

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg.

Colloquium vom 21. Februar 1938.

Vorsitz: R. Kuhn.

Isolde Haußer: „Lichtreaktionen der menschlichen Haut und der Bananenschale im langwelligen Ultraviolett und im sichtbaren Spektrum.“

Einleitend wird über die früheren Arbeiten von K. W. Haußer über das „Wirkungsspektrum“ der Erythembildung der Haut um 300 m $\mu$  berichtet, das durch Maxima bei 298 m $\mu$  und 250 m $\mu$  und ein Minimum bei 280 m $\mu$  ausgezeichnet ist. Man weiß, daß diese Strahlen in der obersten Hautschicht, der Hornhaut, absorbiert werden und daß sie bei längerer Einwirkung zwar schwere Rötungen, Blasenbildung und andere Sonnenbrandscheinungen hervorrufen, aber daß eine ausgeprägte Pigmentbildung auch nach Abklingen der genannten Erscheinungen nicht einsetzt. Selbst nach häufig in kurzen Abständen wiederholten Bestrahlungen mit kleinen oder mittleren Dosen dieses Spektralbereiches läßt sich keine tiefe Bräunung erzielen. Es fällt auf, daß das Wirkungsspektrum von 300 m $\mu$  zu 313 m $\mu$  steil abfällt, obwohl die Durchlässigkeit der Haut in diesem Wellenlängenbereich ständig abnimmt und von 330 m $\mu$  an kaum noch merklich ist. Des weiteren ging Votr. von der Überlegung aus, daß auch die Intensität des Sonnenlichts, insbesondere im Sommer, bei Wellenlängen über 320 m $\mu$  sehr stark ansteigt. Z. B. strahlt die Sonne in dem Spektralbereich von 320 bis 400 m $\mu$  400mal mehr Energie aus als in dem durch die Kurve maximaler Erythembildung um 300 m $\mu$  erfaßten Teil des Spektrums. Daher wurden Versuche begonnen über die Wirkung relativ hoher Intensitäten im langwelligen Ultraviolett und im sichtbaren Spektrum, wobei das spektral zerlegte Licht einer Goerz-Beck-Bogenlampe mit Effektkohlen verwendet wurde. Das von dieser Quelle emittierte Licht kommt in der Intensitätsverteilung dem Sonnenlicht schon näher. Im Spektralbereich von 330–420 m $\mu$  trat ein tiefrotes Erythem auf, aus dem sich insbesondere bei kürzerer Bestrahlungsdauer (2 h) deutliche Maxima bei 360, 380 m $\mu$  (stärkstes Maximum) und 405 m $\mu$  hervorhoben. Im Gegensatz zu den Wirkungen der kurzwelligen Strahlung erreicht hier das Erythem schon 2–3 h nach der Bestrahlung sein Maximum und geht bereits 48 h nach der Bestrahlung in Bräunung über. Die zur Erzielung physiologischer Reize benötigte Energie ist aber bei der Wellenlänge von 380 m $\mu$  500mal größer als bei 300 m $\mu$ . Da die Sonnenlicht-Intensitätsverteilung ähnliche Energieunterschiede aufweist, ist es ohne weiteres klar, daß die natürliche Bräunung der Haut durch das langwellige Ultraviolett bewirkt wird. Diese Strahlung wird nicht von der äußersten Hornhautschicht, sondern erst in tieferen Zellagen absorbiert. Es erhebt sich die Frage, welche Stoffe vorzüglich für die Absorption verantwortlich sind. Votr. glaubt annehmen zu können, daß das Ferrohäm (Häm) mit seinen Banden bei 360 und 415 m $\mu$  und das Ferrihäm mit der Bande bei 380 m $\mu$  mit an der Absorption beteiligt sind.

Schon aus Versuchen von K. W. Haußer und H. v. Oehmcke ist bekannt, daß die grüne Bananenschale im kurzwelligen Ultraviolett eine sehr ähnliche Lichtreaktion zeigt wie die menschliche Haut. Bei der Belichtung mit dem spektral zerlegten Bogenlampenlicht wurde gefunden, daß neben der starken Reaktion der Wellenlängen um 300 m $\mu$  noch deutliche Wirkungsbanden bei 380, 402, 429 und 660 m $\mu$  entstehen. Die Bananenschale hat also mit der menschlichen Haut auch die Reaktion bei etwa 380 m $\mu$  gemeinsam. Zur Reaktionsauslösung wurde auch hier bei den längeren Wellenlängen eine wesentlich höhere Energie benötigt als bei den kurzwelligen. Die Lage der Banden im Langwelligen läßt darauf schließen, daß der physiologische Reiz durch Vermittlung des Chlorophylls ausgelöst wird, denn eine Verschiebung der Banden um 20 m $\mu$  in das Kurzwellige, verglichen mit einer benzolischen Lösung des reinen Farbstoffs ist für natives Chlorophyll nicht unwahrscheinlich. Außerdem treten diese Wirkungsbanden an

einer gelben Bananenschale, die an Farbstoffen nur Xanthophylle und Carotine enthält, nicht auf. — Bestrahlt man grüne Bananenschalen unter Sauerstoffabschluß, z. B. in Kohlendioxyd, so tritt keinerlei Bräunung auf. Durch die Gegenwart von Blausäure in Luft wird die Bräunung im kurzwelligen Ultraviolett je nach der Dosis gehemmt oder aufgehoben. Die Entstehung der Pigmentlinie bei 380 m $\mu$  wird durch kleine HCN-Konzentrationen stark aktiviert, durch große aber ebenfalls gehemmt. Auch die Ausbildung der Bräunung an den Stellen maximaler Absorption des Chlorophylls wird durch kleine HCN-Konzentrationen etwas gehemmt und durch große Konzentrationen ganz verhindert. Im Chlorophyllspektrum beobachtet man im letzten Fall nur ein Ausbleichen der grünen Farbe der Banane, am deutlichsten bei der charakteristischen Bande im Rot bei 660 m $\mu$ , welches durch die Photolyse des Chlorophylls hervorgerufen ist. Zusammenfassend wird festgestellt, daß zur Bräunung der Bananenschale die Anwesenheit von Sauerstoff und von ungeschädigten Oxydationsfermenten erforderlich ist, und daß ferner die Schädigung der Zelle Voraussetzung ist. Das Verhalten der Pigmentlinie bei 380 m $\mu$  gegen HCN ist ein weiterer Fingerzeig dafür, daß dieser Linie das Absorptionsspektrum der Zelhämie zugrunde liegt, was dann in gleicher Weise für die Banane und die menschliche Haut gelten würde.

Wenn es auch noch sehr verfrüht wäre, praktische Folgerungen für die Lichttherapie aus den mitgeteilten Befunden zu ziehen, so kann man doch schon erkennen, daß z. B. für die Tuberkulosebehandlung, bei der man insbesondere das Auftreten des entzündlichen Erythems vermeiden will, Bestrahlung mit langwelligem Ultraviolett dem Bestrahlen mit Quecksilberlampen vorzuziehen ist. Für die Rachitistherapie scheint dagegen die kürzere Wellenlänge zweckmäßiger zu sein.

### Verein der Freunde des Kaiser Wilhelm-Instituts für Silikatforschung.

Wissenschaftliche Tagung  
im Harnackhaus in Berlin-Dahlem  
am 14. Februar 1938.

W. Steger, Berlin: „Zur Bestimmung des Widerstandes keramischer Erzeugnisse gegen schroffen Temperaturwechsel.“

Die Bestimmung des Widerstandes gegen schroffen Temperaturwechsel (Temperaturwechselbeständigkeit) ist für feuerfeste Baustoffe nach DIN-Norm 1068 genormt. Das Verfahren ist ausgebildet für Normalsteine und zylindrische Prüfkörper, die mit einem Drittel ihrer Länge in einen Ofen eingeführt werden und 50 min auf 950° erhitzt werden. Die Prüfkörper werden dann in Wasser abgeschreckt. Die Zahl der Abschreckungen, die sie aushalten, bis 50% ihrer Oberfläche abgeplatzt sind, gilt als Maß der Temperaturwechselbeständigkeit. Das Verfahren hat den Nachteil, daß es innerhalb der Gruppe mit kleiner Temperaturwechselbeständigkeit keine feineren Unterscheidungen mehr zuläßt, insofern alle diese Körper nur ganz wenige solcher Abschreckungen aushalten. Außerdem ist aber auch der Abschreckvorgang infolge des Leidenfrost-Phänomens vollständig undefiniert.

Nach einer Darstellung des derzeitigen Standes der Theorie des Abschreckvorgangs und der dabei auftretenden Spannungen, die sich insbes. auf neuere Messungen an Bakelitekugeln stützt, wird ein neues Meßverfahren mitgeteilt, bei dem die kalten Prüfkörper (Zylinder 25 mm Dmr. und 25 mm Höhe) in eine heiße Metallegierung eingetaucht und nach einer bestimmten Aufenthaltszeit langsam in Kieselgur abgekühlt werden. Die Temperatur des Metallbades wird von Versuch zu Versuch um 50° gesteigert. Als Maß der Temperaturwechselbeständigkeit gilt diejenige Temperatur, bei der die Prüfkörper die ersten Risse bekommen. Nach diesem Verfahren besitzen von verschiedenen geprüften feinkeramischen Körpern Schmelzware und Kalksteingut die geringste Temperaturwechselbeständigkeit (250°), während Hartporzellan, Steinzeugsondermassen, gesinterte Sondermassen für Elektrowärmezwecke mit besonders kleiner Wärmeausdehnung, poröse Massen mit mehr als 40% Siliciumcarbid die größte Maßzahl (über 650°) erreichen.

W. Büsser u. C. Schusterius, Berlin-Dahlem: „Die Konstitution des Steatits.“

Es wird die Entwicklung der Ansichten über das Magnesiummetasilicat an Hand der Literatur dargestellt und gezeigt, daß bisher keine einheitliche Meinungsbildung über diesen wesentlichsten Bestandteil des keramischen Werkstoffs Steatit erfolgt ist. So wird von einigen Autoren im technischen Steatitscherben das Vorliegen von Klineostatit, Enstatit,  $\beta$ -MgSiO<sub>3</sub> oder schließlich des Magnesiummetasilicats nach Haraldsen, für das der Name Protoenstatit vorgeschlagen wird, vertreten. Ein Teil der Widersprüche beruht darauf, daß die jeweils angewendeten Prüfverfahren (mikroskopischer Dünnschliff oder röntgenographische Pulveraufnahme) mit ihrer scharfen mechanischen Beanspruchung der Proben den Zustand der Proben entscheidend verändern, indem sie Umwandlungserscheinungen herbeiführen, die ohne mechanische Einwirkung nicht erfolgt wären. Es wurde deshalb zunächst ein röntgenographisches Prüfverfahren entwickelt, bei dem keine mechanische Beanspruchung erfolgt und bei dem direkt das keramische Werkstück mit einer ebenen Oberfläche oder auch mit ebenen Bruchflächen zur Aufnahme benutzt wird. Durch eine besonders konstruierte rotierende Blende lassen sich auch von großflächigen Partien scharf fokussierte Aufnahmen herstellen.

Die mit dieser Methode ausgeführten Untersuchungen zeigen, daß beim Brennen von Talk zunächst nicht die stabile Modifikation des MgSiO<sub>3</sub>, der Klineostatit, auftritt, sondern der metastabile Protoenstatit, der durch intensives Pulvern in Klineostatit überführt werden kann. Die Klineostatitbildung erfolgt in reinem Material erst bei sehr hohen Temperaturen, bei Anwendung von Mineralisatoren auch schon tiefer. Ist durch extreme Brennbehandlung der Protoenstatit schon nahe an die Umwandlung zum Klineostatit herangeführt worden, so kann u. U. auch nach dem Brennen bei Zimmertemperatur eine spontane Umwandlung erfolgen, die einer völligen Zerstörung der Probe gleichkommt. An dichtgebrannten Stücken, die eine entsprechende Glasbasis enthielten, wurde eine solche spontane Umwandlung nie beobachtet. Es wird deshalb vermutet, daß die Glasbasis im technischen Steatitscherben die wichtige Rolle der Stabilisierung des Protoenstatits übernimmt, womit nicht ausgeschlossen ist, daß bestimmte Zusätze auch eine spezifische Wirkung durch Einlagerung usw. ausüben können. Die Frage des Auftretens von Enstatit wird kurz gestreift.

In der Aussprache führte Dr. Albers-Schönberg von der Steatit-Magnesia A.-G. als Vertreter der Steatitindustrie aus, daß der Industrie der Effekt der spontanen Umwandlung des Protoenstatits zum Klineostatit, in den Industrielaboratorien kurz als „Umkristallisation“ oder „Auskristallisation“ bezeichnet, bekannt sei, und daß man vor allem diejenigen Zusätze kenne, die die Umwandlung beschleunigen oder radikal verhindern können; zu den letzteren zähle die Tonsubstanz. Dem Umstand, daß aus keramischen Gründen den technischen Steatitmassen immer Tonsubstanz zugesetzt werde, sei es zuzuschreiben, daß der Effekt erst verhältnismäßig spät — im Jahre 1932 — beobachtet worden sei. Wenn auch die Anschauungen über den Kristallaufbau der keramischen Steatite jetzt zu revidieren seien, brauche die Industrie ihre Arbeitsmethoden nicht zu ändern. — Ferner erwähnte auch Dr. W. Rath von der Porzellanfabrik Kahla, daß seine Beobachtungen über die Bedingungen, die die Umwandlung beeinflussen, sich im wesentlichen mit den Erfahrungen der vorgetragenen Arbeit decken. Durch Einwirkung von Flüssigkeiten und Dämpfen kann der Vorgang bei gewissen Präparaten beschleunigt oder verhindert werden. Bei technischem Steatit gelingt es selbst im Autoklaven nicht, die Umwandlung herbeizuführen.

W. Stegmaier, Berlin-Dahlem: „Untersuchungen am technischen Siliciumcarbid.“

Das Siliciumcarbid, das aus den inneren Reaktionszonen des Carbidofens stammt, ist bekanntlich für die Herstellung feuerfester Steine sowie für Schleifscheiben wesentlich besser geeignet als das Material aus den äußeren Ofenpartien, das zu Rissen und ähnlichen Fehlern Anlaß gibt. Dieses minderwertige Material enthält nach den bisherigen Anschauungen folgende Verunreinigungen: Si, SiO<sub>2</sub>, C, Siloxikon, Fe-, Al-, Ti- und Erdalkaliverbindungen (Carbide, Nitride, auch freie Metalle). Besonders das „Siloxikon“ wird für die nachteiligen Eigenschaften verantwortlich gemacht, und zwar deshalb, weil

man beim Zumischen entsprechender Mengen von Si, SiO<sub>2</sub> und C zu einem erstklassigen Material dessen Eigenschaften nicht merklich verschlechtert fand. Eingehende Versuche, einen Körper mit den angeblichen Eigenschaften des „Siloxikons“ zu isolieren, mißlangen. Auch in den angereicherten Fraktionen der spezifisch leichteren Anteile ließen sich röntgenographisch keine neuen Linien finden. Es handelt sich also beim „Siloxikon“ wahrscheinlich nicht um einen einheitlichen chemischen Körper, sondern um ein sehr inniges Gemisch von SiC mit SiO<sub>2</sub>, Si und C mit einer Bruttozusammensetzung von Si<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O—Si<sub>7</sub>C<sub>7</sub>O. Die Schäden, die bei der Verwendung solchen verunreinigten, minderwertigen Materials in feuerfesten Steinen auftreten, können durch die Raumeffekte der SiO<sub>2</sub>-Bildung aus Si, der CO<sub>2</sub>-Bildung aus C erklärt werden sowie schließlich auch durch die Oxydation des SiC selbst, die schon bei 1200° und darunter in Luft einsetzt.

W. Eitel, Berlin-Dahlem: „Über das System CaO—CaF<sub>2</sub>—Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.“

Im System Calciumoxyd—Calciumfluorid—Dicalciumsilicat, dem interessantesten und technisch wichtigsten Teil des Dreistoffsystems CaO—CaF<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub>, wurden die Schmelzgleichgewichte nach der dynamischen Methode verfolgt; es wurden sowohl Abkühlungs- als auch Erhitzungskurven aufgenommen. Die gute Kristallisation der Schmelzen infolge der Mineralisatorwirkung des Fluors verbürgte den Erfolg der Methode, und zwar sowohl im Hinblick auf das Auftreten der thermischen Effekte als auch im Hinblick auf die mikroskopische Untersuchung der Kristallisationsprodukte, die eine eindeutige Identifizierung aller Kristallarten zuließ. Im einzelnen ergab sich im Zustandsdiagramm ein Eutektikum bei 1230° mit CaO, CaF<sub>2</sub> und  $\beta$ -2CaOSiO<sub>2</sub> als Kristallphasen, sowie ein aufsteigender Gabelpunkt bei 1250° für die Umsetzung  $\text{CaO} + 2\text{CaOSiO}_2 \rightleftharpoons 3\text{CaOSiO}_2 + \text{Schmelze}$ , entsprechend der unteren Existenzgrenze von 3CaOSiO<sub>2</sub>. Die obere Grenze des schmalen Feldes der primären Kristallisation von 3CaOSiO<sub>2</sub> liegt bei 1900°. Der Schnitt 3CaOSiO<sub>2</sub>—CaF<sub>2</sub> ist in seiner ganzen Länge inkongruent; die Feldergrenze CaO—3CaOSiO<sub>2</sub> ist ebenfalls inkongruent. Die Ungleichgewichte, welche sich durch Umhüllung von CaO-Relikten bei der Resorption ergeben, sowie die eigenartige Umhüllung der 3CaOSiO<sub>2</sub>-Kristalle durch spätere  $\beta$ -2CaOSiO<sub>2</sub>-Ausscheidungen erklären das mikroskopische Bild der Dünnschliffe aus den stark basischen Schmelzen. — Die mikroskopischen Kennzeichen des 3CaOSiO<sub>2</sub> aus den fluoridhaltigen Schmelzen unterscheiden dies charakteristisch vom Alit des Zementklinkers durch eine pseudo-hexagonale polysynthetische Zwillingslamellierung; durch Aufnahme geringer Mengen 3CaOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in fester Lösung erhält das 3CaOSiO<sub>2</sub> erst alle Kennzeichen des Klinkeralits.

W. Weyl, State College Pa., U.S.A.: „Untersuchungen zur Fluoreszenz von Gläsern“ (vorgetragen von W. Eitel).

Der Grund dafür, daß Fluoreszenz an Gläsern verhältnismäßig selten beobachtet wird, liegt darin, daß die Silicatkomplexe des Glases eine starke Störwirkung auf Ionen und Atome ausüben; man findet deshalb Fluoreszenz i. allg. nur dort, wo durch den Bau des Atoms bzw. Ions ein Schutz vor der äußeren Störung gegeben ist, also z. B. beim Uranylkomplex, bei den seltenen Erden, Mn, V, u. a. Bei den Uranylgäsern zeigt sich eine ausgesprochene Abhängigkeit der Nachleuchtdauer von der Glaszusammensetzung: je viscoser das Glas ist, desto größer ist die Nachleuchtdauer. Es wird über Modellversuche an organischen Gläsern berichtet, wo sich mit zunehmendem Polymerisationsgrad nicht nur die Farbe eines zugegebenen Fluoreszenzindicators nach kürzeren Wellenlängen verschiebt, sondern auch die Nachleuchtdauer vergrößert; bei hoher Kondensation tritt ein sekundenlanges starkes Nachleuchten ein. Von den photolumineszierenden Gläsern mit atomar verteilten Erregungszentren sind insbes. die Silbergläser zu nennen. Die Lumineszenzfarbe des Silbers wird mit steigender Aggregation bis zu kolloiden Dimensionen stetig nach langen Wellenlängen verschoben, eine Erscheinung, die man auch an Adsorbaten von Silber an aktiver Tonerde beobachtet. Analog den Silbergläsern verhalten sich Kupfer-rubinglas, in welchem das atomare, noch nicht färbende Cu luminesziert, sowie CdS-Glas.