veränderungen der 3. Ordnung (66-Å-Reflex) nach dem Dehnen von Mohairfasern in Trifluoräthanol

war nicht möglich. Bei 50% Faserdehnung wurden keine reproduzierbaren Ergebnisse erhalten: In einigen Fällen waren sämtliche meridionalen Kleinwinkelreflexe verschwunden, während einige Male schwache Reflexe bei 37 Å und 69 Å beobachtet wurden.

Die ausführlichen Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2. Veränderungen der Röntgenkleinwinkeldiagramme von Mohairfasern nach dem Dehnen in Trifluoräthanol

Faserdehnung in %	3. Ordnung (Å)	Übrige meridionale Kleinwinkelreflexe
5	69	Alle anderen Reflexe in ihrer Lage unverändert
10	72	54 Å, 42 Å, 29 Å und 25 Å (vgl. Abb. 4 b)
15	74	29.5 und 25 Å (vgl. Abb. 4 c)
20	79—80	63 Å, 46 Å, 39 Å, 33 Å, 26 Å und 24 Å (vgl. Abb. 4 d)
30	85—86	36 Å, 27 Å und 25 Å
40	90—91	36 Å, 27 Å und 25 Å

Bereits bei geringen Dehnungswerten waren die entsprechenden Kleinwinkeldiagramme ziemlich diffus. Dies kommt auch in den Photometerkurven (Abb. 4 b und c) deutlich zum Ausdruck. Auffallend ist,

daß einige Reflexe im Gegensatz zum 66-Å-Reflex nicht entsprechend der Faserdehnung aufgeweitet werden. Bei 10% Dehnung sind die 7. und 8. Ordnung beinahe unverändert (29 Å und 25 Å), während es den Anschein hat, daß die 4. und die 5. Ordnung aufgeweitet worden sind: 54 Å bzw. 42 Å an Stelle von 49.5 Å bzw. 39 Å. Die 6. Ordnung ist nicht photometrierbar. Hierbei muß man aber berücksichtigen, daß die 4., 5. und 6. Ordnung bereits auf den Diagrammen von unbehandeltem Mohair als schwache Reflexe erscheinen und deshalb nach dem Dehnen der Fasern nur schwerlich reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Wenn verschiedene Proben gedehnt werden, kann es vorkommen, daß auf dem einen Diagramm die betreffenden aufgeweiteten Reflexe ganz schwach auftreten, während sie auf dem anderen Diagramm gänzlich fehlen. So sind auf Abb. 4 c (15% Dehnung) neben der aufgeweiteten 3. Ordnung nur noch die 7. und 8. Ordnung auswertbar, während auf Abb. 4 d (20% Dehnung) sämtliche Kleinwinkelreflexe bis zur 8. Ordnung auswertbar sind. Hierbei muß aber betont werden, daß das entsprechende Diagramm mit 212 mm Abstand Film—Präparat aufgenommen wurde (an Stelle von 112 mm bei den anderen Proben). Aber auch hier zeigte sich, daß beim Reproduzieren (wenn neue Fasern gedehnt wurden) die aufgeweitete 5. und 6. Ordnung meistens abwesend waren. Abb. 5 zeigt das beste Diagramm, das nach 20proz. Dehnung von Mohair erhalten wurde; Abb. 6 ein Vergleichsdiagramm von ungedehntem Mohair, das lediglich 24 Stdn. bei 20° C mit Trifluoräthanol behandelt worden war. Auf dem Originaldiagramm von Abb. 5 ist die aufgeweitete 1. Ordnung noch deutlich zu erkennen. Eine photometrische Auswertung war nicht möglich. Sie ist schätzungsweise 20% aufgeweitet worden. Auffallend ist der Nahmeridianreflex bei 33 Å. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um die aufgeweitete 7. Ordnung (28-Å-Reflex auf Abb. 6; dieser Reflex ist ebenfalls ein Nahmeridianreflex). Der Reflex bei 26 Å ist wahrscheinlich die nur leicht aufgeweitete 8. Ordnung. Außerdem ist noch ein ganz schwacher Reflex bei 24 Å zu erkennen. Dieser kann nicht mit Sicherheit zugeordnet werden. Es kann sich um Anteile der nicht aufgeweiteten 8. Ordnung handeln oder um die aufgeweitete 10. Ordnung. Selbst auf dem Originaldiagramm ist der Reflex breit und diffus, daß man nicht unterscheiden kann, ob es ein Meridian- oder Nahmeridianreflex ist. Wenn die Mohairproben vor der 24stdg. Dehnung in Trifluoräthanol zusätzlich noch 24 Stdn. in Trifluoräthanol eingeweicht wurden, so daß sie insgesamt 48 Stdn. dem Trifluoräthanol ausgesetzt waren, beobachtete man nach einer 20proz. Dehnung als einzigen Meridianreflex nur noch die aufgeweitete 3. Ordnung. Deshalb wurden einige Mohairproben 4 bzw. 8 Stdn. in Trifluoräthanol 15% gedehnt, um zu sehen, ob nach der kürzeren Eintauchzeit in Trifluoräthanol die schwächeren Meridianreflexe nach der Dehnung besser er-

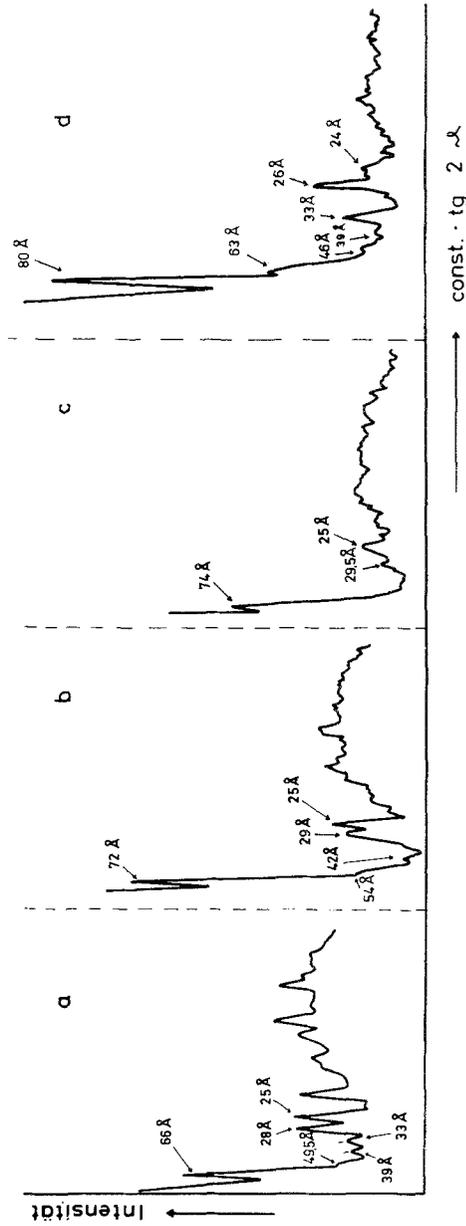


Abb. 4. Meridionale Photometerkurven von gedehnten Mohairproben.
 a) Ungedehnt, b) 10%, c) 15% und d) 20% in Trifluoräthanol gedehnt. (Die entsprechenden Kleinwinkel-
 diagramme wurden mit unterschiedlichem Abstand Film—Präparat aufgenommen)

halten blieben. Aber auch hier zeigte sich, daß außer der aufgeweiteten 3. Ordnung alle übrigen meridionalen Kleinwinkelreflexe abwesend waren. Wahrscheinlich spielt neben der Behandlungsdauer der Mohairfasern in Trifluoräthanol auch noch die Dehnungskinetik eine große Rolle. Einerseits muß die Dehnung schonend verlaufen, andererseits darf aber die Behandlung in Trifluoräthanol nicht zu lange dauern. Bei einer

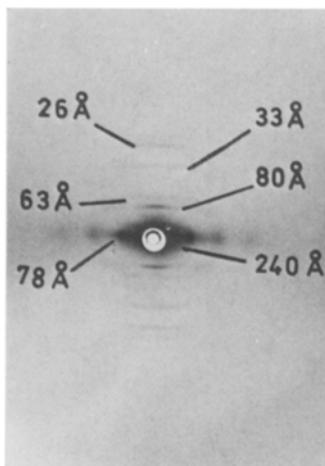


Abb. 5

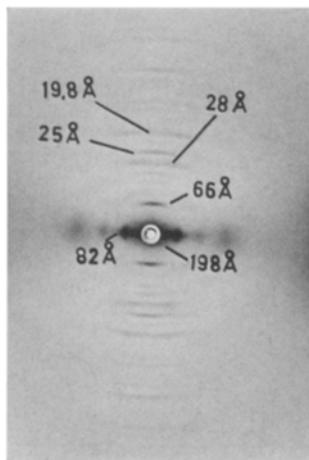


Abb. 6

Abb. 5. Röntgenkleinwinkeldiagramm einer Mohairprobe, die in Trifluoräthanol 20% gedehnt worden ist

Abb. 6. Röntgenkleinwinkeldiagramm einer Mohairprobe, die 24 Stdn. bei 20° C mit Trifluoräthanol behandelt worden ist

Dehnungsdauer von 24 Stdn. erhält man scheinbar die Röntgenkleinwinkeldiagramme mit der meisten Information. Nach 30 bzw. 40% Faserdehnung beobachtet man nur noch die aufgeweitete 3. Ordnung als scharfen Reflex. Die drei übrigen Meridianreflexe sind sehr diffus. Trotzdem erkennt man aber auf den Originaldiagrammen, daß der Reflex bei 36 Å ein Nahmeridianreflex, also wahrscheinlich die aufgeweitete 7. Ordnung ist.

Außerdem wurde auch bei diesen Dehnungsuntersuchungen in Trifluoräthanol die erstmals von *Kratky*¹² beschriebene Kontraktion der Äquatorreflexe beobachtet: Tab. 3.

Man erkennt deutlich, daß der Effekt erst zwischen 30 und 40% Faserdehnung richtig in Erscheinung tritt. Bei 40% Faserdehnung war der innerste Äquatorreflex bereits sehr schwach ausgebildet, und erst nach einer längeren Belichtungszeit war eine genaue Auswertung mög-

lich. Dies gilt sowohl für Faserdehnungen in Trifluoräthanol als auch in Wasser.

Tabelle 3. Lage der drei innersten Äquatorreflexe von Mohair in Abhängigkeit vom Dehnungsgrad (in Trifluoräthanol)

Faserdehnung in %	Lage der drei innersten Äquatorreflexe (Å)
0—15	82; 43; 27
20	78; 41; 26
30	76; 41; 26
40	71; 37.5; 25

Grundsätzlich verschieden verhalten sich die schwefelreichen α -Keratine Roßhaar und Humanhaar beim Dehnen in Wasser. Wie bereits erwähnt, hat *Kratky*¹² 60% gedehntes Roßhaar untersucht und den innersten Äquatorreflex noch gut auswerten können. Dieser entsprach 66.6 Å an Stelle von 85.5 Å im unbehandelten Zustand. Wir hatten diesen Versuch mit europäischem Humanhaar wiederholt und fanden eine ähnliche Kontraktion des Netzebenenabstandes. Im ungedehnten Zustand hatte der innerste Äquatorreflex einen Wert von 91 Å, bei 30% Dehnung 82.5 Å und bei 60% Dehnung 73 Å¹⁶. Da der innerste Äquatorreflex bei Humanhaar selbst nach 60% Faserdehnung noch stark ausgeprägt war, haben wir Humanhaar auch um 100% gedehnt und konnten selbst in diesem Fall den Reflex noch gut zu 67 Å auswerten. Außerdem wurden noch einige Zwischenwerte bestimmt. Auf Abb. 7 erkennt man, daß nahezu eine lineare Beziehung zwischen der Faserdehnung und der Kontraktion des aus dem innersten Äquatorreflex berechneten Netzebenenabstandes besteht.

Neben den Kleinwinkeldiagrammen wurden von den in Trifluoräthanol gedehnten Mohairproben auch noch Weitwinkelaufnahmen angefertigt. Die Weitwinkelaufnahmen dieser Proben haben große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Proben, die in Wasser gedehnt werden. Lediglich die Untergrundstreuung ist etwas größer. Man erhält typische „ α — β -Mischdiagramme“, bei denen der für α -Keratin charakteristische 5.15-Å-Meridianreflex bereits geschwächt ist und der für β -Keratin charakteristische 4.6-Å-Äquatorreflex bereits schwach vorhanden ist. In Abb. 8 ist ein solches Diagramm wiedergegeben. Es stammt von einer Mohairprobe, die in Trifluoräthanol um 40% gedehnt worden ist.

3. Dehnung von trifluoräthanolbehandelten und anderen lösungsmittelbehandelten Mohairproben in Wasser

Mohairproben, die vorher 24 Std. bei 20° C mit Trifluoräthanol behandelt worden waren und getrocknet worden waren, wurden an-

schließend 24 Stdn. bei 20° C 20 bzw. 30% gedehnt. Hierbei wurde ebenfalls eine Aufweitung des 66-Å-Reflexes auf 78—79 bzw. 85 Å gefunden¹⁶.

In der Zwischenzeit wurden diese Versuche wiederholt. Hierbei zeigte sich, daß nicht in allen Fällen die Reflexaufweitung prozentual mit der Faserdehnung übereinstimmte, sondern wesentlich geringer ausfiel. Deshalb wurden die mit Trifluoräthanol behandelten Mohairproben vor dem Dehnen in Wasser noch zusätzlich 3 Tage bei 20° C

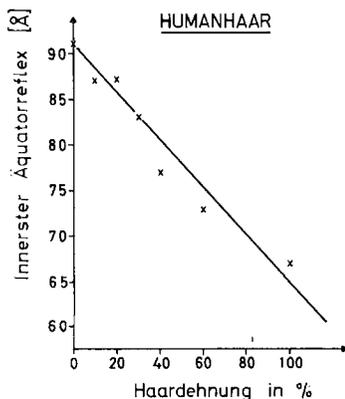


Abb. 7

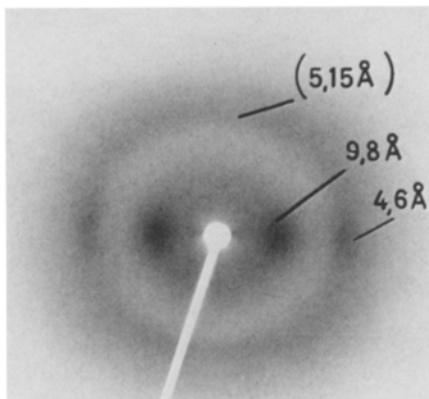


Abb. 8

Abb. 7. Veränderung des innersten Äquatorreflexes nach dem Dehnen von Humanhaar in Wasser

Abb. 8. Röntgenweitwinkeldiagramm einer in Trifluoräthanol 40% gedehnten Mohairprobe. (α — β -Mischdiagramm)

gewässert. Derartig behandelte Proben ergaben konstant eine nur ganz geringfügige Reflexaufweitung: Nach einer 20proz. Faserdehnung wurde ein Wert von 69 bis 70 Å ermittelt.

Dieses Resultat wird durch die Tatsache erklärt, daß Trifluoräthanol bereits ziemlich acid ist und mit Mohair starke Wasserstoffbrücken ausbildet. Selbst nach einer 2stdg. Trocknung der Mohairfasern bei 105° C ist noch eine Gewichtszunahme des Materials von 8—10% festzustellen, obwohl der Siedepunkt von Trifluoräthanol bei 74—75° C liegt. Erst nach mehrtägigem Wässern der Mohairfasern wird das Trifluoräthanol größtenteils aus dem Faserinnern entfernt, und man beobachtet dann nur noch eine geringe Aufweitung des 66-Å-Reflexes.

Bei Mohairproben, die vorher 22 Stdn. bei 20° C mit β -Chloräthanol behandelt worden waren und anschließend 24 Stdn. bei 20° C 30% gedehnt wurden, wurde ebenfalls eine Aufweitung des 66-Å-Reflexes auf 78 Å festgestellt. Auffallend ist, daß in diesem Fall der aufgeweitete

66-Å-Reflex im Gegensatz zu den trifluoräthanolbehandelten Proben bereits sehr diffus ist. Außerdem weist er in meridionaler Richtung eine große Breite auf, so daß die photometrische Auswertung einige Schwierigkeiten bereitete: Bei kürzeren Belichtungszeiten konnte der Reflex noch nicht und bei längeren Belichtungszeiten nicht mehr ausgewertet werden.

Mohairproben, die 24 Stdn. bei 20° C mit Trifluoräthanol¹⁵ bzw. Chloräthanol¹⁸ behandelt worden waren, ergaben bekanntlich Röntgen-diagramme mit einem schwachen 198-Å-Reflex. Das gleiche Ergebnis wurde bei der Untersuchung von Mohairproben gefunden, die vorher 24 Stdn. in kochendem Wasser behandelt worden waren¹⁵. Deshalb wurden diese Proben ebenfalls 24 Stdn. bei 20° C in Wasser 20 bzw. 30% gedehnt. Der aufgeweitete 66-Å-Reflex hatte einen Wert von 79—80 bzw. 85—86 Å. Das Diagramm war bereits sehr schwach und diffus, und eine photometrische Auswertung der übrigen Kleinwinkelreflexe war nicht mehr möglich.

4. Dehnung von tensid- und säurebehandelten Mohairproben

In Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einlagerung von anionischen Tensiden (n-Alkylsulfaten) in α -Keratine wurden Mohairfasern 24 Stdn. bei 20° C in einer 0.2*n*-Na-Decylsulfatlösung (pH 2) 20 bzw. 30% gedehnt, was dazu führte, daß im Gegensatz zu ungedehntem Mohair jetzt fast keine orientierte Einlagerung des Tensids erfolgte¹⁹. Leider wurde damals übersehen, daß auch hier eine Aufweitung des 66-Å-Reflexes auf 75 bzw. 83 Å erfolgte. Anschließend wurde eine Mohairprobe, die 20 Stdn. bei 60° C mit einer 1*n*-H₂SO₄-Lösung behandelt worden war, 24 Stdn. bei 20° C in Wasser 20% gedehnt. Es wurde eine leichte Aufweitung des 66-Å-Reflexes auf 71 Å beobachtet. Die übrigen Meridianreflexe waren nicht mehr photometrierbar.

5. Dehnung von chemisch modifizierten Mohairproben in Trifluoräthanol und in Wasser

Nach der Dehnung von Mohairproben in Trifluoräthanol oder Wasser sind die meridionalen Röntgenkleinwinkelreflexe wesentlich schwächer als bei ungedehntem Mohair, weil ein Teil des α -Keratins schon in β -Keratin umgewandelt worden ist. Von dieser Reflexschwächung sind speziell der 39- und der 33-Å-Reflex betroffen, weil diese beiden Reflexe bereits auf den Diagrammen von ungedehntem Mohair schwach ausgeprägt sind. Andererseits kommt diesen Reflexen aber eine besondere

¹⁸ M. Spei, unveröffentlicht.

¹⁹ M. Spei, W. Stein und H. Zahn, Kolloid Z. und Z. Polymere **238**, 447 (1970).

Bedeutung zu, weil der 39-Å-Reflex nach der chemischen Modifizierung der freien ϵ -Aminogruppen der Lysinreste mit 3,4,5-Trijodbenzoesäure-p-nitrophenylester und p-(Carboxymethyl-thiomercuri)-benzoesäure-p-nitrophenylester^{20, 21} und der 33-Å-Reflex nach der Jodierung der Tyrosinreste zu 3,5-Dijodtyrosinresten²² verstärkt wird, was auf eine regelmäßige Verteilung der Lysin- und Tyrosinreste entlang der Hauptkette (backbone) schließen läßt. Deshalb wurden auch zwei chemisch modifizierte Mohairproben in Trifluoräthanol bzw. in Wasser gedehnt. Zuerst wurde eine Mohairprobe, die 24 Std. bei 60° C in Dimethylformamid mit p-(Carboxymethyl-thiomercuri)-benzoesäure-p-nitrophenylester behandelt worden war und auf deren Röntgenkleinwinkelogramm eine beträchtliche Verstärkung des 39-Å-Reflexes festzustellen war, 24 Std. bei 20° C in Trifluoräthanol 10% gedehnt. Das entsprechende Diagramm war sehr diffus, und eine starke Untergrundstreuung trat auf. Der 66-Å-Reflex war auf 70—71 Å aufgeweitet worden. Außer diesem Reflex konnte nur noch ein ganz schwacher Meridianreflex bei 29 Å photometrisch ausgewertet werden. Bei längerer Belichtungszeit war die Untergrundstreuung so stark, daß kein Meridianreflex mehr photometrisch ausgewertet werden konnte. Weiterhin wurde diese Probe 24 Std. bei 20° C in Wasser 10 bzw. 15% gedehnt. Die aufgeweitete 3. Ordnung wurde bei 72 bzw. 77 Å gefunden. Sie war bereits sehr diffus; alle übrigen meridionalen Kleinwinkelreflexe waren abwesend. Anschließend wurde eine Mohairprobe, die 14 Tage bei 20° C in einer gesätt. äthanol. Jodlösung behandelt worden war und auf deren Röntgenkleinwinkeldiagramm eine sehr ausgeprägte Verstärkung des 33- und des 25-Å-Reflexes zu finden war, 24 Std. bei 20° C in Wasser 10% gedehnt. Der 66-Å-Reflex wurde auf 70 Å aufgeweitet, aber die beiden verstärkten Reflexe wurden nicht aufgeweitet. Weiterhin wurde diese Probe in Wasser 30% gedehnt. In diesem Fall wurde der 66-Å-Reflex auf 85 Å aufgeweitet; außerdem wurden auf dem Meridian noch drei ganz schwache Reflexe bei 64, 26.3 und 24.4 Å beobachtet. Auch hier wurden also keine Anzeichen einer aufgeweiteten 6. Ordnung gefunden.

Weiterhin ist bekannt, daß auch bei der Nitrirung von Mohairfasern bei bestimmten Reaktionsbedingungen eine Verstärkung der 6. Ordnung auftreten kann, z. B. wenn das Fasermaterial vorher 20 Std. bei 60° C mit 1.5*n*-HNO₃ behandelt worden ist²³. Da auf dem entsprechenden Röntgenkleinwinkeldiagramm außerdem ein schwacher 198-Å-Reflex beobachtet wurde, wurde diese Probe anschließend 24 Std. bei 20° C in

²⁰ G. Heidemann und H. Halboth, *Nature* **213**, 71 (1967).

²¹ M. Spei, G. Heidemann und H. Halboth, *Nature* **217**, 247 (1968).

²² R. D. B. Fraser und T. P. MacRae, *Nature* **179**, 732 (1957).

²³ M. Spei, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 420 (1970).

Wasser 5 bzw. 10% gedehnt. Nach der Dehnung wurde in beiden Fällen ein völlig desorientiertes Röntgenkleinwinkeldiagramm erhalten, auf dem keine meridionalen Kleinwinkelreflexe mehr zu erkennen waren. Die Faserschädigung dieser nitrierten Probe war bereits zu groß; der Cystingehalt (SS + SH) der Probe betrug 240 $\mu\text{Mol/g}$ an Stelle von 515 $\mu\text{Mol/g}$ im unbehandelten Mohair²³. Deshalb wurde zusätzlich eine Mohairprobe, die vorher lediglich $\frac{1}{4}$ Stde. bei 60° C mit einer 1.0*n*-HNO₃ behandelt worden war, 24 Stdn. bei 20° C in Wasser 20% gedehnt. Das entsprechende Diagramm war zwar bereits etwas diffus, aber die 3. Ordnung ließ sich noch gut photometrisch zu 71 Å auswerten. Auch in diesem Fall ist die prozentuale Aufweitung der 3. Ordnung wesentlich geringer als die Faserdehnung.

6. Die Relaxation von gedehnten Mohairproben

Astbury und Mitarb.^{1, 2, 3} hatten gefunden, daß der α - β -Übergang von α -Keratin reversibel ist: Wenn eine gedehnte Probe mit β -Keratinröntgenogramm relaxiert wird, erhält man anschließend wieder ein völlig normales α -Keratin-Weitwinkeldiagramm. Deshalb wurde eine Mohairprobe, die vorher 24 Stdn. bei 20° C in Trifluoräthanol gedehnt worden war, 3 Tage im gespannten Zustand getrocknet und anschließend 24 Stdn. bei 20° C in Trifluoräthanol relaxiert und getrocknet. Das entsprechende Kleinwinkeldiagramm war zwar etwas diffuser als ein normales Diagramm, aber die meridionalen Kleinwinkelreflexe hatten wieder ihre ursprünglichen Å-Werte angenommen, wobei allerdings betont werden muß, daß eine photometrische Auswertung nur bis zur 10. Ordnung möglich war. Die Reflexe der 12. bis 16. Ordnung waren von einer starken Untergrundstreuung überlagert, die eine exakte photometrische Auswertung unmöglich machte. Die höheren Ordnungen, die auf dem Diagramm von unbehandeltem Mohair beobachtet werden, fehlen auf diesem Diagramm. Im Bereich der 1. Ordnung tritt eine leichte Untergrundstreuung auf, so daß dieser Reflex nicht mehr beobachtet werden kann.

7. Die Dehnung von Roßhaar und koreanischem Humanhaar in Trifluoräthanol

Der Aufweitungseffekt der 3. Ordnung nach dem Dehnen der Fasern in Trifluoräthanol ist auch bei anderen Wollsorten und europäischem Humanhaar beobachtet worden¹⁶. Aber nach der Dehnung von sehr dicken Haaren wurde der Effekt praktisch nicht mehr beobachtet. Wenn weißes Pferdeschweifhaar in Trifluoräthanol 24 Stdn. bei 20° C 30 bzw. 50% gedehnt worden war, waren entweder alle meridionalen Kleinwinkelreflexe verschwunden oder noch schwach — aber in ihrer Lage nahezu unverändert — vorhanden. Lediglich die 3. Ordnung war

dann ganz leicht auf 69—70 Å aufgeweitet worden. Aber in keinem Fall wurde eine prozentuale Aufweitung der 3. Ordnung gefunden. Ähnliche Resultate sind auch nach dem Dehnen von koreanischem Humanhaar in Trifluoräthanol erhalten worden.

Diskussion

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß einige Keratinfasern nach dem Dehnen in organischen Lösungsmitteln Röntgenkleinwinkeldiagramme mit einem aufgeweiteten 66-Å-Meridianreflex ergeben. Der gleiche Effekt wurde gefunden, wenn lösungsmittelbehandelte und säurebehandelte Keratine (Mohair) in Wasser gedehnt wurden, während beim Dehnen von unbehandeltem Mohair in Wasser nur ein ganz geringer Aufweitungseffekt beobachtet wurde. Besondere Beachtung verdienen die Dehnungsuntersuchungen von Mohair in Trifluoräthanol, weil hier die Aufweitung des 66-Å-Reflexes in erster Näherung prozentual der Faserdehnung erfolgte. Eine Erklärung für dieses unterschiedliche Dehnungsverhalten findet man, wenn man die Kräfte kennt, die die native Faserproteinstruktur in Wasser aufrechterhalten: Cystinbrücken, Wasserstoff-, Salzbrücken, *van der Waals*-Wechselwirkungen. Das Gemeinsame an allen Behandlungen, die eine Reflexaufweitung erzeugen, besteht darin, daß sie zumindest eine der Kräfte, die die native Faserproteinstruktur aufrechterhalten, schwächen. Nach dem Kochen der Mohairfasern in Wasser wird ein beträchtlicher Cystinabbau festgestellt¹⁶, während Trifluoräthanol und Chloräthanol Wasserstoffbrücken spalten. In Abschnitt III wurde bereits darauf hingewiesen, daß nach der Behandlung von Mohair in Trifluoräthanol eine 8proz. Gewichtszunahme der Mohairprobe festgestellt wurde, obwohl die Probe nach dem Absaugen 2 Stdn. bei 105° C getrocknet worden war und der Siedepunkt des Trifluoräthanol bei 74—75° C liegt. Dieses Beispiel zeigt, welche starke Wasserstoffbrücken Trifluoräthanol mit reaktiven Seitenketten im Faserkeratin ausbildet. Beim Dehnen von Mohair in einer anionischen Tensidlösung von pH 2 erfolgt eine Auflockerung der Struktur durch Tensideinlagerung.

Wenn aber unbehandeltes Mohair in Wasser gedehnt wird, sind diese stabilisierenden Kräfte noch so stark, daß die einzelnen 66-Å-Segmente während des α - β -Übergangs entweder völlig ungestreckt (α -Form) oder völlig gestreckt (β -Form) vorliegen. Deshalb beobachtet man in diesem Fall nur eine ganz geringfügige Aufweitung des 66-Å-Reflexes beim Dehnen. Wenn aber einer der verschiedenen die Tertiärstruktur stabilisierenden Faktoren geschwächt ist, können die 66-Å-Segmente allmählich aus der α -Form in die β -Form übergehen, und man findet eine Aufweitung des 66-Å-Reflexes.

Sowohl beim Dehnen von (in Wasser) gekochten Mohairfasern in Wasser als auch beim Dehnen von Mohairfasern in anionischen Tensidlösungen kann nur eine Aussage über das Verhalten des 66-Å-Reflexes gemacht werden, da alle übrigen meridionalen Kleinwinkelreflexe abwesend sind.

Beim Dehnen von Mohairfasern in Trifluoräthanol sind unter gegebenen Versuchsbedingungen neben dem 66-Å-Reflex (3. Ordnung) auch noch die 1. Ordnung und einige höhere Ordnungen anwesend. Hierbei fällt auf, daß man die noch anwesenden Reflexe in drei Gruppen einteilen kann:

1. Reflexe, die prozentual der Faserdehnung aufgeweitet werden. Hierzu gehört in erster Linie der 66-Å-Reflex und wahrscheinlich auch die 1. Ordnung von 198 Å. Die 4., 5. und 6. Ordnung werden ebenfalls aufgeweitet. Hierbei muß aber Folgendes mit in Betracht gezogen werden. Gedehte Proben ergeben ein wesentlich schwächeres und diffuseres Kleinwinkeldiagramm als ungedehnte Proben. Hiervon sind besonders die 4., 5. und 6. Ordnung betroffen. Selbst auf den Diagrammen von unbehandeltem Mohair sind diese Reflexe äußerst schwach ausgeprägt und verschwinden bereits bei geringen Faserstörungen. Deshalb ist es sehr schwierig, bei diesen drei Reflexen reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. In den meisten Fällen sind die drei Reflexe nach dem Dehnen abwesend, und nur in ganz seltenen Fällen läßt sich die beschriebene Aufweitung beobachten.

2. Reflexe, die beträchtlich, aber nicht prozentual der Faserdehnung aufgeweitet werden. Hierzu gehört die 7. Ordnung (28-Å-Reflex). Dieser Reflex ist ein Nahmeridianreflex, was seine Identifizierung auf den teilweise sehr diffusen Röntgenogrammen (besonders bei 30 und 40% Faserdehnung) sehr erleichtert. Bis zu Dehnungswerten von 15% wird dieser Reflex kaum aufgeweitet (29.5 Å an Stelle von 28.4 Å), nach 20proz. Faserdehnung beobachtet man eine deutliche Aufweitung des Reflexes auf 33 Å. Auf den Diagrammen von Proben, die 30 bzw. 40% gedehnt wurden, befindet sich ein schwacher und diffuser Nahmeridianreflex von 36 Å. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei ebenfalls um den aufgeweiteten 28-Å-Reflex.

3. Reflexe, die kaum aufgeweitet werden. Die 8. Ordnung gehört in diese Rubrik. Bis 15% Faserdehnung erfolgt keine Aufweitung, und selbst nach 20—40% Dehnung beobachtet man eine ganz geringe Aufweitung auf 26—27 Å. Außerdem findet man noch einen ganz diffusen Reflex bei 24—25 Å. Hier kann man nicht mit Sicherheit entscheiden, ob es sich um nichtaufgeweitete Anteile der 8. Ordnung oder um die aufgeweitete 10. Ordnung handelt.

Interessant ist die Sonderstellung der 7. Ordnung, die erst bei höheren Dehnungswerten eine beträchtliche Aufweitung erfährt. In Zusammenhang mit Untersuchungen über die Einlagerung von anionischen Tensiden in Faserkeratine war gefunden worden, daß die 7. und 5. Ordnung unabhängig von der Kettenlänge des Tensids verstärkt wurden, was uns dazu bewog, die 7. Ordnung einer Periodizität in der „amorphen“ Matrix zuzuordnen¹⁹. Die vorliegenden Dehnungsuntersuchungen scheinen diese Ansicht zu stützen, denn bei der Dehnung von α -Keratinen werden zuerst die fibrillären Bereiche und dann erst die Matrix aufgeweitet²⁴. Das relativ späte Einsetzen der Reflexaufweitung der 7. Ordnung kann gut mit dieser bekannten Tatsache in Einklang gebracht werden. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch das Verhalten der 7. Ordnung bei der Nitrierung von Mohairfasern mit Salpetersäurelösungen. Bei der Behandlung mit verd. Lösungen wird die 7. Ordnung bereits verstärkt, während alle anderen Meridianreflexe noch unverstärkt vorliegen, dann kommt ein Zwischenzustand, bei dem mehrere Meridianreflexe verstärkt sind, und schließlich erhält man Diagramme, auf denen die 7. Ordnung als erster Reflex beinahe völlig ausgelöscht ist²⁵. Auch hier ist wieder ganz deutlich ein Zweistufenmechanismus feststellbar. Bei der Nitrierung mit Salpetersäure werden die Tyrosinreste in 3-Nitrotyrosin und 3,5-Dinitrotyrosinreste übergeführt, und ein Teil der Säureamidgruppen des Glutamins und Asparagins wird hydrolysiert. Von entscheidender Bedeutung ist aber die Tatsache, daß ein Teil des Cystins zu Cysteinsäure oxidiert wird (vgl. auch *Kratky et al.*²⁵). Diese Oxidation beginnt zuerst in der cystinreichen Matrix und greift dann erst auf die cystinarmen fibrillären Bereiche über. Bei einer leichten Oxidation wird die 7. Ordnung verstärkt und mit fortschreitender Oxidation, wenn die strukturelle Zerstörung zu groß wird, nahezu ausgelöscht.

Weiterhin sprechen die prozentuale Aufweitung des 66-Å-Reflexes bei der Dehnung von Mohairfasern in Trifluoräthanol und die lineare Abnahme des innersten Äquatorreflexes bei der Dehnung von europäischem Humanhaar in Wasser dafür, daß der α - β -Übergang von Keratinfasern nach einem „molekularen Mechanismus“ abläuft. *Bendit*, der als erster mit Hilfe von diffraktometrischen Untersuchungen gefunden hatte, daß der α - β -Übergang im Gegensatz zu der von *Astbury* und *Mitarb.*^{1, 2, 3} vertretenen Ansicht bereits bei sehr geringen Dehnungswerten einsetzt⁸, postulierte auf Grund seiner experimentellen Ergebnisse einen „nichtmolekularen Mechanismus“ für den α - β -Übergang von Keratin: Bei der Dehnung sollen die vorher kristallinen

²⁴ *M. Feughelman*, *Textile Res. J.* **29**, 223 (1959).

²⁵ *O. Kratky, A. Sekora, H. Zahn und E. R. Fritze*, *Z. Naturforsch.* **10 b**, 68 (1955).

α -Anteile zerstört werden und die β -Anteile aus vorher amorphen Anteilen entstehen. Diese Ansicht wurde von *Skertchly* und *Woods* kritisiert¹⁰, die ihre Ergebnisse mit Hilfe eines „molekularen Mechanismus“ deuteten: Die vorher kristallinen α -Anteile sollen durch die Dehnung in kristalline β -Anteile überführt werden. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß die 66-Å-Segmente selbst nach 40proz. Aufweitung noch einen schwachen Reflex bei 90—91 Å ergeben, d. h., wenigstens bis zu diesem Dehnungsgrad ist noch keine Zerstörung erfolgt. Es bliebe nur noch die Frage zu klären, warum der 66-Å-Reflex bei noch höheren Dehnungswerten verschwindet: *Dobb et al.*²⁶ deuten den 66-Å-Reflex als eine Periodizität der Cystinreste in den fibrillären Proteinen der Faser. Cystin stört aber eine helikale Anordnung der Peptidhauptketten und begünstigt eher eine geknäuelte oder leicht gestreckte Anordnung der Ketten, und es kommt zu Unterbrechungen der helikalen Anordnungen, die sich in unterschiedlichen Elektronendichten ausdrücken. Mit zunehmender Streckung der Keratinfasern werden immer mehr helikale Bereiche innerhalb der 66-Å-Segmente zerstört, und die Elektronendichtedifferenzen zwischen dem ursprünglich stark helikalen 66-Å-Segment und der nichthelikalen Unterbrechungsstelle werden immer geringer, was dazu führt, daß der Reflex bei Dehnungswerten über 40% verschwindet.

Frl. *A. Augenadel* und Frau *K. Neumann* danken wir für fleißige und gewissenhafte Mitarbeit. Herrn Dr. *H. Meichelbeck* gilt unser Dank für anregende Diskussionen. Die röntgenographischen Untersuchungen wurden vom amerikanischen Landwirtschaftsministerium finanziert. Ein Teil der Arbeit wurde durch einen Zuschuß des Forschungskuratoriums Gesamttextil aus Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e. V. gefördert. Das Mohair wurde vom Mohair Board von Südafrika zur Verfügung gestellt.

²⁶ *M. G. Dobb, R. D. B. Fraser* und *T. P. MacRae*, 3me Congrès Internat. de la Recherche Textile Lainière, I, S. 13, Paris 1965.