

## II. Internationale Wollforschungskonferenz

Harrogate (England) 18. bis 28. Mai 1960

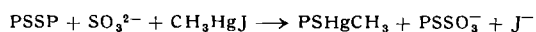
Daß die Chemie der Wolle wesentlich durch die Reaktivität des Proteinschwefels bestimmt wird, hat auch die II. Internationale Wollkonferenz deutlich werden lassen.

Die absolute Cystin- und Cystein-Bestimmung an unlöslichen Proteinen ist außerordentlich schwierig. Mehrere Arbeiten widmeten sich daher analytischen Fragen. Die mit Sicherheit im nativen Keratin vorliegenden schwefelhaltigen Aminosäuren sind Cystin, Cystein und Methionin. B. Lewis, A. Robson und E. M. Tiler fanden in Hydrolysaten  $^{35}\text{S}$ -markierter Wolle drei weitere  $^{35}\text{S}$ -haltige Verbindungen, die durch Stärke-Chromatographie getrennt werden konnten. Den SH-Gehalt von Wollhydrolysaten nach 24-stündiger Hydrolyse mit 5,7 n HCl führen die Autoren auf Bildung von Cystein durch reduktive Spaltung von Cystin zurück, wobei Tryptophan als Reduktionsmittel fungieren soll. Die Stärke-Chromatographie von Hydrolysaten  $^{35}\text{S}$ -markierter, oxydierter Wolle ergab S-Methioninsulfon, Cysteinsäure und Cystin.

Die beste Möglichkeit, die Unsicherheiten der Cystin-Cystein-Bestimmung an Hydrolysaten zu überwinden, besteht in der polarographischen Bestimmung des SS- und SH-Gehaltes der inaktiven Wolle durch Umsatz mit  $\text{HgCl}_2$  oder organischen Quecksilber-Verbindungen wie Neohydrin in Gegenwart von Sulfid. Als Verbesserung und Vereinfachung berichteten J. A. MacLaren, S. J. Leach und J. M. Swan über die Verwendung von Methylquecksilberjodid als SH-Reagens. Zur Bestimmung des SH-Gehaltes werden 25 mg Keratin mit 5 ml einer  $4 \cdot 10^{-4}$  m  $\text{CH}_3\text{HgJ}$ -Lösung bei  $\text{pH} = 7$  und  $20^\circ\text{C}$  4 h behandelt. Die Aufnahme von  $\text{CH}_3\text{HgJ}$  wurde entsprechend folgender Gleichung polarographisch bestimmt:



Zur Bestimmung von -SS- behandelt man 7,5 mg Wolle 2 h mit 5 ml  $10^{-3}$  m  $\text{CH}_3\text{HgJ}$  in 8 m Harnstoff oder 25-proz. Dimethylformamid bei Gegenwart von 0,2 m  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , 0,5 m KCl und  $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ -Puffer bei  $\text{pH} = 9,3$  und  $20^\circ\text{C}$ .



UV-bestrahlte Wolle zeigte eine Zunahme des SH-Gehaltes von 28 auf 319  $\mu\text{mol/g}$ .

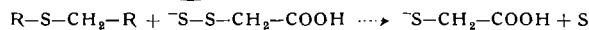
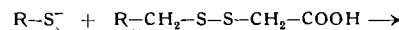
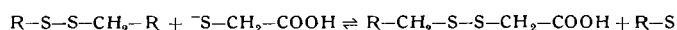
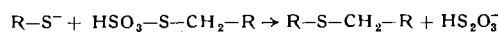
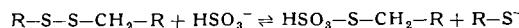
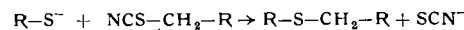
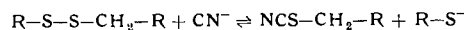
Die Unlöslichkeit des Wollkeratins beruht im wesentlichen auf Schwefelbrücken, welche die Peptidketten in einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur zusammenhalten. Die Löslichkeit des Wollkeratins in wasserstoffbrücken-spaltenden und reduzierenden Lösungssystemen dient u. a. als Maß für chemische Abbaureaktionen. Durch fraktionierte Extraktion von Wolle mit Thioglykolat-Lösungen von  $\text{pH} = 10,5$  bis 12,3 ist es J. M. Gillespie, I. J. O'Donnell, E. O. P. Thompson und E. F. Woods gelungen, cystinreiche und cystinarme Proteinfractionen zu erhalten, deren Molekulargewicht und Aminosäurezusammensetzung bestimmt wurden. Die Fractionen lassen sich mit der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Keratose-Fraktion aus oxydiertem Keratin vergleichen und so mit dem mikrofibrillären Aufbau der Wolle in Beziehung setzen.

Da die durch Reduktion gebildeten SH-Keratine, die sogenannten Keratene, durch Luftsauerstoff leicht wieder zu Disulfid-Verbindungen oxydiert werden, ist es notwendig, vor weiteren Untersuchungen die SH-Gruppen zu blockieren. J. J. Bartulovich, Y. Tomimatsu und W. H. Ward erhielten stabilisierte Proteinfractionen durch Umsatz reduzierter Cortexzellfractionen mit Acrylnitril unter Stickstoff. Die Produkte (Molegewicht  $\approx 30000$ ) entsprechen wahrscheinlich der  $\alpha$ -Keratose-Fraktion oxydierter Wolle. Die schwefelreiche, durch Dialyse abgetrennte Fraktion von niedrigerem Molekulargewicht wird der  $\gamma$ -Keratose-Fraktion zugeordnet.

Wenig ist bisher über die Aminosäuresequenzen der Wollproteine bekannt geworden. M. Fell, N. H. La France und K. Ziegler konnten aus tryptischen Hydrolysaten von  $\alpha$ -Keratose, die durch Fractionierung peressigsäure-oxydierter Wolle erhalten wurde, sieben Dipeptide, zwei Tripeptide, ein Pentapeptid und ein Hexapeptid isolieren: (Arg-(GluNH $_2$ ) $_2$ -Val-Leu)-Arg, Ala-Thr-(Val-Leu) Arg, Ser-Ser-Arg, Gly-Ser-Arg, Ser-Arg, Val-Arg, Ser-Lys, Gly-Arg, Ala-Lys, Ala-Arg, Arg, Lys, Lys-Lys.

Über die Harnstoff-Bisulfid-Löslichkeit der Wolle berichteten K. Lees, R. V. Peryman und F. F. Elsworth. Die Löslichkeit der Wolle in diesem Reagens nimmt mit Umwandlung der sulfid-spaltbaren SS-Bindungen in nicht spaltbare S-Bindungen (Lanthionin) ab. Somit ist die Harnstoff-Bisulfid-Löslichkeit (HBL) ein Maß für die Umwandlung von Cystin in Lanthionin. Prozesse des Färbens, Fixierens, Crabbens und Brennens lassen sich in bezug auf Faserschädigungen und Veränderungen auf diese Weise direkt ver-

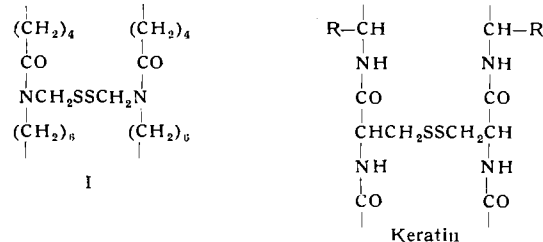
folgen, und optimale Färbebedingungen hinsichtlich  $\text{pH}$  und Temperatur auch für Hochtemperaturfärbung ermitteln. Der Quervernetzungsgrad ist jedoch nicht nur für die Löslichkeit, sondern auch für die physikalischen Fasereigenschaften von Bedeutung. J. C. Atkinson und P. T. Speakman konnten den Quervernetzungsgrad aus der Abnahme der Löslichkeit in Harnstoff-Bisulfid ermitteln und die Quellwerte und Youngs Moduli alkalisch behandelte und oxydierter Fasern mathematisch zum Quervernetzungsgrad in Beziehung setzen. Wenig beachtet wurde bisher die Bedeutung des SH-Gehaltes der Wolle für ihr chemisches, besonders ihr Löslichkeitsverhalten. H. Zahn, F. W. Kunitz und D. Hildebrand konnten zeigen, daß die bei der Behandlung von Wolle mit Alkali oder Reduktionsmitteln beobachtete Abnahme der Löslichkeit in hydrotropen und reduzierenden Lösungsmitteln wie Harnstoff-Bisulfid vom SH-Gehalt des Wollkeratins abhängt. So läßt sich durch Blockierung der SH-Gruppen die Lanthionin-Bildung herabsetzen. Umgekehrt kann man durch Einführung neuer SH-Gruppen die Bildung von Lanthionin beschleunigen. Es wird ein neuer Mechanismus der Lanthioninbildung vorgeschlagen, der in einer direkten  $\text{S}_\text{N}2$ -Reaktion zwischen  $\text{RS}^-$  und dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der C-SS-Bindung besteht:



Die Lanthioninbildung tritt auch als Nebenreaktion bei Disulfid-Austauschreaktionen von löslichen Proteinen auf und spielt daher insbesondere bei Denaturierungsvorgängen von schwefelhaltigen Proteinen eine Rolle.

Um chemische Veränderungen der Proteine an einfacheren Modellen untersuchen zu können, sind entsprechende Peptide und Aminosäure-Derivate synthetisiert worden, jedoch ließen sich die Ergebnisse nicht immer ohne Einschränkung auf das Verhalten der makromolekularen Substanz übertragen.

C. Earland und D. J. Raven untersuchten das Verhalten von N-Mercaptomethyl-hexamethylen-adipamiddisulfid (I) unter oxydativen, reduktiven und alkalischen Bedingungen.

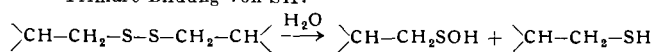


Sie erhielten der Wolle entsprechende Polymere mit einem Kettengewicht von 14000 und einem Schwefelgehalt von 4 %. Die Disulfidbrücken lassen sich durch Thioglykolsäure spalten und mit KCN glatt in Thioäther überführen, d. h. sie zeigen das gleiche Verhalten wie in Wolle. Da jedoch keine Möglichkeit zur Bildung von Aminoacrylsäure als Zwischenstufe bei der Lanthionin-Bildung besteht, ist die bisherige Vorstellung über die Bildung von Lanthionin im festen Protein unwahrscheinlich. Earland und Raven kommen damit zu ähnlichen Folgerungen wie Zahn, Kunitz und Hildebrand.

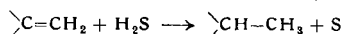
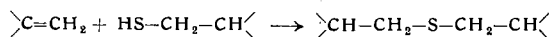
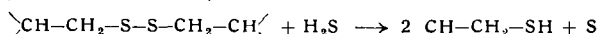
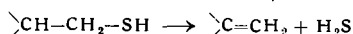
Zu einem anderen Mechanismus für den Cystin-Abbau und die Lanthionin-Bildung führten die Untersuchungen von R. L. Elliott, R. S. Asquith und M. A. Hobson über die Veränderung des Cystin-Cysteingehaltes beim Kochen eines Gemisches dieser Aminosäuren in Äthylamin. Danach wirkt primär gebildetes  $\text{H}_2\text{S}$  reduzierend auf die Disulfidbrücken, wobei jeweils 2 Mol Cystein und 1 Mol Schwe-

fel gebildet werden. Cystein vermag wieder  $\text{H}_2\text{S}$  abzuspalten, so daß eine Kettenreaktion in Gang kommt. Gleichzeitig wird durch Addition von Cystein an Aminoacrylsäure Lanthionin gebildet:

Primäre Bildung von SH:



Folgereaktionen:



Die chemische Modifizierung der Disulfidbrücke im intakten Keratin wurde von A. Schöberl untersucht. SH-Gruppen reduzierter Wolle reagieren leicht mit Vinylsulfon, was zur Bestimmung des Reduktionsgrades herangezogen werden kann. Bifunktionelle Divinylsulfone geben an reduzierter Wolle Vernetzungsreaktionen. Entsprechende Umsetzungen wurden mit Dimethylmaleat und N-p-Phenetylmaleinimid erzielt. Durch Umsatz von SH-Wolle mit Thiosulfonsäureestern konnten unsymmetrisch substituierte SS-Bindungen eingeführt werden.

Über weitere, vor allem technisch wichtige Modifizierungen von Wolle berichteten M. Oku und H. Ishibashi sowie G. Kajimoto.

Eine Cyanäthylierung in der Gasphase setzt vor allem die Filzneigung herab, jedoch werden die Mottenecht-Eigenschaften dabei nicht verändert. Die Formalisierungs-Reaktion erwies sich als abhängig vom Streckungsgrad der Faser. Die Ergebnisse wurden so gedeutet, daß Formaldehyd zu klein ist, um die Abstände zwischen zwei Seitenketten in einer bifunktionellen Reaktion zu überbrücken. Durch Streckung findet eine Annäherung der Seitenketten statt.

Schwefelsäure reagiert mit Wolle unter Bildung von Aminosäure-Derivaten. So bildet z. B. Lysin eingebaute Sulfaminsäure; Serin, Cystein und Threonin geben die Schwefelsäure-ester; Tyrosin wird im Kern sulfoniert. Nach Untersuchungen von N. La France, Klaus Ziegler und H. Zahn sind die Verbindungen hydrolysebeständig und können als O-Serinsulfat, O-Threoninsulfat und S-Cysteinsulfat sowie Tyrosin-disulfonsäure im Hydrolysat nachgewiesen werden. Da diese Verbindungen bei der Hochspannungspapier-elektrophorese mit Cysteinsäure überlappen, sind die bisherigen Bestimmungen von Cysteinsäure in carbonisierter Wolle nicht zutreffend.

Die Zunahme von Serin- und Threonin-Aminoendgruppen in carbonisierter Wolle beruht auf einer  $\text{H}^+$ -katalysierten N.O-Acylwanderung<sup>1)</sup>. E. Hille und H. Zahn konnten jetzt zeigen, wie weit sich bei sorgfältiger Neutralisation die Peptidbindung zurückbildet. Sie erhielten durch Neutralisation auf  $\text{pH} = 8,6$  eine 80-proz. Rückbildung der Serin- und eine 70-proz. Rückbildung der Threonin-Peptidbindungen. [VB 337]

<sup>1)</sup> H. Zahn u. E. Hille, Z. Naturforsch. 13b, 824 [1958].

## Deutsche Gesellschaft für Metallkunde

vom 9. bis 11. Juni 1960 in Wien

Die Hauptversammlung stand unter dem Leitwort „Rekristallisation“.

K. Lücke, Aachen, besprach Fragen des atomistischen Aufbaus der Korngrenzen, Grundvorgänge bei der Rekristallisation und den Einfluß von Verunreinigungen. Während über die Kleinwinkel-Korngrenzen relativ viel bekannt ist, ist dies bei den Großwinkel-Korngrenzen nicht der Fall. Man diskutiert heute drei Modellvorstellungen des Korngrenzenaufbaus (Versetzungsmodell, Inselmodell und Korngrenze als unterkühlte Flüssigkeit). Die Tendenz zur Erniedrigung der freien Enthalpie löst die Rekristallisation an der Korngrenze aus. Wandern oder Klettern von Versetzungen in den Kleinwinkel-Korngrenzen, Diffusion von Atomen oder Fehlstellen in den Großwinkel-Korngrenzen sind die Folge.

P. Beck, Urbana, Ill. (USA) diskutierte die Bewegung von Großwinkel-Korngrenzen bei der Rekristallisation. Sie führt zu einer lokalen Umordnung. Treibende Kraft dieser Bewegung sind die Oberflächenspannung und die Grenzflächenspannung der Korngrenzen, die das normale Kornwachstum bewirken. Bei der Primärrekristallisation ist es die durch die Kaltverformung eingebrachte Energie. Fremdatome bewirken dabei eine z.T. sehr starke Abnahme der Rekristallisationsgeschwindigkeit (z. B. Tellur in Kupfer). Die Sekundärrekristallisation setzt erst ein, wenn die Wachstumshemmung einzelner Körner durch Zusammenballung unterschiedlicher Partikel aufgehoben wird. Bei unetstetiger Sekundärrekristallisation entstehen Riesenkristalle, die sog. Duplex-Struktur.

Prozesse der Keimbildung bei der Rekristallisation behandelte W. G. Burgers, Delft (Holland). Die neuen Kristalle entstehen immer dort, wo das Gefüge sehr inhomogen ist. Sie besitzen eine Vorzugsorientierung und entstehen nicht gleichzeitig.

Erholung und Polygenisation diskutierte A. Seeger, Stuttgart. Nach Untersuchungen an Edelmetallen lassen sich vier Erholungsprozesse unterscheiden, die bei verschiedenen Temperaturen ablaufen und die spezifischen Vorgängen zugeordnet werden können.

Die Texturbildung bei der Primärrekristallisation untersuchte H. P. Stüwe, Aachen. Durch Kaltverformung erhält man eine Verformungstextur. Diese ist effektiv durch drei Parameter gekennzeichnet, während die Röntgenauswertung in der Polfigur nur zwei ergeben kann. Bei der Rekristallisation kann diese Verformungstextur verloren gehen und eine sog. graue Textur entstehen; die Verformungstextur kann auch erhalten bleiben und schließlich kann sich eine vollkommen neue Rekristallisationstextur ausbilden. Eine graue Textur entsteht, wenn keine oder zu viele Orientierungsbeziehungen bestehen, so daß keine Auswahl stattfindet. Wird keine Orientierungsrichtung im Volumen geändert oder werden nur bestimmte Ebenen gedreht, so daß zwar eine lokale Änderung eintritt, insgesamt die Textur aber gleich bleibt, dann ist die Rekristallisationstextur identisch mit der Verformungstextur. Eine neue Textur kann bei der Primärrekristallisation durch eine

Wachstumsauslese der Keime, durch makroskopische (Spannungen usw.) oder mikroskopische (Umklappvorgänge usw.) Vorgänge entstehen.

Technische Aspekte der Rekristallisation besprach K. Detert, Berlin. Grundsätzlich lassen sich durch Glühen die mechanischen und physikalischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen verändern. Die Glühprozesse werden so geführt, daß entweder keine Rekristallisation (Entspannungsglühen) eintritt oder eine Rekristallisation stattfindet. Rekristallisationsdiagramme stellen die Zusammenhänge zwischen Verformungsgrad, Temperatur und Korngröße nach einer bestimmten Glühzeit dar, geben aber keine Auskunft über die Kornwachstumsvorgänge selbst, die nach Abschluß der Primärrekristallisation einsetzen. Dabei wird die Endkorngröße wesentlich durch Einflüsse bestimmt, die das Kornwachstum hemmen. Erst nach deren Überwindung setzt die Sekundärrekristallisation ein.

F. Lihl, Wien, berichtete den Einfluß von Legierungselementen auf das Gußgefüge und das Rekristallisationsverhalten von Aluminium. Als Basismetall diente Al 99,99, das unabhängig von den Gußbedingungen immer grobkörnig dendritisch kristallisiert. Als Zusatzelemente wurden Eisen, Silicium, Titan, Chrom, Kupfer, Magnesium und Zink verwendet, die durchweg eine Kornverfeinerung ergeben. Die Korngröße ist vom Zusatzelement, von der Höhe des Zusatzes und von der Gußtemperatur abhängig. Die stärkste Wirkung, auch bei Gußtemperaturen bis 1000 °C, zeigte Titan. Bei allen anderen Zusatzelementen ließ sich ein feinkörniges Gußgefüge nur bei Gußtemperaturen erzielen, die nur wenig über der Liquidus-Temperatur lagen. Praktisch bedeutungslos ist die Kornverfeinerung bei Zusatz von Chrom, Mangan und Zink. Setzt man mehrere Elemente gleichzeitig, so ergibt sich keine additive Wirkung auf die Kornverfeinerung.

Das Rekristallisationsverhalten ändert sich in Abhängigkeit von Art und Menge der Zusätze ebenfalls. Eisen und Titan erhöhen die Rekristallisationstemperatur des Aluminiums besonders stark, während Silicium, Kupfer, Magnesium und Zink praktisch keinen Einfluß auf die Temperatur des Rekristallisationsbeginns ausüben. Die verschieden starke Rekristallisationshemmung läßt sich mit dem Gefügeaufbau erklären. Die Korngröße im rekristallisierten Zustand hängt nur von der Art und der Menge des Zusatzelementes sowie vom Verformungsgrad, nicht aber von der Gußtemperatur der Legierung ab. Wenn man vom besonderen Verhalten des Eisens absieht, ergab sich bei gleichem Verformungsgrad die gleiche Reihenfolge hinsichtlich der Wirkung der Zusatzelemente auf die Korngröße bei der Rekristallisation wie vorher auf das Gußgefüge. Titan nimmt also auch bei der Rekristallisation eine Vorrangstellung ein.

Ortsänderungen von Verunreinigungen während des Rekristallisationsvorganges untersuchte T. Millner, Budapest, autoradiographisch. An Kupfer-Proben, die 0,01 %  $^{110}\text{Ag}$  enthielten, wurde festgestellt, daß sich im Gußkörper diese im festen Kupfer