

**393. Erich Tiede und Heinz Chomse: Über die Luminescenz der Zähne.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Vorgetragen von Hrn. E. Tiede in d. Sitzung am 12. Februar 1934; eingegangen am 26. Oktober 1934.)

Die besonders durch röntgenographische Untersuchungen gestützte Auffassung über den anorganischen Aufbau der Knochen- und Zahnsubstanz ist allgemein angenommen worden und läßt nur noch wenige Fragen offen. Danach besteht die anorganische Skelettsubstanz aus einem basischen Calciumphosphat der Formel  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  und wird als Hydroxyl-apatit gekennzeichnet<sup>1)</sup>. Besonders hervorzuheben ist, daß, entgegen einer noch vielfach verbreiteten Annahme, Fluor, wenn überhaupt, dann nur in ganz geringen Spuren vorliegt, da auch der Zahnschmelz, dessen röntgen-analytische Untersuchung noch nicht als völlig abgeschlossen anzusehen ist, jedenfalls kein Diagramm von Fluor-apatit ergibt<sup>2)</sup>. Die ausgedehnten sorgfältigen Arbeiten einer ganzen Reihe von Forschern, wie R. Klement, H. Möller, G. Trömel, M. A. Bredig, A. Schleede und Mitarbeitern, sichern damit in unsern Tagen ein Ergebnis, das bereits im Jahre 1894 in einer ausgezeichneten Untersuchung über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne von S. Gabriel<sup>3)</sup> im Tierchemischen Institut der Universität Breslau in wesentlichen Punkten vorgezeichnet war.

Die Klarstellung der chemischen Zusammensetzung der anorganischen Struktur der Zahnsubstanz auch in ihrem krystallinischen Aufbau gab mit Veranlassung, die an sich bekannte Luminescenz der Zähne näher zu untersuchen. In die anorganische Substanz eingelagert, enthält der Zahnschmelz etwa 3–4 %, das Zahnenbein oder Dentin bis zu 30 % organische Bestandteile. Es war die Luminescenzfähigkeit der Zähne in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Krystallstruktur zu untersuchen und zu erklären. Im gefilterten Licht der Analysen-Lampe, also bei der Erregung mit ultravioletten Strahlen zwischen 300–400  $\mu\mu$ , fluorescieren die lebenden und auch die extrahierte Zahne mehr oder weniger lebhaft in bläulich-weißer Farbe, die gesunden anders als die kranken. Nach Erregung mit dem ungefilterten Licht eines zwischen Eisen-Elektroden brennenden Bogens beobachtet man auch Phosphorescenz, Nachleuchten nach Abschalten des erregenden Lichtes, und zwar leuchtet der Schmelz länger nach, als das Dentin. Das Nachleuchten ist nicht sehr hell und dauert nur wenige Sekunden, abhängig von der Intensität der erregenden Strahlung. Der japanische Forscher Sh. Hoshijima<sup>4)</sup> hat in einer genauen physikalischen Untersuchung die nur phosphoroskopisch bei Erregung mit Quecksilberlicht zu beobachtende Phosphorescenz der Zähne beschrieben und die Emissions-

<sup>1)</sup> R. Klement, Ztschr. physiol. Chem. **184**, 132 [1929], **196**, 140 [1931], **229**, 22 [1934]; R. Klement u. G. Trömel, ebenda **213**, 263 [1932]; M. A. Bredig, ebenda **216**, 239 [1933]; H. Möller u. G. Trömel, Naturwiss. **1933**, 346; A. Schleede, W. Schmidt u. H. Kindt, Ztschr. Elektrochem. **38**, 633 [1932]; M. A. Bredig, H. H. Franck u. H. Füldner, ebenda **38**, 158 [1932], **39**, 959 [1933]; F. Körber u. G. Trömel, ebenda **38**, 578 [1932].

<sup>2)</sup> R. Klement, Naturwiss. **1933**, 662.

<sup>3)</sup> S. Gabriel, Ztschr. physiol. Chem. **18**, 257 [1894].

<sup>4)</sup> Scient. Paper Inst. physic. chem. Research, Kyoto, **20**, 109 [1933], **21**, 15. [1933].

wellenlängen vermessen. Nachdem er anfänglich auf die Ähnlichkeit des Phosphoreszenzspektrums der calcinierten Zähne und Knochen mit dem von Gelatine hingewiesen hat, kommt er im Verlauf seiner Arbeit zu dem Ergebnis, daß das Phosphoreszenzspektrum der bei etwa 690° calcinierten Zähne sich additiv aus den entsprechenden Phosphoreszenzspektren der Minerale Apatit und Calcit zusammensetze. Schließlich hat sich in einer anregenden Studie F. Jäger<sup>5)</sup> mit dem Fluoreszenzvermögen der Zähne in Hinblick auf pathologische Fragen, besonders der Wasser-Retention im kindlichen Organismus beim Wachstum der Zähne, befaßt und dabei auch die Apatit-Struktur mit dem Fluoreszenz-Effekt in Beziehung gebracht.

Die an natürlichen Mineralien der Apatit-Reihe zu beobachtenden Lumineszenz-Erscheinungen sind auch in letzter Zeit genauer von A. Köhler und H. Haberlandt<sup>6)</sup> in Wien im Mineralogischen und im Radium-Institut untersucht worden. Es konnte im wesentlichen im Fluoreszenzlicht das Auftreten geringer Mengen von seltenen Erden festgestellt werden, und ferner konnte durch künstliche Bestrahlung etwa mit Radium Fluoreszenzfähigkeit erzeugt werden<sup>7)</sup>.

Bei unsrern Versuchen gingen wir nach den bewährten Lenardschen Methoden der Phosphoreszenz-Chemie vor und versuchten zunächst, in systematischer Weise durch zweckmäßige Einlagerung von Metallspuren in künstlich präparierten Hydroxyl-apatit „Calciumphosphat-Phosphore“ zu erhalten, die bisher, von den natürlich vorkommenden Apatiten<sup>8)</sup> abgesehen, noch nicht bekannt waren. Wir beschränkten uns, unserm Thema folgend, in dieser Arbeit auf den Hydroxyl-apatit, den wir synthetisch nach den Angaben von A. Schleede<sup>9)</sup> herstellten, als Grundmaterial für Phosphore. Unter Beachtung der bekannten Regeln der Phosphoreszenz-Chemie gingen wir von reinstem Tricalciumphosphat aus, lösten es in verd. HCl, filtrierten, falls nötig, von Spuren von SiO<sub>2</sub> ab und fällten mit (NH<sub>4</sub>)OH im Überschuß aus. Der Niederschlag wurde 36 Stdn. auf dem Wasserbade hydrolysiert und dann nach Zugabe der aktivierenden Metallspuren bei etwa 430° in einer Versuchsreihe, in einer weiteren bei 710° geglüht. Unter mannigfacher Variation der Versuchs-Bedingungen nach Konzentration und Zusammensetzung des auf phosphorige Wirkungen zu prüfenden Metallsalzes wurden alle praktisch in Frage kommenden Elemente untersucht. Das Ergebnis war negativ. Lumineszenz-Effekte, die mit denen an natürlichen Zähnen beobachtbaren zu vergleichen gewesen wären, wurden von uns nicht aufgefunden. Auch entsprechende analytische Versuche an Zähnen führten zu keinem Erfolg. Wir beschränkten uns bei unsern Versuchen auf Zähne von Menschen und Rindern und ließen die Knochen außer Betracht. Weder die Zahnsubstanz, noch synthetischer Hydroxyl-apatit können durch geeigneten Zusatz von an sich als phosphorige geeigneten Metallen aktiviert werden. Auch die in den natürlichen Zähnen vorkommenden Metallspuren

<sup>5)</sup> Zahnärztl. Rundschau 1933, 1048.

<sup>6)</sup> Chemie d. Erde, IX (bei Gustav Fischer in Jena). Separatum. Luminescenz-Analyse von Apatit, Pyromorphit und einigen andern Phosphaten.

<sup>7)</sup> Zähne wurden übrigens von den Wiener Forschern nicht bestrahlt. Für die nicht nur in diesem Punkt sachlich unrichtige Inhalts-Angabe meines Vortrages (Chem.-Ztg. 1934, 189) bin ich nicht verantwortlich. E. Tiede.

<sup>8)</sup> K. Przibram u. E. Karamichailova, Wien. Anzeig. 1922, 18.

<sup>9)</sup> s. Fußnote 1.

wirken nicht. Negativ verliefen auch Versuche mit einigen seltenen Erden, die wir in Hydroxyl-apatit einlagerten.

Es lag somit nahe, die organischen Bestandteile der Zähne für sich oder in ihrer Einlagerung in Calciumphosphat mit der Luminescenz in Verbindung zu bringen, wobei die bei den Organo-Borsäure-Phosphoren früher gemachten Erfahrungen richtungweisend sein konnten. In erster Linie konnte als Träger der Luminescenz das Kollagen in Frage kommen. Nach einigen orientierenden Versuchen konnten wir auf synthetischem Wege durch Zugabe verschiedener Eiweißstoffe zu Hydroxyl-apatit Präparate gewinnen, die in ihren Luminescenz-Eigenschaften den natürlichen Zähnen außerordentlich ähnlich sich verhielten. Um an sich deutlichere Effekte zu haben, erhitzten wir die natürlichen Zähne und ebenso unsere Präparate auf etwa  $430^{\circ}$ . Dann waren die Fluorescenz- und Phosphorescenz-Effekte zunächst äußerlich so gut wie identisch nach Intensität und Dauer. Bei dem Erhitzen auf die angegebene Temperatur wurden bei den natürlichen Zähnen die sonst bei Zimmer-Temperatur beobachteten Effekte relativ wenig gesteigert, während die synthetischen Produkte erst von  $380^{\circ}$  an entsprechend gute Aktivierung ergaben. Es ist verständlich, daß die synthetische Nachbildung der natürlich gewachsenen Einlagerungen erst bei erhöhten Temperaturen sich verwirklichen läßt. Es ist aber dabei festzustellen, daß natürlich bereits erhebliche Umwandlungen und Zersetzung der Kollagen-Substanzen bei der Erhitzung der Zähne auftreten müssen, die die synthetisch zugefügten aber auch erleiden. Die gute Luminescenzfähigkeit der Zähne bei gewöhnlicher Temperatur dürfte auf entsprechend festeren Einbau unter natürlichen, über lange Zeit hin wirkenden Bedingungen zurückzuführen sein. Zwischen  $300$ – $450^{\circ}$  geben die natürlichen Zähne und ebenso der hydrolytisch gewonnene Hydroxyl-apatit Wasser ab, das wir mit S. Gabriel als Krystallwasser kennzeichnen können. Es kann, ohne daß das Gitter zusammenbrechen muß, abgegeben werden, und die Raum-Beanspruchungen der Einlagerungen werden von dieser Wasser-Abgabe, die nicht ohne weiteres röntgen-optisch erfaßt werden kann, mitreguliert werden.

Die besten Effekte erhielten wir bei der Einlagerung von Glykokoll, Tyrosin, Hippursäure, Leucin, natürlich auch mit Gelatine, ebenso mit der aus Zähnen isolierten Kollagen-Substanz. Die Einlagerung selbst wurde in verschiedenen Ausgangs-Konzentrationen in der Weise vorgenommen, daß wir bei der Hydrolyse nicht mit reinem Wasser, sondern mit Lösungen der organischen Substanzen auswaschen, da sonst keine Effekte infolge zu geringer, im Phosphat eingelagerter Menge aufraten. Als gut wirksam ergeben sich Lösungen, die 0.1% organische Substanz enthielten. Die Farbe des Luminescenz-Leuchtens war weniger von der Natur der eingelagerten Stoffe, als von den Temperatur- und sonstigen Präparations-Bedingungen abhängig. Der bei der Fällung des Phosphats zugegebene Eiweißstoff ist noch nicht fest genug eingelagert, um nicht ausgewaschen werden zu können. In den auf  $430^{\circ}$  erhitzten Präparaten aber ist der Stoff durch Auswaschen nicht ohne weiteres zu entfernen, wie aus der Luminescenz-Analyse hervorgeht.

Beim Erhitzen des natürlichen Zahnes tritt besonders beim Dentin eine Verbesserung der Phosphorescenz auf; vom Schmelz wird die organische Substanz offenbar fester gehalten, da eine Dunkelfärbung durch Kohle-Abscheidung bei starkem Erhitzen beim Dentin leichter verschwindet als

beim Schmelz. Bei stärkerem Erhitzen und Glühen werden bei den Zähnen und ebenso bei den synthetischen Präparaten alle Luminescenz-Effekte vernichtet.

Bei der von Gabriel angegebenen Methode, durch Behandlung des Zahnes mit alkalischer Glycerin-Lösung die organische Substanz ohne Beeinträchtigung der anorganischen Struktur zu entfernen, bleiben offenbar doch Reste organischer Materie erhalten, da die Luminescenz-Analyse der später erhitzen anorganischen Restkörper noch Effekte zeigte. Wir konnten dagegen durch Einwirkung von 30-proz. Wasserstoffperoxyd und Ammoniak die organischen Stoffe aus natürlichen Zähnen völlig entfernen, ohne den Krystallbau des Hydroxyl-apatits dabei zu zerstören, wie die Röntgen-Analyse zeigte<sup>10)</sup>.

Durch Behandeln eines Zahnes mit kalter 8-proz. Salzsäure gelingt es, aus dem fein gepulverten Material die anorganische Substanz fortzulösen und das Kollagen zu isolieren. Dasselbe fluoresciert und phosphoresciert auch, wenn es getrocknet ist. Durch die Einlagerung in das Gitter des Calcium-phosphates werden in von den Borsäure-Phosphoren her bekannter Weise die physikalischen Bedingungen für die lebhafteren Luminescenz-Effekte geschaffen, die durch Erhitzen dann noch verbessert werden können.

Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß die Fettstoffe im Zahn sicher nicht entscheidend bei der Luminescenzfähigkeit in Frage kommen. Wir extrahierten gepulverte Zahnsubstanz mit Petroläther erschöpfend, ohne daß dadurch die Luminescenzfähigkeit vermindert werden konnte. Aus dem Petroläther konnte eine ölige Substanz isoliert werden. Auch bei synthetischen Versuchen mit verschiedenen Fettstoffen konnte keine Luminescenzfähigkeit erzielt werden.

Es beschäftigte uns auch die Frage, inwieweit pathologische Vorgänge am Zahn in der Luminescenzfähigkeit zum Ausdruck kommen, eine Frage, die bereits von F. Jäger<sup>11)</sup> näher behandelt ist. Wir möchten hier nur bemerken, daß kranke Zähne, ebenso mangelhaft entwickelte, im allgemeinen schwächere Luminescenz zeigen<sup>12)</sup>.

Wesentlicher erscheint uns die Feststellung, daß einige von uns untersuchte Phosphorite, für deren Entstehung animalische Lebewesen mit in Frage kommen, ein den Zähnen und synthetischen Hydroxyl-apatiten mit Eiweiß-Einlagerungen fast identisches Verhalten in den Fluorescenz- und Phosphorescenz-Eigenschaften zeigten. Auch hier konnte durch Erhitzen auf 430° die Luminescenz wesentlich verstärkt und bei stärkerem Glühen völlig vernichtet werden. Diese Ergebnisse haben vielleicht für die genetisch noch wenig geklärten Verhältnisse<sup>13)</sup> bei diesen Mineralien und ihren Fundstätten einiges Interesse. Einige tastende Versuche, Amino-säuren in den Phosphoriten auf chemischem Wege nachzuweisen, fielen negativ aus. Alle unsere

<sup>10)</sup> Hrn. Prof. Dr. H. H. Franck und besonders auch Hrn. Dr. M. A. Bredig, der im Zentrallaboratorium der Bayr. Stickstoffwerke eine Reihe von röntgen-optischen Untersuchungen an unsern Präparaten auf unsere Bitte freundlichst ausführte, sind wir zu bestem Dank verpflichtet.

<sup>11)</sup> l. c. Fußnote 5.

<sup>12)</sup> Die praktische Zahnärztin, Fr. Ilse Katschinsky, die uns bei einem Teil unserer Versuche unterstützte, wird später an anderer Stelle auch über die für den künstlichen Zahnersatz etwa aus unsern Versuchen sich ergebenden Anregungen Weiteres veröffentlichen.

<sup>13)</sup> vergl. Doelters Handbuch d. Mineralchemie, 1918, Bd. III, 1, S. 353

Befunde konnten durch die Röntgen-Struktur-Aufnahmen nach Debye-Scherrer gestützt werden, der Phosphorit zeigte ein carbonat-haltiges Gitter eines Misch-apatis.

Bei der physikalischen Untersuchung beschränkten wir uns auf die qualitative Festlegung der Lage der Emissionen bei den natürlichen, auf  $430^{\circ}$  erhitzten Zähnen und bei den ebenso behandelten synthetischen Präparaten. In Übereinstimmung mit den erwähnten Versuchen von Hoshijima liegt das Phosphoreszenzspektrum zwischen  $700-400 \mu\mu$  mit einem Maximum zwischen  $560-460 \mu\mu$ . Wir bestimmten ferner die Lage der Erregungsverteilung und fanden, daß in ähnlicher Art, wie bei den Borsäure-Phosphoren mehrere mehr oder weniger verwaschene Banden bei etwa 230, 250 und  $270 \mu\mu$  auftreten, beim Schmelz und Dentin nur wenig verschieden, alles in guter Übereinstimmung mit der sehr kurzweligen Erregung im ungefilterten Eisenbogen.

Wir danken Fr. Dr. Frieda Goldschmidt für ausgezeichnete Hilfe bei einem Teil unserer Versuche und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Bereitstellung materieller Mittel.

### 394. Erich Tiede und Heinz Chomse: Über den Kupfer-Gehalt der Zähne.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Zum Teil vorgetragen von Hrn. E. Tiede in der Sitzung am 12. Februar 1934; eingegangen am 26. Oktober 1934.)

In einer interessanten und analytisch sehr sorgfältigen Untersuchung über die Mineralstoffe der Knochen und Zähne aus dem Tierchemischen Institut der Universität Breslau hat S. Gabriel<sup>1)</sup> im Jahre 1894 anhangsweise berichtet, daß er bei seinen Analysen der Zähne und Knochen stets folgendes beobachtet habe, ohne eine Erklärung finden zu können:

„Erhitzt man nämlich Knochenasche einige Zeit (15 Min.) zur Weißglut, so erscheint sie nach dem Erkalten nicht, wie man nach ihrer Zusammensetzung erwarten sollte, rein weiß, sondern rötlich. Die Farbe ist meist licht rosa, zuweilen auch lachs-farben oder mehr amethyst-artig und erinnert an die Nuancen der Kobaltsalze. Sie zeigt sich nur an der Oberfläche der Substanz und da, wo letztere dem Boden des Tiegels anhaftet, also der größten Hitze ausgesetzt ist. Einen ganz auffälligen Grad von Intensität erreicht die Rotfärbung beim Zahnschmelz. Höchst merkwürdig ist, daß sich von der gleichmäßig blaß rosa gefärbten Oberfläche häufig tief dunkelrote Punkte abheben, welche den Eindruck erwecken, als ob die die Färbung bedingende Substanz in scharfer lokaler Begrenzung vorhanden sei. Der aus der Lösung der Knochenasche mit Ammoniumoxalat gefällte Kalk ist rein weiß, verwandelt man ihn aber in Calciumphosphat, so nimmt derselbe beim Glühen wieder Rotfärbung an.“

Gabriel diskutiert dann die Möglichkeit, daß Cer- oder Mangansalze in geringen Mengen in den natürlichen Zähnen und Knochen vorhanden und Ursache der beschriebenen Rotfärbungen sein könnten. Er führt auch entsprechende analytische und synthetische Versuche aus. Es gelingt ihm

<sup>1)</sup> S. Gabriel, Ztschr. physiol. Chem. 18, 299—300 [1894].