

<b>Zeitschrift:</b>	Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen = Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie
<b>Band:</b>	34 (1954)
<b>Heft:</b>	2
<b>Artikel:</b>	Untersuchungsmethoden zur Analyse von Mineral-Feinstaub sowie mineralogische Beiträge zur Abklärung der Pathogenese der Staublungenerkrankungen
<b>Autor:</b>	Willy, Walter
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-27143">https://doi.org/10.5169/seals-27143</a>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 27.01.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

# **Untersuchungsmethoden zur Analyse von Mineral-Feinstaub sowie mineralogische Beiträge zur Abklärung der Pathogenese der Staublungenerkrankungen**

Von *Walter Willy*, Zürich

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>Vorwort</b> . . . . .	411
<b>Einleitung und Problemstellung</b> . . . . .	412
<b>A. Methodik der qualitativen und quantitativen Analyse feinkörniger Mineralgemische</b> . . . . .	413
I. Allgemeines . . . . .	413
II. Gewinnung des Staubes . . . . .	413
1. Die gefährlichen Korngrößen . . . . .	413
2. Probenahme von Betriebsstaub . . . . .	415
3. Darstellung von Lungenstaub . . . . .	417
III. Korngrößenbestimmung . . . . .	421
1. Schlämmanalyse . . . . .	421
2. Optische Messung . . . . .	422
3. Elektronenmikroskopische Untersuchung . . . . .	423
4. Röntgenographische Bestimmung . . . . .	424
IV. Qualitative und quantitative Staubuntersuchung . . . . .	424
1. Optische Untersuchungen . . . . .	428
2. Chemische Verfahren . . . . .	432
3. Röntgenographische Methoden . . . . .	442
4. Elektronenmikroskopische und -diffraktographische Bestimmungen . . . . .	447
5. Möglichkeiten der Differentialthermoanalyse . . . . .	450
<b>B. Beiträge zur Abklärung der pathogenen Wirkung von Mineralien</b> . . . . .	451
I. Allgemeines . . . . .	451

## Mineralogische Beiträge zur Abklärung der Staublungenerkrankungen 411

II. Theorien über die Pathogenese . . . . .	452
III. Untersuchungsmethoden . . . . .	453
IV. Reaktionen und Eigenschaften feinkörniger Mineralien . . . . .	456
1. Löslichkeit . . . . .	456
2. Der Oberflächenzustand feingemahlener Quarzteilchen . . . . .	465
a) Chemische Untersuchungen . . . . .	465
b) Elektronendiffraktographische Untersuchungen . . . . .	467
c) Röntgenographische und differentialthermische Untersuchungen .	473
d) Besprechung . . . . .	474
3. Adsorptionsversuche . . . . .	475
V. Mineraleigenschaften und Gewebsreaktion . . . . .	476
1. Bedeutung des Chemismus . . . . .	477
2. Physikalische und physikalisch-chemische Faktoren . . . . .	478
a) Mechanisch wirksame Eigenschaften . . . . .	478
b) Piezoelektrizität . . . . .	481
c) Kristallstruktur . . . . .	481
Zusammenfassung . . . . .	485
Literaturverzeichnis . . . . .	486

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. P. NIGGLI unternommen und nach seinem 1953 erfolgten Tod unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. F. DE QUERVAIN zu Ende geführt. Für manchen Rat und für die freundliche Förderung meiner Arbeit danke ich ihm herzlich. Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. F. LAVES für die bereitwillige Übernahme des Referates. Die Versuche wurden zur Hauptsache im Mineralogisch-petrographischen Institut der ETH in Zürich, ferner im Gaslaboratorium der Eidg. Materialprüfungsanstalt, im elektronenmikroskopischen Laboratorium des Institutes für allgemeine Botanik der ETH, in der Versuchsstation der Schweizer Brauereien und im Kantonsspital Zürich durchgeführt. Den betreffenden Abteilungsleitern danke ich auch an dieser Stelle bestens für ihr grosszügiges Entgegenkommen und ihre Unterstützung. Die Arbeit wurde aber vor allem gefördert durch die enge und schöne Zusammenarbeit mit Herrn P.-D. Dr. J. R. RÜTTNER im Histopathologischen Institut des Kantonsspitals Zürich.

Der Zürcher Arbeitsgemeinschaft zur Erforschung und Bekämpfung der Silikose in der Schweiz verdanke ich eine weitgehende Unterstützung bei meiner Arbeit.

Von Herzen danke ich auch meinen Eltern, die auf vieles verzichtet haben, um mir ein schönes Studium zu ermöglichen. Ihnen sei die Arbeit gewidmet.

### **Einleitung und Problemstellung**

Bei der Arbeit in stark staubhaltiger Atmosphäre können schwerwiegende Lungenveränderungen entstehen, die unter der Bezeichnung Pneumokoniosen zusammengefasst und als Silikosen dann bezeichnet werden, wenn die Schädigung durch Quarz verursacht worden ist. Der mit der Untersuchung der Staublungenerkrankungen beschäftigte Mediziner sieht sich, insbesondere bei der Abklärung der Pathogenese, deren Kenntnis erst Prophylaxe und Therapie ermöglicht, besonderen Schwierigkeiten gegenüber. Nachweis und Bestimmung der in die Lungen eingedrungenen Staubteilchen erfordern die Zusammenarbeit mit dem Mineralogen, dem Chemiker, die Messung der Staubverhältnisse an der Arbeitsstelle die Beziehung des Staubtechnikers, und bei der genaueren Erforschung der denkbaren Reaktionen zwischen Fremdkörper und Organismus wird die Mitarbeit weiterer Fachleute notwendig.

Bei der „Zürcher Arbeitsgemeinschaft zur Erforschung und Bekämpfung der Silikose in der Schweiz“, in deren Rahmen die vorliegende Arbeit unternommen wurde, waren dem Mineralogen zwei, weite Problemgruppen umfassende Aufgaben gestellt:

1. sollte die Methodik festgelegt werden, welche bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung der für die silikotische Erkrankung wichtigen feinkörnigen Mineralgemische anzuwenden war. Vor allem sollten die zahlreichen in der Silikoseliteratur zerstreuten Angaben zur Staubanalyse zusammengestellt und durch vergleichende Versuche auf ihre Anwendbarkeit geprüft werden. Weiter war die Gültigkeit der üblichen Methoden zur Mineralbestimmung im Feinstaubbereich zu untersuchen. Die detaillierte Ausarbeitung der einzelnen Analysenvorschriften aber muss das Ziel besonderer Arbeiten bleiben.
2. waren die für die Auslösung der schädlichen Wirkung in Frage kommenden Mineraleigenschaften festzustellen und möglichst genau zu charakterisieren.

Es wurde weiter versucht, durch Auswertung der tierexperimentellen Ergebnisse nach mineralogischen Gesichtspunkten zu einer Arbeitshypothese zu gelangen, die Art und Ziel neu anzusetzender Versuche bestimmten sollte.

## **A. Methodik der qualitativen und quantitativen Analyse feinkörniger Mineralgemische**

### **I. ALLGEMEINES**

Bei den Arbeiten im Zusammenhang mit dem Staublungenproblem gelangen Staubproben aus Industrie- oder Bergbaubetrieben sowie die aus Sektionslungen extrahierten anorganischen Bestandteile zur Untersuchung. In beiden Fällen ist zunächst derjenige Stoff nachzuweisen, den die herrschende Theorie und damit auch die Gesetzgebung als schädlich anerkennen; ferner sollten, da die Frage der Schädigung durch weitere Mineralien noch keineswegs geklärt ist, möglichst alle vorhandenen Komponenten nach chemischer und mineralischer Zusammensetzung qualitativ und wenn möglich quantitativ bestimmt werden.

Quarz, wegen seines verbreiteten Vorkommens in den Gesteinen eine auch in den meisten Stauben nachweisbare Komponente, wird allgemein als pathogen betrachtet; darüber hinaus aber wird er in den gesetzlichen Vorschriften oft als das allein schädliche Mineral bezeichnet und eine Staubbekämpfung dann gefordert, wenn er in einer gewissen Minimalkonzentration im bearbeiteten Material vorhanden ist (Bundesverordnung 1948). Ist sein qualitativer Nachweis in der Lunge oft massgebend für die Entscheidung über Entschädigungsansprüche, so erlaubt seine quantitative Bestimmung Grenzwerte für schädliche Konzentrationen zu finden (z. B. Threshold limits 1951) und damit sowohl einen Beitrag zur Abklärung der Wirkungsweise wie auch Grundlagen für die technische Staubbekämpfung zu liefern. In der Silikoseliteratur nehmen aus diesem Grunde die Angaben über Quarzbestimmungsmethoden einen grossen Raum ein. Sind diese so verfeinert, dass auch geringe Konzentrationen in Gemischen nachgewiesen werden können, so wird es möglich, eventuelle silikoseartige Lungenveränderungen durch quarzfreie Staube eindeutig zu erkennen. Die Analysenmethoden, die im ersten Teil dieser Arbeit besprochen werden, sind deshalb zu einem grossen Teil besonders auf den Nachweis von Quarz ausgerichtet.

### **II. GEWINNUNG DES STAUBES**

#### **1. Die gefährlichen Korngrössen**

Zur Entwicklung wirkungsvoller Staubgewinnungsmethoden, die möglichst den gesamten gefährlichen Staubanteil zu erfassen gestatten,

wie auch zur Ausarbeitung der geeigneten qualitativen und quantitativen Untersuchungsverfahren, sollten die Grenzen des schädlichen Korngrößenbereiches bekannt sein. Dies ist ebenfalls Bedingung für die zur Vorbeugung und Bekämpfung zu ergreifenden technischen Massnahmen.

Da vorerst der gesamte in der Lunge abgelagerte Staub als pathogen betrachtet werden muss, geben Kornverteilungsanalysen von Staub aus Silikotikerlungen erste Anhaltspunkte.

Der durch GESSNER (1949) schlämmanalytisch bestimmte grösste Kornanteil von Lungenstaub liegt bei Durchmessern von ca.  $1\text{ }\mu$ . Der Anteil an feinerem Korn beträgt 30—40%, während unter  $0,5\text{ }\mu$  noch ca. 5—20% zu finden sind. Von Teilchen  $>5\text{ }\mu$  dagegen sind nur wenige Gewichtsprozente vorhanden und solche  $>20\text{ }\mu$  werden selten angetroffen. Bei Staublungen aus Kohlenminen war mit Hilfe mikroskopischer Auszählmethoden eine häufigste Korngrösse von  $0,4\text{ }\mu \varnothing$  feststellbar (CARTWRIGHT 1951). Elektronenmikroskopisch konnten schliesslich POLICARD und Mitarbeiter (1952) zahlreiche Mineralteilchen  $<0,1\text{ }\mu$  bis hinunter auf 200 Å im dissoziierten Lungengewebe nachweisen.

Als nächstes ist die Frage abzuklären, ob der gesamte Anteil  $<10$  bis  $20\text{ }\mu$  eines Staubes in der Lunge abgelagert wird. Berechnungen und Versuche über Staubinhalation und -retention können darüber Aufschluss erteilen (z. B. LANDAHL 1948, 1951, 1952; KLOSTERKÖTTER 1952). Die durch FINDEISEN (1935) errechneten Maxima der Ablagerung in den Alveolen bei  $3\text{ }\mu$  und unter  $0,1\text{ }\mu$  gelten nur für die von ihm angenommenen Bedingungen, also für Nebeltröpfchen und für ein Atemvolumen von 12 l/min. EISENBUD (1952) erhielt aus der Auswertung der in der Literatur beschriebenen Inhalations- und Retentionsversuche folgende Ergebnisse: Bei Mundatmung findet sich ein Minimum der Retention bei ca.  $0,5\text{ }\mu$ , für feineres und gröberes Korn steigt sie wieder an; bei Nasenatmung liegt ein Maximum der Retention bei  $1—3\text{ }\mu$ , ein zweites unter  $0,1\text{ }\mu$ , bedingt durch die in der wenig bewegten Alveolenluft wirksam werdende Brownsche Bewegung. Dass die Retention aber auch stoffabhängig ist, geht daraus hervor, dass für Bleirauch eine solche von 15%, für Zinkoxydrauch dagegen von 30—60% angegeben wird (HATCH 1947).

Die Berechnung des Abscheidungsgrades aus den Kornverteilungsanalysen von Lungen- und von Betriebsstaub (Maximum bei  $5—10\text{ }\mu$ ; 20—60%  $>10\text{ }\mu$ ) durch GESSNER (1949) ergab ein wahrscheinliches gewichtsmässiges Maximum der Ablagerung bei ca.  $0,5\text{ }\mu$ . Von einem typischen Industriestaub werden nach BROWN (1931) durch die oberen Luftwege und die Lungen ca. 50% zurückgehalten. Versuche durch WILSON (1948) mit Hilfe radioaktiver Isotope ergaben, dass aus einem

Staub mit Korngrössen zwischen 0,2 und 2,6  $\mu$  Teilchen unter 1  $\mu$  besonders weitgehend in den Alveolen zurückgehalten werden (BUCKUP 1950). VAN WIJK und PATTERSON (1940) wiesen schliesslich darauf hin, dass eine Retentionsabnahme von 100% der Teilchen  $> 5 \mu$  auf 20—25% bei Mineralstaub  $< 0,2 \mu$  festzustellen sei. Daraus wurde geschlossen, dass die Zunahme der Gefährlichkeit mit abnehmender Korngrösse, die viele Tierexperimente gezeigt hatten, kompensiert würden durch die Abnahme der Retention, so dass Teilchen  $< 1 \mu$  von geringem hygienischem Interesse seien, gegenüber solchen mit Durchmessern von 1—2  $\mu$ .

Die Tiersversuche mit fraktioniertem Quarz, die allein es ermöglichen, die obere und untere Grenze der noch schädlichen Teilchengrösse festzustellen, haben bis jetzt eindeutig nur gezeigt, dass es möglich ist, mit Staub zwischen 0,3 und ca. 5  $\mu$  Korngrösse typische Gewebsveränderungen experimentell zu erzeugen. Die Frage, ob auch grössere oder kleinere Partikel silikoseerzeugend sind, hängt eng mit dem Problem des Schädigungsmechanismus zusammen, und es wird deshalb im zweiten Teil dieser Arbeit nochmals darauf einzugehen sein.

Den angeführten Untersuchungen und Überlegungen ist vorläufig zu entnehmen, dass es zweckentsprechend ist, bei der Probenahme von Staub Teilchengrössen bis hinunter auf 0,1—0,3  $\mu$  zu berücksichtigen, so dass dazu relativ einfache Hilfsmittel verwendet werden können. Technische Staubbekämpfungsmassnahmen, die Feinstaub bis ca. 0,5  $\mu$  noch vollständig erfassen, entfernen damit den grössten Teil des gefährlichen Staubes. Es ist ferner ersichtlich, dass für die Untersuchung von Betriebsstaub Teilchengrössen bis zu 100  $\mu \varnothing$  zur Verfügung stehen, während die Methoden zur Gewinnung und zur Untersuchung von Lungenstaub auf Teilchen  $< 5 \mu$  ausgerichtet werden müssen.

## 2. Probenahme von Betriebsstaub

Die Untersuchung von Betrieben auf Staubgehalt der Luft erfolgt zur Abklärung einer eventuellen Silikosegefährdung der Belegschaft oder zur nachträglichen Abklärung der Staubzustände, die zu einem Silikosefall geführt haben. Dabei ist die Möglichkeit gegeben, den anfallenden, unveränderten Staub zu untersuchen und das Ergebnis dem der Lungenstaubanalyse gegenüberzustellen und dadurch die Frage einer möglichen selektiven Speicherung einzelner Bestandteile oder einer Veränderung von Staubkomponenten in der Lunge abzuklären (GLAUSER 1950). Die Untersuchung umfasst Staubkonzentration, Kornverteilung und chemische wie

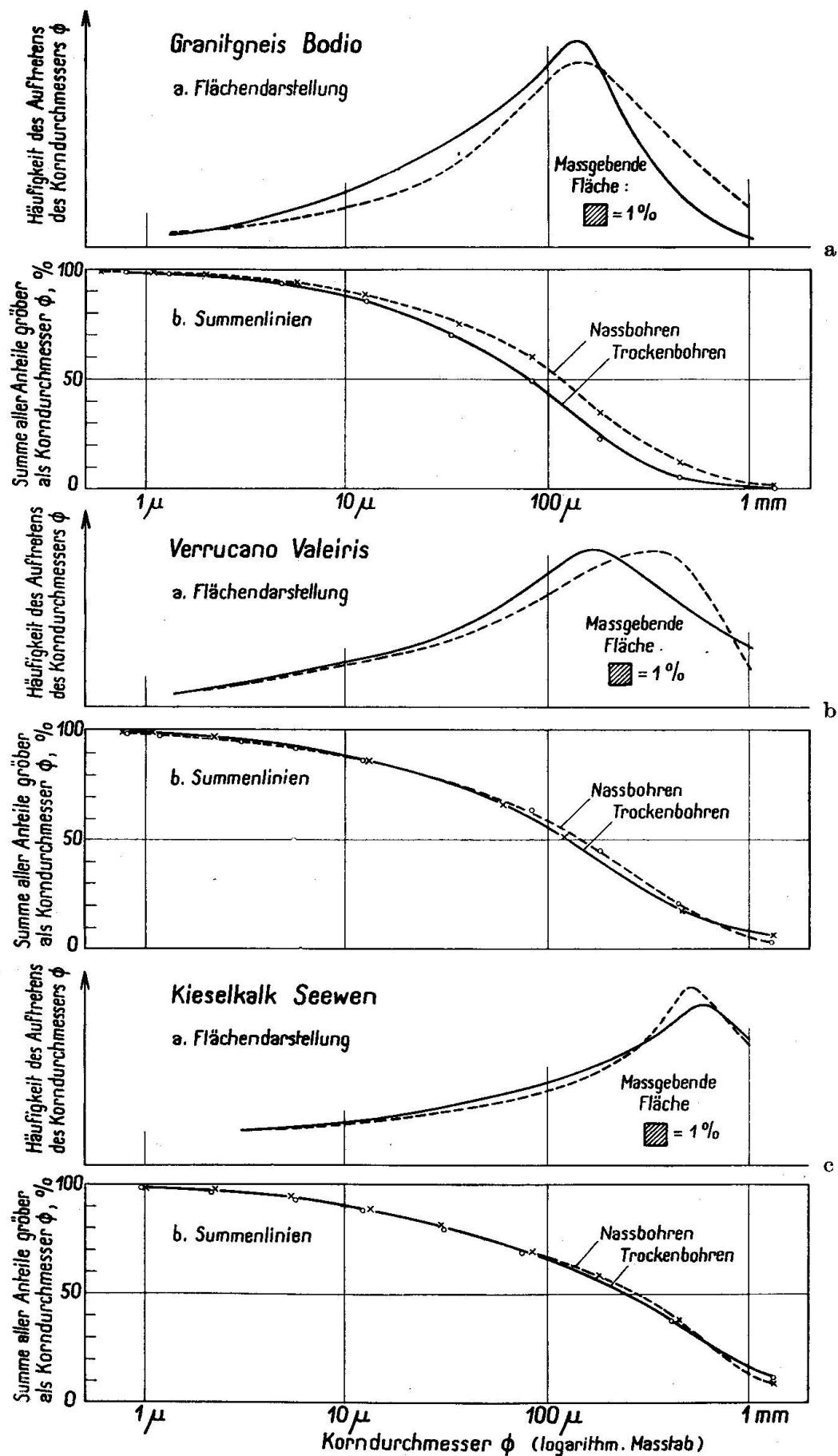


Fig. 1. Vergleich der Kornverteilung von Bohrschlamm (Nassbohren) und Bohrmehl (Trockenbohren) gewonnen bei Bohrversuchen an Granitgneis, Verrucano und Kieselkalk.

mineralogische Zusammensetzung. Bohrmehl- und Bohrschlammanalysen ergänzen die Staubuntersuchung.

Die Probenahme liefert durch Abscheiden der Festbestandteile aus einem Luftvolumen von einigen  $m^3$  einen Mittelwert für den räumlich und zeitlich schwankenden Staubzustand der Betriebsatmosphäre (GESSNER 1947<sub>1</sub>). Es soll genügend Staub gesammelt werden, um eine Analyse mit den im folgenden besprochenen Methoden zu ermöglichen, mindestens 50—100 mg. Die zur Verfügung stehende Sammeltechnik hat GESSNER (1947<sub>1</sub>) zusammengestellt und die Wirksamkeit der Methoden kritisch besprochen. Filter und Impinger liefern für unsere Zwecke in relativ kurzer Zeit die benötigte Menge, wobei sowohl Filter als Impingerflüssigkeit dem Staub angepasst werden können, um auch feinste sowie schwer mit Wasser benetzbare Teilchen zurückhalten zu können. In der Nähe der Arbeitsstellen abgelagerter Staub wird ebenfalls gesammelt, desgleichen der beim Nassbohren aus den Bohrlöchern austretende Bohrschlamm. Der daraus schlämmanalytisch ermittelte Feinstaubgehalt liefert Hinweise auf die mögliche Gefährlichkeit von Staubdepots beim Aufwirbeln (GESSNER 1950<sub>1</sub>).

Als Beispiel sei ein Teilergebnis von gemeinsam mit H. BÜHLER durchgeführten Bohrversuchen, die Kornverteilung der dabei gesammelten Bohrschlammproben, dargestellt. Der beim Nassbohren aus dem Bohrloch austretende Bohrschlamm wurde in einer grossen Blechwanne aufgefangen, die dem in geringer Höhe aufgebockten Gesteinsblock unterschoben war. Das Spülwasser wurde verdampft und die Proben verarbeitet. In Fig. 1 a, b, c sind die Ergebnisse der sieb- und schlämmanalytischen Untersuchung von Granit-, Verruccano- und Kieselkalkstaub graphisch dargestellt. Es geht daraus hervor, dass mit der Abnahme der Verbandsfestigkeit der Gesteine das Maximum der Kornverteilung gegen grössere Durchmesser hin verschoben wird, der erzeugte Staub also an Gefährlichkeit verliert.

### 3. Darstellung von Lungenstaub

Zur Untersuchung und Bestimmung des Lungenstaubes ist seine Trennung vom organischen Material erforderlich, da selbst in Gewebeschnitten von 20  $\mu$  Dicke die Anwesenheit mineralischer Bestandteile nur schwer feststellbar ist. Die schonende Darstellung des Mineralinhaltes ist also hier die Hauptaufgabe. Alle bisher zur Trennung des organischen vom anorganischen Material ausgearbeiteten Methoden führen aber entweder zu einem gewissen Substanzverlust oder zu Veränderungen durch

Reaktionen, z. B. zwischen exogenen und endogenen Aschesubstanzen, während des Aufschlussvorganges, so dass eine quantitative Bestimmung im voraus mit schwer kontrollierbaren Fehlern behaftet ist. Die Lungenstaubanalyse muss sich auch aus diesem Grunde auf qualitative oder halb-quantitative Angaben beschränken.

Die Aufschlussmethode ist nach dem Ziel der Analyse zu richten; so ist z. B. bei Verwendung der Probe zur Bestimmung der Kornverteilung zu vermeiden, dass die Teilchen beim Aufschluss zusammensintern oder dass Reaktionen eintreten, während bei der alleinigen Prüfung auf Quarzgehalt auch aggressive Methoden angewendet werden können, wenn ihr Einfluss auf Quarz vorher, unter Berücksichtigung der Korngrösse, am reinen Mineral geprüft worden ist.

Das zur Untersuchung gelangende Organ wird am besten zuerst mechanisch zerkleinert und dann bei  $100^{\circ}$  oder besser im Vakuumofen bei tieferer Temperatur getrocknet. Für die meisten Methoden ist es gleichgültig, ob frisches oder fixiertes Material untersucht werden muss.

Beim schnellsten und einfachsten Aufschlussverfahren wird das organische Material durch Glühen entfernt. Dabei ist ein Sintern, das zu Kornvergröberung führt, oft nicht vermeidbar. Körpereigene Salze vermögen neue Verbindungen, wie z. B. Metaphosphate, zu bilden, die sich nachträglich in Säuren nicht lösen lassen (PFEFFERKORN 1951). Durch Flussmittel, wie Alkalikarbonate und -bikarbonate, Phosphate und Chloride, kann nach Untersuchungen von BAILEY (1947) feinkörniger Quarz bei der relativ niedrigen Temperatur von  $450^{\circ}$  teilweise in Glas umgewandelt werden, was sich als Fehlerquelle bei quantitativen röntgenographischen Bestimmungen bemerkbar macht. Die Alkalien können dabei aus dem Gewebe selbst stammen oder durch die Fixierung darin angereichert sein. Nach 30 Minuten Glühen bei  $1150-1200^{\circ}$  vermag z. B. ein Flussmittel schon 20% eines Kieselsäuregels in Cristobalit umzuwandeln. Bei der gleichen Temperatur während gleicher Zeit zusammen mit 10% NaCl gegläuhte Diatomeenerde weist nach röntgenographischer Bestimmung 2% Quarz und 21% Cristobalit auf. Unter denselben Bedingungen erhitzte Mischungen von 50% Quarz und 50% Orthoklas mit Korngrössen  $< 1 \mu$  enthalten noch 30% Quarz, 40% Orthoklas und 30% amorphe Substanz. Bei eigenen Versuchen wurde zunächst eine Mischung von Quarz und Feldspat mit einer Korngrösse von  $0,3-1 \mu$  eine Stunde auf  $1100^{\circ}$  erhitzt und die Röntgenaufnahme dieses Pulvers mit derjenigen der unbehandelten Probe verglichen. Die Diagramme stimmten überein und von Auge konnte keine Intensitätsverminderung festgestellt werden. Quarz von  $0,3-1 \mu \varnothing$  wurde zusammen mit 10%

NaCl ebenfalls bei 1100° geblüht. Nach 30 Minuten ist er vollständig in Cristobalit umgewandelt. Da Graphit bei einer Temperatur von 700° an der Luft verbrennt, wird die bei der Untersuchung von Graphitlungen zuweilen durchgeführte Veraschung bei ca. 750° vorgenommen und es war deshalb zu prüfen, ob die Linienintensität von Quarz beeinflusst wird, wenn wiederum 10% Alkalien im Gemisch vorhanden sind. Nach einstündigem Glühen war gegenüber einer gleichzeitig aufgenommenen normalen Quarzprobe von Auge eine leichte Abnahme der Intensität der Quarzlinien erkennbar. Alle NaCl-Linien sind dabei verschwunden (Schmelzpunkt von NaCl 800°). Eine ähnliche Intensitätsverminderung konnte nach 2 Std. Erhitzen auf 500° einer gleichen Quarz-NaCl-Mischung festgestellt werden; nur noch einzelne der stärksten NaCl-Linien sind im Diagramm erkennbar. Für quantitative Quarzbestimmungen ist demzufolge ein Aufschluss mit der Glühmethode zu vermeiden. Bei geringen Mengen von Quarz neben einem relativ grossen Alkaligehalt kann auch der qualitative röntgenographische Nachweis erschwert oder verunmöglicht sein.

Es muss ferner berücksichtigt werden, dass die Temperaturerhöhung bei gewissen Mineralien zu Modifikationsänderungen führt. Da aber im Moment der Umwandlung eine besonders hohe Reaktionsfähigkeit besteht (HEDVALL 1952), wird das Eingehen neuer Verbindungen begünstigt. Ebenso muss auch daran gedacht werden, dass an einer Reaktion nicht beteiligte Substanzen die Bildung neuer Verbindungen katalytisch ermöglichen können. Auch relativ niedrige Temperaturen vermögen so irreversible Veränderungen gewisser Mineralien zu bewirken. So liefern beispielsweise Serizit und Kaolin nach Glühen bei 500° ein anderes Röntgenogramm als die unbehandelten Substanzen.

In den Lungen vorhandene Kohle oder Graphit werden natürlich ebenfalls dem Nachweis entzogen, so dass die Glühmethode nicht angewendet wird, wenn, z. B. bei der Verarbeitung von Kohlenarbeiterlungen, der Kohlenstoffgehalt berücksichtigt werden soll.

Aus diesen Gründen ist man dazu übergegangen, das Gewebe durch Säurebehandlung zu zerstören unter Verwendung von  $\text{HNO}_3$  (JONES 1933) oder von  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  bei 170° unter nachfolgender Zugabe von Perchlorsäure (KAHANE 1935). Oft erweist sich aber ein zusätzliches Glühen bei ca. 600° als notwendig. Das organische Material wird mit diesen Methoden vollständig entfernt, doch führt die intensive chemische und thermische Behandlung ebenfalls zu Substanzverlusten (ROBERTSON 1937) und -veränderungen.

Der fermentative Abbau, von HICKS (1937) als schonende Methode

empfohlen, wurde u. a. von HELLMERS (1939) zum Aufschluss der Lungenteile verwendet. Dieser behandelte die Proben zunächst mit Pepsin in saurer, den Rückstand mit Pankreatin in alkoholischer Lösung. Da der fermentative Abbau immer in schwach saurem oder alkalischem Milieu stattfindet, ist auch hier eine gewisse Lösung der Mineralien zu erwarten. Diesem Umstand könnte durch eine Prüfung an Testmaterial begegnet werden, doch stehen einer ausgedehnten Anwendung von Fermenten weitere ungünstige Eigenschaften entgegen: Pepsin, Trypsin usw. wirken nur sehr langsam, lösen nicht alle Eiweisskörper vollständig und sollen nach NAGELSCHMIDT (1941) besonders bei formalinfixiertem Material nicht vorteilhaft sein.

Als sehr geeignet zum Aufschluss erwies sich  $H_2O_2$ , das deshalb sehr häufig, unter Variation der Vor- und Nachbehandlung der Probe, angewendet worden ist (SUNDIUS 1936, GÄRTNER 1939, NAGELSCHMIDT 1941, GESSNER 1949). Bei diesem Verfahren müssen zuerst die Fette mit organischen Lösungsmitteln, mit Aceton oder mit Äther, am vorteilhaftesten im Soxhletapparat, entfernt werden, worauf die Behandlung mit  $H_2O_2$  auf dem Wasserbad folgt. Nach der Trennung kann Kohlenstaub, der bei Staublungen aus Kohlengruben oder aus graphitverarbeitenden Industrien über 70—80% des Rückstandes ausmachen kann, mit Kaliumchloratlösung und konz.  $HNO_3$  oder, wenn das Material nicht zur Korngrößenbestimmung verwendet werden muss, durch Glühen während 30—80 Stunden bei ca.  $400^\circ$  oxydiert werden. Endogene Salze und lösliche Mineralien werden durch Zugabe von  $H_2SO_4$  zum  $H_2O_2$  (GESSNER 1949) oder erst nachträglich durch Schütteln mit kalter HCl entfernt, wobei das endogene Eisen sich oft als recht widerstandsfähig erweist. Durch Vermeiden hoher Temperaturen ist diese Methode etwas weniger aggressiv, doch ist ein gewisser Abbau der Mineralien bei der Säurebehandlung immer noch feststellbar. Die Prüfung auf Verluste, die z. B. Quarz dabei erleidet, ist etwas umständlich und unsicher wie bei allen Methoden, bei denen eine Reihe von Extraktionen mit einer Anzahl von Lösungsmitteln während oft verschiedener Zeiträume erfolgen muss. Es ist deshalb eine die Gewebe rasch verdauende einfache Methode vorzuziehen, auch wenn sie etwas grössere Verluste verursacht.

Hohe Temperaturen und Angriff von Mineralsäuren vermeiden THOMAS und Mitarbeiter (1951) durch eine Methode, bei der das organische Material in 2—3 Tagen entweder mit Formamid oder mit 40%iger Harnstofflösung zersetzt wird, nachdem die frische Lunge vorher zerkleinert und bei  $50^\circ$  im Vakuum getrocknet und dann gewogen worden ist. Nur die elastischen Fasern werden durch diese Lösungen nicht auf-

geschlossen und bilden ein lockeres Gewebe, aus dem aber die Mineralteilchen leicht durch wiederholtes Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt werden können. Mikroskopisch wird das nun an der Oberfläche schwimmende Gewebe auf nicht entfernten Staub geprüft. Harnstofflösung wirkt schneller als Formamid, ist aber aggressiver gegen Minerale. So bestimmten die Autoren nach achtstündigem Schütteln in Harnstoff eine Auflösung von 3% Quarz  $< 3 \mu$ . Außerdem sind die Teilchen schwieriger aus den damit schlechter aufgeschlossenen und etwas längeren Fasern auszuschütteln.

Sowohl die chemischen wie die biologischen Aufschlussmethoden sind ziemlich zeitraubend und dauern bis zu einer Woche und länger. Man wird deshalb, wenn für Routineuntersuchungen nur der Nachweis von Quarz erforderlich ist, doch auf die Glühmethode zurückgreifen und mit Vorteil durch eine kurze Säureextraktion die leicht löslichen Bestandteile (Alkalien!) vor dem Veraschen entfernen. Zur Vermeidung gröserer Fehler sollten möglichst niedrige Temperaturen eingehalten, etwa 500 bis  $550^\circ$  nicht überschritten werden.

Müssen kleine Lungenbezirke untersucht werden, z. B. bei der Verfolgung der Staubverteilung in der Lunge, oder soll der Zusammenhang von Art und Lage der histologischen Veränderungen mit der Verteilung des Staubes festgelegt werden, empfiehlt sich die Methode der Schnittveraschung (POLICARD 1929, SCHEID 1932, SCHULTZ-BRAUNS 1933, RÜTTNER 1947), bei welcher der auf einen Objektträger aufgezogene Gefrier- oder Paraffinschnitt bei höchstens  $500^\circ$  verascht wird. Dies gelingt bei den ca.  $10 \mu$  dicken Schnitten ziemlich rasch, während eingelagerte Kohleteilchen etwas längere Zeit zur Oxydation brauchen.

### III. KORNGRÖSSENBESTIMMUNG

Nach Bestimmung der Staubkonzentration der Betriebsatmosphäre, bzw. nach Ermittlung des Aschegegewichtes der Staublunge, muss das Material auf seine Kornverteilung geprüft werden. Dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

#### 1. Schlämmanalyse

Die Kornverteilung einer normalen Staubprobe wird am besten mit Hilfe der Schlämmanalyse bestimmt, deren praktische Durchführung von

GEßNER (1931 und 1950) ausführlich dargestellt wurde. Aus den Lungen können aber meist nur geringe Mengen von Staub extrahiert werden, und ebenso liefert die Staubprobenahme oft weniger als 100 mg Material. Mit den üblichen Hilfsmitteln sind aber so kleine Proben schwierig zu schlämmen, so dass sich die Entwicklung einer speziellen Apparatur als notwendig erwies (GEßNER 1947<sub>2</sub>, KÄNDLER 1953). Die schlämmanalytische Bestimmung eignet sich für den Korngrößenbereich von 100 bis ca. 0,5  $\mu$ . Grössere Teilchen werden siebanalytisch untersucht, für feinere gelangen die weiter unten besprochenen Methoden zur Anwendung.

Zur Erzielung einwandfreier Resultate werden die Proben vor der Analyse durch Reiben, Schütteln, Aufkochen, durch Mischen mit einem schnellaufenden Rührwerk oder durch Ultraschall von Aggregaten befreit. Bei den letzten beiden Methoden muss die Gefahr einer weitergehenden Zerkleinerung gewisser Mineralien beachtet werden. Koagulationen während der Analyse konnten am besten durch den für Mineralsuspensionen geeigneten Stabilisator Natriumpyrophosphat in 0,2-molarer Lösung vermieden werden. Für Karbonate erwies sich 0,1% Ammonkarbonatlösung, die oberhalb 60° verdampft, als vorteilhaft (PFEFFERKORN 1950); zum Schlämmen von Graphit und Ton hat GRÜNDER (1950) besondere Zusätze entwickelt. Das Material kann ohne Verluste, nach Auswaschung eines eventuell zugegebenen Stabilisators, zur qualitativen Untersuchung weiterverwendet werden.

## 2. Optische Messung

Die optische Bestimmung der Kornverteilung kann, nach Umrechnung auf Gewichtsprozente bei bekannten spez. Gewichten der Teilchen, die Schlämmanalyse im Bereich unter 1  $\mu$  ergänzen.

Die Messung der Teilchengrößen mit dem gewöhnlichen Mikroskop erweitert jedoch den mit der Sedimentationsanalyse bestimmten Bereich nicht sehr stark. Die untere Grenze der messbaren Korngrößen ist abhängig von der Qualität der mikroskopischen Ausrüstung, von der Art der Beleuchtung, von der Differenz der Brechungsindizes zwischen Staub und umgebendem Medium, von subjektiven Einflüssen wie Ermüdung usw. Durch das starke Ansteigen der Teilchenzahl an der Sichtbarkeitsgrenze führen geringe Veränderungen dieser Faktoren zu bedeutenden Differenzen der Beobachtungen. Die Anwendung von Mikroprojektoren und die Auszählung auf dem Projektionsschirm (BROWN 1935), die photographische Registrierung und Auszählung auf dem Negativ oder auf der Kopie sowie die binokulare Betrachtung (PILLER 1952) erleicht-

tern die Auszählung, ohne dass aber die grundsätzlichen Fehlerquellen behoben würden. Blätterige Mineralien, mit der Spaltfläche parallel dem Objektträger abgelagert, ergeben in der optischen Auswertung ebenso wie faserige Teilchen andere Durchmesser als mit der Sedimentationsmethode. Im Hellfeld können Teilchen bis auf etwa  $0,5 \mu$  erkannt werden. Dunkelfeldbeleuchtung lässt Körner bis zur Auflösungsgrenze des Mikroskopes sichtbar werden, während ultramikroskopisch noch feinere Teilchen nachweisbar sind (RINNE-BEREK 1934). Die für die Auszählung vorteilhafte gleichmässige Verteilung der Teilchen auf dem Objektträger wird durch eine vorausgehende Metallbedampfung der Trägeroberfläche, wie sie zum gleichen Zweck schon in der elektronenmikroskopischen Präparietechnik angewendet wird (RIBI 1950), begünstigt (EINBRODT 1953). Überlagerungen müssen insbesondere vermieden werden bei Untersuchungen mit dem Phasenkontrastmikroskop, das im übrigen die Messung feinster Teilchen durch die starke Kontrastwirkung wesentlich erleichtert (CROSSMON 1952).

Die optische Korngrössenbestimmung wurde dann angewendet, wenn zu wenig Material gewonnen werden konnte, um die Schlämmuntersuchung durchzuführen. Sie gelangte weiter bei Untersuchungen von veraschten Schnittpräparaten zur Anwendung. Hier liegen aber meist Aggregate vor und die Auflösung in Einzelteilchen ist oft unmöglich. Eine quantitative Auszählung kommt deshalb nicht in Frage.

### 3. Elektronenmikroskopische Untersuchung

Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit kleiner Vergrösserung ermöglichen den direkten Anschluss an die Beobachtungen im Lichtmikroskop. Sie erlauben damit die Bestimmung der Kornverteilung unter ca.  $5 \mu$  durch Auszählung. Bei nicht isometrisch gebauten Teilchen ergeben sich die gleichen Schwierigkeiten der Durchmesserbestimmung wie beim gewöhnlichen optischen Verfahren. Ebenso erschweren auch hier Aggregate die quantitative Auswertung. Es ist aber möglich, durch eine spezielle Präparation über die Dicke der Objekte Aufschluss zu erhalten, so dass eine gewisse Korrektur vorgenommen werden kann. Während aus der Schwärzung der photographischen Platte allein nicht auf die Dicke geschlossen werden kann (BORRIES 1940), da jene sowohl von der Objektdicke, von der Massendichte, als auch, bei kristallinem Bau der Teilchen, von Interferenzen abhängig ist (MAHL 1947), ermöglicht die Ausmessung der mittels schräger Metallbedampfung erzeugten „Schatten“ bei bekannter Bedampfungsgeometrie ihre Bestimmung. Mit einem

Teil der heute verfügbaren Instrumente können auch stereophotogrammetrische Ausmessungen vorgenommen werden (EITEL 1940, ARDENNE 1940).

Mit Hilfe der Ausmessung elektronenmikroskopischer Bilder ist ausserdem versucht worden, die spezifische Oberfläche von Pulvern zu bestimmen. Bei Untersuchungen an Wolframitproben haben BERNARD und Mitarbeiter (1951) diese Methode mit derjenigen von BRUNAUER (1938) verglichen und eine Abweichung von ca. 30% festgestellt. Nicht auflösbare kapillare Bereiche sind wahrscheinlich dafür verantwortlich, dass elektronenmikroskopisch kleinere Oberflächen als mit der Gasadsorption gemessen werden.

#### 4. Röntgenographische Bestimmung

Aus der Ausbildung der Interferenzen ist bei Pulveraufnahmen in einfachen Fällen eine grobe Abschätzung der vorliegenden Korngrössen möglich. Sie wird schwierig und unsicher, wenn zahlreiche Komponenten, deren Interferenzen sich überlagern, vorhanden sind, oder wenn sich in der Probe Teilchen mit stengeligen, faserigen oder blätterigen Formen befinden, welche die Art der Interferenzen ebenfalls beeinflussen. Im Idealfall ergeben sich bei Durchmessern  $> 100 \mu$  grobe, bei solchen zwischen 100 und  $1 \mu$  feine Interferenzpunkte. Scharfe Linien werden bei Korngrössen zwischen 1 und  $0,1 \mu$  erzeugt, während noch feinere Teilchen zu einer Linienverbreiterung führen. Die so abgegrenzten Grössenordnungen beziehen sich aber nur auf die in sich kohärenten Gitterbereiche, während mit den bisher besprochenen Methoden die Grösse der Sekundärpartikel gemessen wird, die oft aus den Primärteilchen mosaikartig zusammengesetzt sind. Es empfiehlt sich deshalb, die Korngrösse im Staubanteil unter  $0,5 \mu$  elektronenmikroskopisch zu bestimmen.

### IV. QUALITATIVE UND QUANTITATIVE STAUBUNTERSUCHUNG

Zur Untersuchung von mineralischen Lockerpräparaten stehen Methoden zur Verfügung, die für Probleme der Sedimentpetrographie, der Bodenkunde, der Kolloidchemie usw. ausgearbeitet worden sind. Die Feinheit der Staubteilchen, welche die gefährlichen Lungenveränderungen verursachen, macht aber eine Modifizierung vieler solcher Bestimmungsmethoden notwendig, da sie z. T. nur bei gröberem Korn hinreichend genaue Werte liefern. Ihre Anwendbarkeit ist anhand entsprechend feiner

Testfraktionen zu prüfen. Zur Bestimmung des Quarzgehaltes von Feinstaub, eine Aufgabe, die vor allem bei Untersuchungen im Zusammenhang mit der Silikose eine besondere Bedeutung erhielt, mussten bekannte Analysenvorschriften abgeändert und neue Methoden gesucht werden (ROSS 1935, BURKE 1935, WILLIAMS 1937). Es war notwendig, den qualitativen Nachweis von Quarz und seinen Modifikationen so zu verfeinern, dass auch sehr kleine Mengen nachgewiesen werden konnten, da nur in diesem Falle der einwandfreie Beweis quarzfreier Staublungenerkrankungen geführt werden konnte. Die quantitative Bestimmung sollte es u. a. ermöglichen, einen Zusammenhang zwischen Quarzgehalt und Schwere der Erkrankung zu finden. Angaben über den mengenmässigen Anteil anderer Mineralien am Lungenstaub können zu Hypothesen über ihre mögliche Schädlichkeit führen. Diese können aber nur im Tierversuch unter eindeutigen Umständen geprüft werden, so dass man sich bei der Analyse auf größenordnungsmässige Bestimmungen beschränken darf.

Die Untersuchung von Betriebsstaub wird gegenüber derjenigen von Lungenstaub dadurch erleichtert, dass die qualitative Zusammensetzung bekannt ist, da man meist die Ausgangsstoffe kennt, die zum Staub geführt haben. Die Komponenten können aber auch in den immer vorhandenen Fraktionen über  $10 \mu$  leicht bestimmt werden. Vom Lungenstaub dagegen liegen nur selten genügend Teilchen über  $5 \mu$  vor, die eine leichte und vollständige qualitative Analyse mit einfachen Hilfsmitteln erlauben, und weiter stammt der Lungenstaub meist, bedingt durch den öfteren Wechsel der Arbeitsverhältnisse, aus den verschiedensten Quellen.

Die quantitative Bestimmung der Staubzusammensetzung ist darum interessant, weil sie den Vergleich mit den Mineralanteilen im bearbeiteten Material erlaubt. Da die gesetzlichen Vorschriften auf den Quarzgehalt des Gesteins abstellen, ist zu prüfen, ob sich in allen oder nur in bestimmten Stauben starke Abweichungen von der Gesteinszusammensetzung feststellen lassen, die entweder durch Aussedimentieren spezifisch schwerer Anteile oder schon durch verschieden starke Zerstörung der Komponenten bei der Bearbeitung entstehen könnten. Ein Staub kann auf diese Weise gefährlicher oder harmloser werden. NAGELSCHMIDT (1949) stellte auf Grund von Untersuchungen durch SHAW (1939) fest, dass ein Staub um so weniger Quarz enthält, je feinkörniger der von einem Gestein gelieferte Staub sei. Ein deutlicherer Zusammenhang ist ersichtlich beim Vergleich von Härte, Verbandsfestigkeit und Mineralbestand der Gesteine mit dem entstehenden Staub. Es ist zu erwarten, dass die harten und spröden Anteile wie Quarz, Feldspat etc. eines massigen, harten Gesteins beim Bohren stark zertrümmert werden, während

sie bei Gesteinen, in denen sie durch ein weicheres Bindemittel verkittet sind, eher als Ganzes oder in größeren Bruchstücken herausgebrochen und weniger stark zerstört werden. Aus dem Tabellenwerk von LANDWEHR (1947) seien dazu einige Beispiele zitiert (Tab. 1).

Tab. 1. Bestandteile im Gestein und im Bohrmehl  $< 42 \mu$

Gestein	Mineral	Anteil im Gestein %	Anteil im Bohrmehl $< 42 \mu$ %
Mergeliges Konglomerat	Quarz	40	8
	Ton	10	3
	Erz	10	2
	Karbonat	40	87
Kalkhaltiger Sandstein	Quarz	44	11
	Serizit	9	3
	Ton	4	2
	Karbonat	42	85
Arkosesandstein	Quarz	43	36
	Feldspat	6	5
	Glimmer	36	40
	Ton	15	19
Granit	Quarz	42	40
	Feldspat	36	40
	Glimmer	22	20

Es ist erkennbar, dass in allen Fällen im Staub eine geringere Menge von Quarz gefunden worden ist als im Gestein. Bei verkitteten Trümmergesteinen wird der Hauptanteil des Staubes vom Bindemittel geliefert, während Quarz stark zurücktritt. Staub von Arkosesandstein und besonders von Granit dagegen enthält Quarz in gegenüber dem Gestein nur wenig verminderter Menge. Ist Quarz der allein schädliche Bestandteil, wird also die Gefährlichkeit einiger Trümmergesteine überbewertet, wenn nur der Quarzanteil im Gestein bei der Beurteilung berücksichtigt wird, während daraus bei verbandsfesten Gesteinen eine relativ zuverlässige Voraussage der Schädigungsgefahr möglich ist. Bei verkitteten und geschiefernden Gesteinen werden Staubzustand und Staubzusammensetzung jeweils im Einzelfall zu untersuchen sein.

Um die Verhältnisse im Staub selber abzuklären, wurden die bei den auf S. 417 erwähnten Bohrversuchen gewonnenen Bohrschlammproben

von Granit und Verrucanokonglomerat mikroskopisch mit der Immersionsmethode untersucht. Der Karbonatgehalt von Bohrmehl (gesammelt im Königsborn-Staubabscheider) und Bohrschlamm eines Kieselkalkes wurde mit dem Passonapparat auf ca. 1% genau bestimmt; die Ergänzung auf 100% darf als Quarz angenommen werden, da die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe keine anderen Bestandteile gezeigt hatte. Auf die Untersuchung der Fraktionen  $< 10 \mu$  wurde verzichtet, da bei der Prüfung der groben Fraktionen von Granit und Verrucano die Anwesenheit von Feldspäten mit sehr ähnlicher Lichtbrechung wie Quarz festgestellt werden konnte, was zu starken Fehlern bei der quantitativen Bestimmung hätte führen müssen. Die Feststellung des Glimmeranteils in den Fraktionen  $> 80 \mu$  des Verrucano war dadurch etwas erschwert, dass Glimmerschuppen des Bindemittels den Quarz- und Feldspatteilchen fest anhafteten und erst in der Fraktion 10—80  $\mu$  getrennt beobachtet werden konnten. In den ersten drei Fraktionen wurden nur zusammenhängende grosse Glimmerteilchen gezählt. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Bei Granit und Verrucano ist eine leichte Zunahme des Quarzgehaltes mit abnehmender Korngrösse festzustellen, während bei Kieselkalk das Karbonat im Staub  $< 80 \mu$  stärker angereichert wird.

Tab. 2. Bestimmung der prozentualen Mineralzusammensetzung bei abnehmender Korngrösse. Gezählte Teilchen ca. 700—1000

Gestein	Mineral	Fraktion $\mu$			
		450—1,35 mm %	180—450 %	80—180 %	10—80 %
Granit	Quarz	23	30	35	31
	Feldspäte	62	50	43	46
	Glimmer	14	19	20	20
	andere	1	1	2	3
Verrucano-konglomerat	Quarz	34	33	33	41
	Feldspäte	48	47	46	20
	Glimmer	16	19	20	38
	andere	2	1	1	1
Kieselkalk Bohrschlamm	Quarz	49	47	46	42
	$\text{CaCO}_3$	51	53	54	58
Bohrmehl	Quarz	43	43	45	38
	$\text{CaCO}_3$	57	57	55	62

Es sei hier noch kurz auf eine Terminologie eingetreten, die im Silikose-schrifttum üblich ist. Zum Unterschied von der in den Silikaten mit verschiedenen Kationen zusammen vorkommenden sog. gebundenen Kieselsäure wird der Ausdruck „freie Kieselsäure“ für die Formen der reinen Kieselsäure verwendet. Diese Bezeichnung wird aber immer auch dann gebraucht, wenn nur Quarz gemeint ist, z. B. bei Analysenvorschriften „zur Bestimmung der freien Kieselsäure“ oder bei Aussagen über die Schädlichkeit: „Wirksam ist die freie Kieselsäure.“ Dass die Analysenmethoden nicht für alle Kieselsäuremodifikationen gelten können, geht schon daraus hervor, dass amorphe Formen röntgenographisch nicht bestimmt werden können, dass ihr Verhalten bei chemischen Trennungen von demjenigen des Quarzes bedeutend abweichen kann usw. Auch die Gefährlichkeit der verschiedenen Formen variiert stark. Trotzdem schon mehrfach (z. B. SIEGMUND 1935, RÜTTNER 1947) die zu allgemeine und irreführende Bezeichnung kritisiert worden ist, taucht sie immer wieder auf. Zuweilen stösst man auch auf den Pleonasmus „freier Quarz“. Es ist aber gerade bei der Untersuchung so komplizierter Zusammenhänge, wie sie bei der Silikose vorliegen, notwendig, dass wenigstens die vorhandenen genauen Bezeichnungen und Definitionen nicht verwässert werden.

## 1. Optische Methoden

Die bei sedimentpetrographischen Untersuchungen von Lockerpräparaten übliche Beobachtung und Messung artcharakteristischer optischer Konstanten unter Verwendung des Polarisationsmikroskopes (BURRI 1950) kann auch auf die Prüfung von Betriebs- und Lungenstauben ausgedehnt werden. Es ist aber zu erwarten, dass die Bestimmung eines Teiles der typischen Eigenschaften bei abnehmender Korngrösse erschwert und an einer auch durch Art und Qualität der mikroskopischen Ausrüstung bedingten Grenze unmöglich wird. Nur bei Kenntnis dieser Beschränkungen ist ein rationeller Einsatz der optischen Methode durchführbar.

### Konoskopische Messungen

Die Herstellung von Achsenbildern gelingt unter Verwendung von Hilfslupen und bei guter Ausblendung noch bei Teilchen von ca.  $10\text{ }\mu$ . Körner von solcher Grösse stehen in ausreichender Menge allein beim Betriebsstaub zur Verfügung, so dass hier auch Mineralien mit sehr ähnlichen Eigenschaften auseinander gehalten werden können. Von gewissen Plagioklasen ist Quarz nur auf Grund des optischen Charakters zu unterscheiden. Er kann also wohl in jedem Betriebsstaub mit Sicherheit nachgewiesen werden, seine Anwesenheit im Lungenstaub dagegen ist nur durch Zuziehung weiterer Methoden eindeutig feststellbar. Auch im Betriebsstaub ist die Ausführung quantitativer Messungen nur dann

in kurzer Zeit möglich, wenn orthoskopisch rasch erfassbare Merkmale wie Morphologie, Spaltbarkeit, Lichtbrechung, optische Orientierung eine leichte Unterscheidung ermöglichen.

### Orthoskopisch bestimmbarer Eigenschaften

#### a) Morphologie

Während die Tracht, die Summe der an einem Kristall vorhandenen Flächen, in Staubfraktionen als Bestimmungsmerkmal nicht mehr verwendet werden kann, liefert der Habitus, charakterisiert durch die Ausbildung, die Größenverhältnisse der Flächen, wertvolle diagnostische Angaben. Stengeliger, faseriger, blättriger oder isometrischer Habitus bleibt oft bis in submikroskopische Bereiche erhalten und bestimmbar. Mit dem Lichtmikroskop können allerdings bei Korngrößen unter  $1\text{ }\mu$  nur Mineralien faseriger oder stengeliger Ausbildung von isometrischen Teilchen unterschieden werden, und erst das stärkere Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes erlaubt die Trennung der letzteren von den Schichtmineralien.

#### b) Spaltbarkeit und optische Orientierung

Die die Lage der Schwingungsrichtungen angebenden Auslöschungsstellen eines Kristalles erlauben, auf ausgezeichnete Kristallrichtungen, z. B. auf Spaltflächen bezogen, die Bestimmung der optischen Orientierung und liefern damit ein wichtiges Identifizierungsmerkmal. In Fraktionen unter  $2\text{ }\mu$  bleiben die Bezugsrichtungen für die Auslöschung nur bei stengeligen oder faserigen Mineralarten erhalten, z. B. bei kub. Carborund, Rutil, Asbest usw. Bei diesen kann bestimmt werden, ob die Schwingungsrichtung parallel der Längsachse  $n_y$  oder  $n_\alpha$ , der schnelleren oder der langsameren Welle entspricht. Die Spaltbarkeit der Feldspäte ist auch in größeren Fraktionen nicht so durchgehend erkennbar, um ein für Auszählungen geeignetes Identifizierungsmerkmal zu liefern.

#### c) Kristallinität

Optisch kann zwischen amorphen und nicht kubischen kristallinen Stoffen unterschieden werden. Kubisch kristallisierende Mineralien können als solche nur dann erkannt werden, wenn eine kristallographische Umgrenzung zu sehen ist. Die Feststellung der Kristallinität in den übrigen Kristallklassen ist im Hellfeld an die Grenze von etwa  $1-2\text{ }\mu$  gebunden. Bei kleinerer Korngröße zeigen wichtige Mineralien mit schwacher Doppelbrechung wie Quarz, die Feldspäte usw. kaum mehr

eine Aufhellung unter gekreuzten Nicols. Für die in neuerer Zeit angewendete Phasenkontrastmikroskopie mit polarisiertem Licht liegt diese Grenze etwas tiefer.

#### d) *Lichtbrechung*

Die für die qualitative Untersuchung der Lungenstaube und für Auszählmethoden von gröberen Staubanteilen wichtigste optische Methode ist die Messung der Lichtbrechung, welche durch Einbettung der Mineralien in Immersionsöle mit bekannten Brechungsindizes erfolgt. Ein Teilchen ist in einem umgebenden Medium um so besser sichtbar, je grösser die Differenz zwischen Brechungsindex des Kornes und dem des Einbettungsmediums ist. Bei abnehmender Differenz wird das Relief schwächer und ein farbloses grosses Teilchen wird unsichtbar, wenn Gleichheit der Brechungsindizes erreicht ist. Die Bestimmung erfolgt bei weissem Licht auf etwa 0,005 genau. Mit abnehmender Korngrösse wird der Bereich eines Immersionsmediums, in welchem ein Teilchen unsichtbar ist, grösser, da bei Durchmessern unter etwa  $15\text{ }\mu$  die Sichtbarkeit nicht nur von der Differenz der Brechungsindizes, sondern auch von den Phasen- oder Gangunterschieden der Objekt und umgebendes Medium passierenden Lichtwellen abhängt (PILLER 1952). Es kann deshalb auch hier die Genauigkeit durch Anwendung des Phasenkontrastmikroskopes gesteigert werden. FOSTER (1938) hat die Beziehung sowohl für Hell- als für Dunkelfeldbeleuchtung untersucht und das Resultat graphisch dargestellt (Fig. 2, 3). Man ersieht daraus, dass im Hellfeld z. B. für eine Korngrösse von  $1,8\text{ }\mu$  die Angabe der Lichtbrechung nur noch auf 0,04

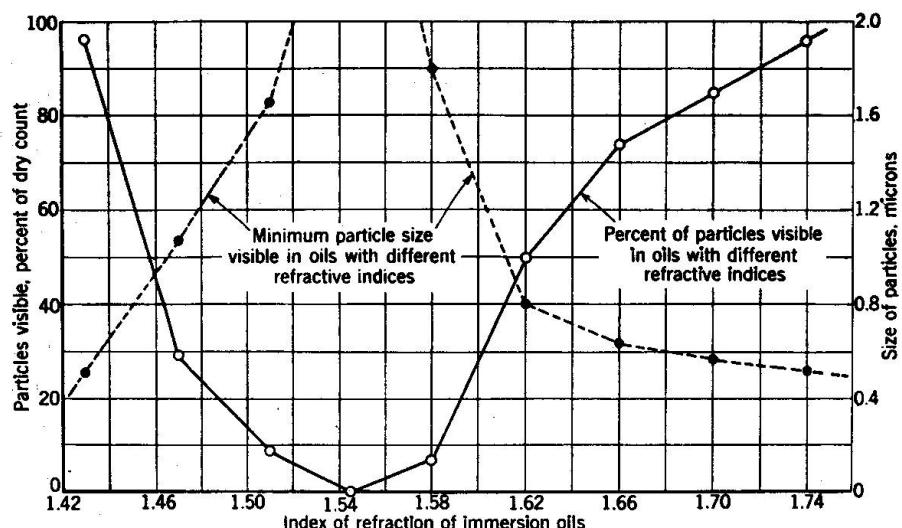


Fig. 2. Sichtbarkeit von Quarzteilchen in Einbettungsmedien mit verschiedenen Brechungsindizes (Hellfeld) (nach Foster).

genau ist, während bei Dunkelfeldbeleuchtung eine Bestimmung auf 0,02 bei einiger Übung möglich ist. PILLER hat die Verhältnisse für das Phasenkontrastverfahren untersucht und die Wahrnehmbarkeitsgrenze im Natriumlicht ebenfalls graphisch dargestellt.

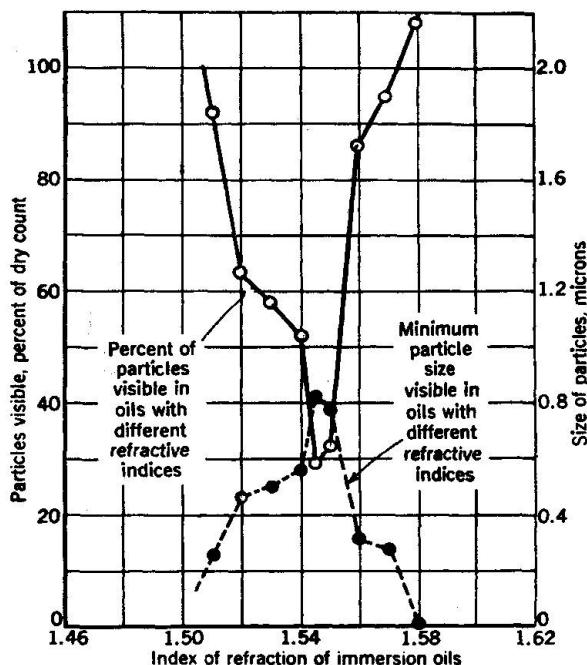


Fig. 3. Sichtbarkeit von Quarzteilchen in Einbettungsmedien von verschiedenen Brechungsindizes (Dunkelfeldbeleuchtung) (nach Foster)

Auch mit Hilfe der Refraktionsmethode kann also die Anwesenheit von Quarz im Lungenstaub nicht in allen Fällen mit Sicherheit nachgewiesen werden, da gerade die häufigsten Silikate Lichtbrechungen aufweisen, die relativ nahe derjenigen von Quarz liegen.

In vielen Fällen muss der optischen Analyse eine chemische oder thermische Vorbehandlung des Staubes vorausgehen. Die Teilchen sind z. B. besonders bei Lungenstaub sehr häufig von einer Eisenoxydhülle umgeben, so dass ihre Lichtbrechung nicht bestimmt werden kann; bei Auszählungen ist es günstig, wenn nicht zu viele verschiedene Komponenten gleichzeitig vorhanden sind. Ist nur Quarz nachzuweisen, so werden möglichst viele Bestandteile durch Säuren entfernt. Eine weitere Auf trennung ist nach dem spezifischen Gewicht möglich, indem Minerale durch Zentrifugieren in schweren Lösungen separiert werden. PFEFFERKORN (1951) hat zur Trennung sehr kleiner Mengen die Zentrifugierung in Kapillaren ausgeführt und damit gute Resultate erhalten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass beim Betriebsstaub,

eventuell unter Verwendung chemischer und anderer Aufbereitungsmethoden, eine qualitative Analyse, insbesondere der Nachweis von Quarz, mit dem Polarisationsmikroskop stets durchführbar ist, ebenso eine quantitative Bestimmung auf ganze Prozente durch Auszählen von einigen hundert Teilchen. Von der Anzahl und der Art der Komponenten hängt es ab, wieviel Zeit dabei aufgewendet werden muss. Mineralien mit sehr ähnlichen Eigenschaften können zuerst als Mineralgruppe gezählt und ihre relativen Anteile dann unter Verwendung konoskopischer Methoden ermittelt werden. Bei Lungenstaub kann eine mikroskopische Analyse nur mit orthoskopischen Methoden vorgenommen werden. Ist deshalb schon die qualitative Bestimmung stark erschwert oder bisweilen unmöglich, so erst recht eine quantitative Auszählung. Die optische Untersuchung ist aber z. B. bei histologischen Schnitten die allein mögliche. Es ist schon darauf hingewiesen worden, dass es dabei vorteilhaft ist, die organische Substanz zu entfernen, da der Staub im Gewebe schlecht sichtbar ist und doppelbrechende elastische Fasern, rote Blutkörperchen usw. die Untersuchung im polarisierten Licht stören. SCHEID (1932) stellte dazu fest, dass Staub vom frischen, unfixierten Schnitt besser auf dem Objektträger hafte als solcher aus fixiertem Material. In der Asche bleiben neben exogenem Staub noch gewebeeigene Stoffe zurück, vor allem auffällig und durch starke Färbung störend Eisenverbindungen, weiter Salze der Alkalien, von Mg und Ca. Sie können durch schwache Säurebehandlung gleichzeitig mit löslichen Staubbestandteilen entfernt werden. Durch Königswasserbehandlung sind weitere Komponenten wegzubringen, so dass unlösliche Silikate und Quarz allein zurückbleiben, da sie bei sorgfältigem Arbeiten auch nach mehrstündigem Liegen in der Säure auf dem Objektträger haften. Das Präparat wird durch vorsichtiges Eintauchen in dest. Wasser gewaschen und der Rückstand mit der Immersionsmethode untersucht. Für derartige Untersuchungen wurden jeweils etwa 10—15 Schnitte verascht.

## 2. Chemische Verfahren

Die Bestimmung des Pauschalchemismus auf bekanntem nassem (z. B. HILLEBRAND 1953) oder auf dem weniger zeitraubenden und z. T. genaueren spektralanalytischen Weg (AHRENS 1951) spielt bei Untersuchungen im Zusammenhang mit der Silikose eine eher untergeordnete Rolle. In einfachen Fällen ist es möglich, aus den Resultaten die Mineralzusammensetzung nach den zur Auswertung der Gesteinsanalysen entwickelten Methoden zu berechnen. Die Genauigkeit nimmt aber bedeu-

tend ab, sobald ein kompliziertes Staubgemisch, das aus verschiedenen Quellen stammen kann, zu untersuchen ist, oder wenn Mineralien mit stark schwankender Zusammensetzung, wie z. B. Glimmer, vorliegen, und sie übertrifft dann, jedenfalls in Fraktionen  $> 10 \mu$ , diejenige der einfacheren optischen Analyse nicht. Irgendwelche Schlüsse bezüglich der Erkrankung können aus der Pauschalanalyse nicht gezogen werden. Wichtiger ist die gravimetrisch (z. B. REBMANN 1939) oder kolorimetrisch (z. B. KING 1939, BUNTING 1944, GETTLER 1945) durchgeführte quantitative Bestimmung der Gesamtkieselsäure. Sie ermöglicht es, die vermutete Beziehung zwischen Kieselsäuregehalt und Schwere der Erkrankung zu prüfen (MC NALLY 1933, JAEGGI 1934, AMOR 1942, ADAMS 1945). Beim kolorimetrischen Nachweis der Kieselsäure in biologischem Material muss besonders der störende Einfluss der Phosphate berücksichtigt werden (THAYER 1930, SCHWARTZ 1942 u. a.). Versuche, die Messung des Kieselsäuregehaltes von Blut und Urin mit den empfindlichen kolorimetrischen und auch spektrographischen Methoden zur Diagnose zu benutzen, wurden u. a. durch GOHR (1949) und durch GERBST (1951) unternommen. Weiter wurde damit die Kieselsäureausscheidung beim normalen Menschen (GOLDWATER 1936) oder nach Injektion verschiedener  $\text{SiO}_2$ -haltiger Stoffe im Tierversuch kontrolliert (WHITEHOUSE 1937, GARDNER 1938).

Von grösserer Bedeutung als die Bestimmung der Gesamtkieselsäure ist bei der Staubuntersuchung der chemische Nachweis von Quarz. Insbesondere zu seiner Trennung von den Silikaten wurden in den meisten Ländern zahlreiche chemische Methoden ausgearbeitet. Allen vorgeschlagenen Analysenvorschriften ist gemeinsam, dass die Silikate auf Grund ihrer leichteren Angreifbarkeit durch Säuren, Basen oder Schmelzen aus der Mischung entfernt werden sollen, während dabei möglichst wenig Quarz gelöst werden darf.

Die angewendeten Verfahren werden nachstehend kurz zusammengestellt und besprochen, die Ergebnisse eigener Kontrolluntersuchungen angeführt.

#### *a) Trennung mit Kieselfluorwasserstoffsäure*

Die starke Säure  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , die für den Laborbedarf durch Einleiten von  $\text{SiF}_4$  in Wasser in gewünschten Konzentrationen bis zu etwas über 40% darstellbar ist, technisch als Nebenprodukt der Superphosphatproduktion anfällt (Handelssäure in verschiedener Konzentration 8%—30%), wurde durch KNOFF (1933) zur Trennung von Quarz und Silikaten vorgeschlagen. Während die meisten Silikate durch diese Säure

gelöst würden, sei nur ein geringer Quarzverlust festzustellen. Um einen Korrekturfaktor zu erhalten, bestimmte er die Löslichkeit von Quarzstaub  $< 80 \mu$  in  $H_2SiF_6$  bei Zimmertemperatur und 14-tägiger Reaktion zu 1,4% in 48 Stunden. Es ist hier unter Löslichkeit nicht die Sättigungskonzentration, sondern nur die Angabe zu verstehen, wieviel mg Quarz in bestimmter Zeit unter konstanten Verhältnissen in Lösung gehen, d. h. bei KNOPF: filtrierbar werden.

Ross (1935) stellte mit dieser Methode Versuche an Testmischungen von Quarz-Bimsstein, Quarz-Glas, Quarz-Spodumen an und erhielt Abweichungen von 6—20%. Nach YOUNGBURG (1940) gelingt es nicht, für Quarz einen eindeutigen Korrekturfaktor zu finden. GOLDMAN (1941), der die Methode wieder aufnahm und u. a. durch die Verwendung von Filtertiegeln verbesserte, erkannte den Einfluss, den Temperatur (stärkere Lösung von Quarz bei hoher, gleichbleibende Wirkung auf Silikate auch bei tieferer Temperatur), Korngrösse und Zeit auf das Analysenergebnis nehmen, und vermutete auch, dass durch Zersetzung der Säure HF frei werden könne. Er führte deshalb seine Versuche bei 10° C durch, beschränkte die Einwirkungszeit der Säure auf 48 h und gab pro 500 g Säure 3 g Silikagel zur Bindung eventuell gebildeter HF zu. Den Durchschnittsverlust von Quarzstaub  $< 80 \mu$  in 48 h bestimmte er zu 1,4%, während für fünf 48 h-Perioden eine Korrektur von 2,1% gelöstem Quarz pro 48 h angebracht werden musste. Die wiederholte Säurebehandlung erweist sich als notwendig, weil nicht alle Silikate innerhalb von 48 h in Lösung gehen, sondern oft mehr als eine Woche dazu brauchen. Auch dann muss der Rückstand optisch auf Rückstände von Silikaten kontrolliert und auch dieser Faktor im Ergebnis berücksichtigt werden.

Das Prinzip dieser sehr verbreiteten Methode besteht im Versetzen der Einwaage mit  $H_2SiF_6$  in einem Filtertiegel und 48stündigem Stehenlassen bei der gewählten Temperatur. Nach Filtration wird mit  $HNO_3$  oder  $HCl$  und nachfolgend mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wird getrocknet, gewogen, ein aliquoter Teil mit HF abgeraucht, ein anderer mikroskopisch auf restliche Silikate geprüft. Detaillierte Angaben finden sich in der angegebenen Literatur.

Bei eigenen Versuchen mit dieser Methode wurden die Proben in paraffinierte 30 cm<sup>3</sup>-Flaschen eingewogen, diese mit Gummizapfen verschlossen und auf einer Schüttelmaschine befestigt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde mit Wasser verdünnt und durch Hartfilter filtriert, vom getrockneten Rückstand im Platintiegel mit  $HF + H_2SO_4$  die Totalkieselsäure abgeraucht. Verwendet wurden belgischer Quarz und schwedischer Kalifeldspat mit folgender Zusammensetzung:

Quarz		Feldspat	
$\text{SiO}_2$	99,22 %	$\text{SiO}_2$	65,64 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,46 %	$\text{Al}_2\text{O}_3$	18,74 %
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,04 %	$\text{K}_2\text{O}$	12,31 %
		$\text{Na}_2\text{O}$	3,19 %
		$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,20 %
	99,72 %		100,08 %

Aus der Feldspatanalyse lässt sich ein Gehalt von 99,8% Feldspat berechnen; ein Überschuss von Kieselsäure bleibt nicht zurück.

In Mischungen von Quarz und Feldspat 1 : 1 konnte bei entsprechender Wahl der Einwirkungszeit der Säure je nach Korngrößen die eingewogene Quarzmenge mit weniger als 5% Abweichung nachgewiesen werden. Bei verändertem Mischungsverhältnis der Probe wurde aber deutlich, dass dieses Resultat nur dadurch zustande kam, dass Kieselsäure von ungelöstem Feldspat den Kieselsäureverlust von Quarz gerade kompensierte.

Tab. 3. *Trennung von Quarz und Feldspat mit selbst hergestellter  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ca. 40 % bei Zimmertemperatur*

Verhältnis Orthoklas zu Quarz	Versuchsdauer Std.	Korngrösse $\mu$	Einwaage Quarz mg	Bestimmt $\text{SiO}_2$ mg	% der Einwaage
1 : 1	24	10—80	0,1571	0,1589	100,7
1 : 1	24	10—80	0,1803	0,1830	101,4
1 : 1	24	5—10	0,1398	0,1368	97,9
1 : 1	24	5—10	0,1498	0,1465	98,0
1 : 1	24	2—5	0,1675	0,1612	96,4
1 : 1	24	2—5	0,1388	0,1322	95,5
1 : 1	7	1—2	0,0947	0,0878	93,7
1 : 1	7	1—2	0,0912	0,0856	94,0
2 : 1	24	5—10	0,1394	0,1389	99,6
3 : 1	24	5—10	0,0397	0,0411	103,6
1 : 3	24	5—10	0,1521	0,1428	93,8
1 : 3	24	5—10	0,0976	0,0910	93,2

Es erwies sich als notwendig, eine Eichkurve für den bei der Säurebehandlung gelösten Quarz aufzunehmen. Dabei zeigte es sich zunächst,

dass die Filtrationsmethode für Fraktionen  $< 2 \mu$  nicht mehr geeignet ist, wie durch einen Parallelversuch mit Trennung von Säure und Rückstand durch Zentrifugieren bei 4000 T/min. während einer Stunde bestätigt wurde. Der Angriff der Säure vermindert die Teilchengröße derart, dass, auch bei wiederholter Filtration durch das gleiche Filter, durch Aufkochen mit Filterstückchen, die kolloiden Anteile durch das Filter laufen. Die Resultate sind in Tab. 4 und graphisch in Fig. 4 und 5 dargestellt.

Tab. 4. *Löslichkeit von Quarz in  $H_2SiF_6$  27—30 % bei Zimmertemperatur*

Trennungs-methode	Fraktion $\mu$	Versuchs-dauer, Std.	% gelöster Quarz
Filtration	0,3—1	24	58,8
	1—2	24	12,4
	2—5	24	8,9
Zentrifugieren	0,3—1	24	21,4
	0,3—1	48	26,6
	1—2	24	11,6
	2—5	24	8,8
	5—10	24	6,5
	10—80	24	3,1
	5	24	12,7
	5	48	13,8
	5	96	20,0

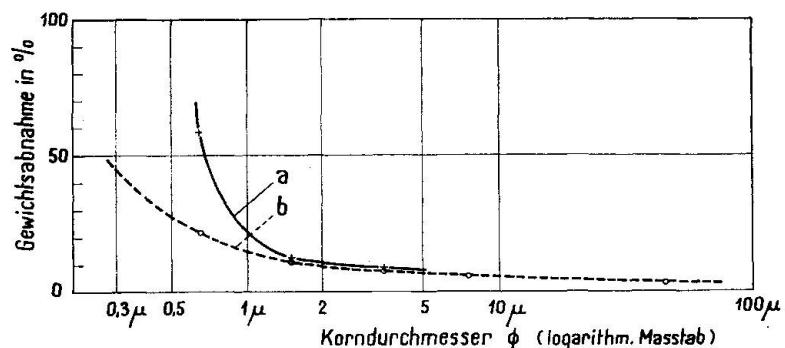


Fig. 4. Gewichtsabnahme von Quarz nach 24 h in  $H_2SiF_6$  in %.  
a = bei Filtration, b = bei Zentrifugierung.

Die Beispiele zeigen, dass es nicht genügt, die Löslichkeit nur für die Fraktion  $< 80 \mu$  zu bestimmen, besonders, wenn vor allem Lungenstaube zu untersuchen sind.

Da in der Folge praktisch aber nur Gewerbestaube quantitativ auf Quarz zu untersuchen waren, und da es überdies schien, dass das Verfahren mit  $H_2SiF_6$  durch einige der im folgenden zu besprechenden Methoden verdrängt würde, konnte auf die weitere sehr zeitraubende Prüfung dieser Methode, bei welcher die Löslichkeit der häufigsten Silikate etwa für die Fraktionen  $2-5 \mu$  und  $< 2 \mu$  zu bestimmen gewesen wäre, verzichtet werden.

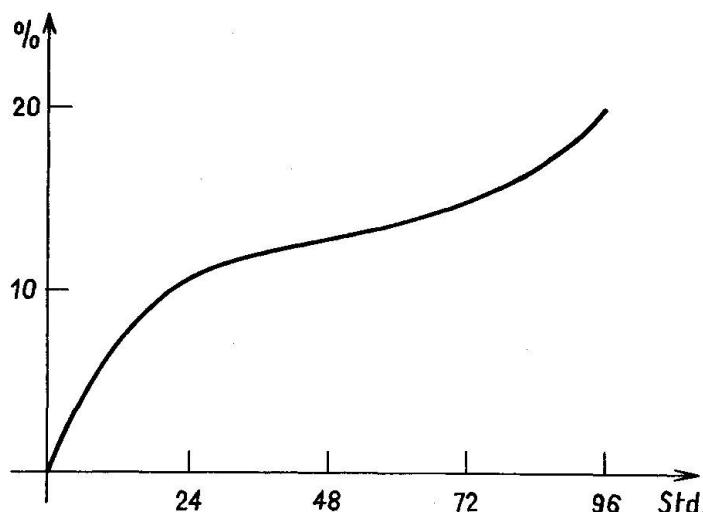


Fig. 5. Zeitlicher Lösungsverlauf von Quarz  $< 5 \mu$  in  $H_2SiF_6$ .

### b) Borfluorwasserstoffsäure $HBF_4$

Diese Säure wurde erstmals durch LINE-ARADINE (1937) zur Bestimmung von Quarz angewendet. Sie greift nach ihren Untersuchungen Quarz weniger an als  $H_2SiF_6$ , ist beständiger bei höheren Temperaturen und wirksamer gegen Silikate. Die Methodik stimmt mit der bei  $H_2SiF_6$  angewendeten praktisch überein.

Als Korrektur musste nach viertägiger Behandlung 0,29%, nach 8 Tagen Versuchsdauer 0,38%, nach 12 Tagen endlich 0,55% gelöster Quarz berücksichtigt werden. Die verbreitetsten Silikate, darunter Muscovit und Biotit, wurden innerhalb einer Woche, ein Talk z. B. nach 168 Std. praktisch vollständig gelöst, während Plagioklas nach 29 Tagen zu 95,9% in Lösung gegangen war. Testmischungen je eines Silikates mit ca. 10% Quarz dienten zur Prüfung der Methode, wobei Abweichungen von nur ca. 1% gefunden wurden.

Von JUNG (1942) ist die Verwendung der Borfluorwasserstoffsäure wieder aufgegriffen und dabei behauptet worden, dass damit auch Staub-

fraktionen bis hinunter auf  $0,2 \mu$  Korngrösse genau zu analysieren seien, ohne dass ein Quarzverlust berücksichtigt werden müsse. Er verglich optisch bestimmte Quarzgehalte mit den nach der LINE-ARADINE-Methode gewonnenen und erhielt Abweichungen von nur 0,5%.

Die rechnerische Berücksichtigung des Korrekturfaktors bei der Auswertung wurde in einer Arbeit durch KAPLAN (1938) behandelt.

Die Lösung von Quarz durch selber herstellte 45%ige Borfluorwasserstoffsäure wurde ebenfalls für verschiedene Fraktionen geprüft, wobei die Trennung von Quarzstaub und Säure durch Filtration erfolgte. Die Resultate sind der Tab. 5 zu entnehmen.

Tab. 5. *Gewichtsverlust von Quarz in  $HBF_4$  45% bei Zimmertemperatur*

Fraktion $\mu$	Gewichtsverlust von Quarz %
0,3—1	17,9
1—2	7,3
2—5	2,6
5—10	2,2
10—80	2,2

Auch hier ist das starke Ansteigen der Löslichkeit bei der feinsten Fraktion z. T. auf Verluste beim Filtrieren zurückzuführen. Es sollten also Filtertiegel oder Zentrifugiermethode angewendet werden. Wichtig ist aber vor allem, dass bei Eichung und Analyse mit der gleichen Methodik gearbeitet wird. Die Verluste von Quarz sind z. B. grösser, wenn die Probe während der Reaktionszeit ständig geschüttelt wird, als wenn sie stehen gelassen oder nur, wie in unserem Fall, etwa stündlich, mit Ausnahme der Nacht, aufgewirbelt wird.

### c) Aufschluss mit $H_2SO_4$ und Königswasser

In einer Arbeit von BADHAM (1936) wird die Zerstörung der Silikate mit  $H_2SO_4$  und Königswasser empfohlen. Die nach dieser Behandlung kolloid vorliegende Silikat-Kieselsäure muss nachfolgend mit leicht kochender Sodalösung entfernt werden. Im Rückstand erwarten die Autoren Quarz vollständig neben nicht aufgeschlossenen Silikaten zu finden, deren Menge aus dem Rückstand nach Abrauchen der Kieselsäure mit HF bestimmt wird. Zweifellos wird aber feinkörniger Quarz aus

Lungenstaub bei dieser Behandlung angegriffen, und es wird auch hier notwendig, eine Korrektur anzubringen.

*d) Schmelze mit Kaliumpyrosulfat*

Der gelegentlich auch bei Silikoseuntersuchungen angewendete Aufschluss der Silikate mit einer Schmelze von Kaliumpyrosulfat nach TROSTEL (1940) greift nach GYSIN (1951, 1952) Quarz ebenfalls an; anderseits werden z. B. Feldspäte und Zirkone nicht vollständig aufgeschlossen. Für eine Teilchengröße von ca.  $90 \mu$  konnte ein Quarzmanko von etwa 2% bei einer Analysendauer von 4 Std. festgestellt werden. Unter Berücksichtigung dieser Verluste von Quarz gelang es, Testmischungen von Quarz und Muscovit ziemlich genau zu bestimmen, während entsprechende Versuche mit Feldspäten nicht erfolgreich verliefen. Bei der Korrektur muss weiter beachtet werden, dass andere Kieselsäuremodifikationen wie Quarzglas, Cristobalit usw. eine von Quarz abweichende Angreifbarkeit aufweisen. Die feinfaserige Ausbildung von Quarz, Calcedon erleidet nach Feststellungen von CUMMINGS (1952) durch die Schmelze bis zu 33,5% Verlust.

*e) Natriumsulfidlösung*

Durch Kochen mit 20%iger Natriumsulfidlösung vom  $p_H$  11,95 glaubten AUBRY und TURPIN (1950) diese Schwierigkeiten zu umgehen. Bei richtiger Wahl des  $p_H$  sollte die von den Silikaten stammende kolloide Kieselsäure peptisiert, Quarz dagegen noch nicht angegriffen werden. Ein Vergleich der petrographisch und mit dieser Methode chemisch bestimmten Proben soll nur geringe Differenzen ergeben haben. Versuche an Testmischungen fehlen aber, ebenso Angaben über die verwendeten Korngrößen.

*f) Aufschluss mit  $HCl$ -  $H_3PO_4$  und  $HF$*

In einer schönen Arbeit berichtete DURKAN (1946) über jahrelange eingehende Versuche zur Ausarbeitung einer genauen chemischen Quarzbestimmungsmethode. Petrographische und auch röntgenographische Kontrolluntersuchungen werden aber im Verlauf des Analysenganges notwendig, damit die nicht vollständige Lösung der Silikate berücksichtigt werden kann. Von diesen werden bei Korngrößen unter  $80 \mu$  die meisten zu über 70% aufgeschlossen, z. B. Andesin zu 72%, Orthoklas zu 80%, Hornblende zu 100%, Muscovit zu 96% usw., während andere wie Topas, Beryll, Turmalin nur etwa 5% Verlust erleiden. Quarz verliert

bei einmaligem Aufschluss 9—14 Gewichtsprozent je nach Korngrösse, bei wiederholter Behandlung 13—23%; die kurze HF-Behandlung allein vermindert den Quarzgehalt um 4—6%. Die verschiedenen, den Eichkurven entnommenen oder von den petrographischen und röntgenographischen Kontrollen gelieferten Korrekturfaktoren werden in einer Formel zusammengefasst, und es gelingt damit, die Fehlerquellen so gut zu berücksichtigen, dass wenigstens Durkan an Testmischungen mit bis zu 9 Komponenten nur geringe Differenzen zwischen eingewogenem und nachgewiesenem Quarz feststellen konnte. Die Routinemethode, die für Spezialfälle abgeändert werden kann, besteht darin, dass die Probe zunächst mit HCl zur Lösung leicht zersetzbarer Bestandteile versetzt wird. Dann erfolgt Behandlung mit  $H_3PO_4$  zur Zerstörung der Silikate, ferner ein zeitlich beschränktes Einwirken von HF zur Lösung der nun kolloid vorhandenen Kieselsäure. Ein Teil des Rückstandes wird röntgenographisch, ein anderer petrographisch untersucht, im Rest Totalkieselsäure bestimmt.

Eigene orientierende Analysen von Quarz-Orthoklasmischungen 1:1 ergaben nur geringe Abweichungen zwischen eingewogenem und bestimmtem Quarz. Die Korrektur für gelösten Quarz wurde der Arbeit von DURKAN entnommen; die Kontrolle auf ungelöstes Silikat erfolgte optisch.

Tab. 6. Bestimmung von Quarz neben Feldspat nach Durkan

Korngrösse $\mu$	Einwaage Quarz %	Bestimmt Quarz %	Abweichung %
10—80	49,6	51,9	+ 2,3
5—10	55,8	56,9	+ 1,1
2—5	51,2	50,6	- 0,6

### g) Quarzbestimmung mit Phosphorsäure

Phosphorsäure bildet sowohl mit Kieselsäure als auch mit Metalloxyden wasserlösliche Komplexe; die in Stauben am häufigsten ange troffenen Silikate (Feldspäte, Glimmer, Hornblenden, Tonmineralien, Olivin usw.) werden bei einer Temperatur zwischen 200 und 300° praktisch vollständig gelöst (BLANZAT 1953), während Quarz viel weniger stark angegriffen wird. Die zur Bestimmung von Quarz in Tonen durch HIRSCH (1932) in die chemische Technik eingeführte Methode wurde durch STEGER (1943), später in etwas modifizierter Form durch TALVITIE

(1951) zur Untersuchung von Industriestauben mit gutem Ergebnis angewendet. Der letztere prüfte die Wirkung der Phosphorsäure (85%) auf zahlreiche reine Silikate in Korngrößen ca.  $< 80 \mu$ , ebenso den Quarzverlust für verschiedene Fraktionen und Erhitzungszeiten. Ihrer Einfachheit wegen setzt sich die Quarzbestimmung mit Phosphorsäure immer mehr durch.

### Besprechung

Die chemischen Trennungsverfahren, mit Ausnahme des unter g) besprochenen, sind recht langwierig. Liegen genügend grosse Teilchen (Betriebsstaub) vor, wird in vielen Fällen die optische Analyse rascher und ebenso genau zum Ziel führen. Für die Untersuchung von Lungenstaub aber bietet die chemische Trennung eine wertvolle Hilfe und eine Kontrollmöglichkeit für die mit anderen Methoden erhaltenen Resultate. Da aber die meist unvollständige selektive Lösung der Silikate durch die vorgeschlagenen Reagentien und die teilweise Angreifbarkeit von Quarz eine Eichung der Löslichkeit der am häufigsten in den Stauben anzu treffenden Silikate, ebenso die Herstellung von Eichkurven für in verschiedenen Zeiträumen gelösten Quarz notwendig machen, lohnt sich die Ausarbeitung eines Analysenschemas nur dann, wenn zahlreiche routinemässige Bestimmungen durchzuführen sind. Die in den Originalarbeiten zu findenden Zahlen können zur Korrektur nur dann verwendet werden, wenn alle von den Autoren angegebenen Vorschriften genau befolgt werden und die gleichen Apparaturen zur Verfügung stehen. Änderungen der Konzentration, der Reagentien, abweichende Aufheizzeiten, verschiedene Filterdichten usw. beeinflussen die Resultate.

Sind nur Lungenstaube zu untersuchen, so kann die Eichung zur Berücksichtigung des Korngrösseneinflusses entweder die gesamte Lungenstaubfraktion etwa  $< 10 \mu$  umfassen oder besser noch für zwei Fraktionen, z. B.  $2-10 \mu$  und  $< 2 \mu$ , durchgeführt werden. Auch bei Betriebsstaubanalysen ist zur Erzielung einer höheren Genauigkeit eine Unterteilung in einige Fraktionen empfehlenswert. Die von DURKAN entwickelte Methode vermeidet diese etwas Zeit beanspruchende Fraktionierung, indem der Korngrösseneinfluss in der angegebenen Weise berücksichtigt wird.

Bei der Kontrolle der Quarzverluste konnte DURKAN die wichtige Feststellung machen, dass die Löslichkeiten bei gleicher Korngrösse je nach dem Herkunftsor von Quarz voneinander abweichen, wobei die Differenzen bei den feineren Fraktionen noch grösser werden und einige Prozente betragen können. Trotzdem ist durch eingearbeitete Analytiker

eine Genauigkeit von ca. 1% bei der chemischen Quarzbestimmung erreichbar, wie aus einer Untersuchung von LANDRY (1951) hervorgeht, der die gleiche Standardmischung von Quarz, Orthoklas, Glimmer, Calcit, Dolomit und Kaolinit in einer Fraktion kleiner ca.  $80 \mu$  durch verschiedene mit diesem Problem beschäftigte Laboratorien nach einigen der besprochenen Methoden analysieren liess. Bei Lungenstaubuntersuchungen wird aber, wegen der erschwerten petrographischen Kontrollmöglichkeiten, ein höherer Fehler von einigen Prozent angenommen werden müssen.

### 3. Röntgenographische Methoden

In der Röntgenanalyse von Pulverpräparaten steht eine für Staubuntersuchungen sehr geeignete physikalische Methode zur Verfügung, die für qualitative, aber auch für quantitative Untersuchungen schon sehr früh in der Staublungenforschung angewendet wurde (CLARK 1936). Es ist insbesondere wichtig, dass ihre Anwendbarkeit weniger durch die Kornfeinheit beschränkt wird als die optischen und chemischen Verfahren, dass sie ferner mit sehr geringen Substanzmengen, bei geeigneter Versuchstechnik mit nur 1 mg, auskommt.

Qualitative Untersuchungen können auf Grund der Tatsache durchgeführt werden, dass jede Staubkomponente ein individuelles art-typisches Röntgendiagramm liefert. Die Zuordnung der Interferenzlinien zu den einzelnen Mineralien wird schwieriger, wenn zahlreiche unbekannte Arten in der Probe vertreten sind, oder wenn Mineralgruppen darin vorkommen, die Mischkristalle bilden, so dass bei den Diagrammen eine gewisse Variationsbreite berücksichtigt werden muss. Durch optische Voruntersuchungen, chemische, gravitative oder magnetische Aufbereitung der Probe war es in vielen Fällen möglich, die Linienzahl zu vermindern, Überlagerungen von Interferenzen festzustellen und so nach oft mehreren Aufnahmen die Analyse durchzuführen. Liegen eine Komponente in grobkristalliner, die andern in wesentlich kleinerer Korngrösse vor, so bildet die verschiedene Ausbildung der Beugungslinien eine weitere diagnostische Hilfe. Die Feststellung der Linien eines in geringer Konzentration vorhandenen Stoffes ist bei Proben mit wenigen Komponenten im wesentlichen eine Frage der Nachweisbarkeit. Man versteht darunter die geringste Stoffmenge, die neben anderen Probeanteilen noch nachgewiesen werden kann. Ist deshalb das Interferenzsystem einer Mineralart bei der Aufnahme nicht feststellbar, so kann das betreffende Mineral in der Probe nicht vorhanden oder aber in so geringer Menge

anwesend sein, dass es sich dem röntgenographischen Nachweis entzieht. Die Diagnose auf Quarzfreiheit einer Staubprobe z. B. darf nur dann gestellt werden, wenn die Nachweisbarkeit von Quarz in der betreffenden Mischung, für die untersuchte Korngrösse usw. bekannt ist. Die messbare Menge hängt ausser von der Konzentration noch ab von der chemischen Zusammensetzung der Substanz, zusätzlich beeinflusst von deren individuellen Schwankungen, von der Art der Vergesellschaftung mit anderen Mineralien, von der Korngrösse und von der Ausbildung der Kristalle. Es liegt nahe, die Nachweisbarkeit einer Substanz durch Prüfung von Testmischungen festzulegen. Die Variationsmöglichkeit ist jedoch schon bei einigen wenigen Komponenten so gross, dass nur eine beschränkte Auswahl getroffen werden kann. Die in der Literatur zu findenden Angaben beziehen sich denn auch meist auf den Nachweis einer Substanz neben je einer anderen. Natürlich interessiert hier wieder besonders die Nachweisbarkeit von Quarz. Sie wurde in den angegebenen Fraktionen für Mischungen Quarz : Feldspat bestimmt, da sich ja insbesondere die Feldspäte in Fraktionen  $< 5 \mu$  optisch schwer von Quarz unterscheiden lassen. Quarzfreier Feldspat war in reiner Form leicht in solcher Menge erhältlich, dass ein genügender Vorrat fraktioniert werden konnte. Ein Vergleich mit Diagrammen von OSTEN (1951) ergab, dass es sich um Mikroklin handelte. Die Mischungen Quarz : Feldspat : Muscovit wurden nur in der Fraktion  $< 2 \mu$  geprüft. Andere Staubbestandteile können im praktischen Fall entweder bei der Aufbereitung entfernt werden, oder sie sind in so geringer Menge vorhanden, dass Quarz daneben meist leicht nachzuweisen ist. Die Bestimmung der Nachweisbarkeit erfolgte unter den bei der Routineuntersuchung praktisch auftretenden Verhältnissen, also ohne Anwendung besonderer Kunstgriffe wie gefilterte oder monochromatische Strahlung, Überdeckung des Films mit Al-Folien usw.

**Vorbereitung der Proben:** Die Mischungen wurden im gewünschten Verhältnis auf  $1/10$  mg genau eingewogen, mit wenig Alkohol versetzt und mit einem Pistill unter Vermeidung einer weiteren Zerkleinerung aber mit genügendem Druck zur Zerstörung von Aggregaten durch langdauerndes Rühren homogenisiert. Im Trockenschrank wurde der Alkohol verdampft. Nach erneuter gründlicher Durchmischung des Rückstandes wurde eine Probe möglichst kompakt in ein Acetylzelluloseröhrchen gefüllt. Die Aufnahme erfolgte in einer gewöhnlichen Pulverkamera von 114,6 mm Durchmesser, mit Cr-, Fe- und Cu-Strahlung bei 37 KV und 9 mA, bzw. 14 mA bei Cu-Strahlung. Als Strahlungsquelle wurden geschlossene Siemensröhren verwendet. Die Belichtungszeiten

betrugen 60 Min. für Cr-, 150 Min. für Fe- und 75 Min. für Cu-Strahlung. Die Diagramme wurden auf einem Betrachtungstisch mit verstellbarer Beleuchtung durch Vergleich mit den unter gleichen Bedingungen hergestellten Aufnahmen der reinen Mineralien ausgewertet.

### Resultate

Zur Identifizierung der untergeordneten Komponente können nur deren stärkste Interferenzen benutzt werden, da sich diejenigen mittlerer Intensität, auch wenn sie nicht mit anderen Linien zusammenfallen, vorher dem Nachweis entziehen. Die Überlagerung zweier Linien ist abhängig von der Differenz der Netzebenenabstände der beteiligten Stoffe, aber auch vom Auflösungsvermögen, das durch die Versuchsanordnung festgelegt wird. Die beim Zusammenfallen zweier Linien sich ergebende Intensitätsverstärkung kann bei Betrachtung von Auge besser festgestellt werden, wenn eine starke einer schwachen Linie überlagert ist, als wenn zwei starke Linien unter gleichen Beugungswinkeln auftreten. Liegen die beiden Linien sehr nahe beieinander, ohne dass sie aber getrennt wahrgenommen werden können, tritt oft eine Linienverbreiterung, begleitet von einer Intensitätsverminderung der stärkeren Linie, auf; diese Erscheinung konnte jedoch bei der Diagnose als zu wenig eindeutig nicht berücksichtigt werden.

Die ersten Versuche wurden mit Cr-Strahlung durchgeführt, da bei Verwendung weicher Strahlung die Linien am stärksten auseinandergezogen werden. Tafel I, Fig. 1, lässt erkennen, dass vor allem die (101)-, (112)-, (211)- und (301)-Interferenzen für die Feststellung der letzten nachweisbaren Quarzanteile im Gemisch benutzt werden können. Während die (101)-, (211)- und (301)-Linien mit schwachen Feldspatinterferenzen zusammenfallen und deren Verstärkung bewirken, steht die (112)-Interferenz neben einer etwas schwächeren Mikroklinlinie. Aus der Figur wird deutlich, dass Verstärkung und Doppellinie bei einem Quarzgehalt von 10% (Korngrösse 0,3—1  $\mu$ ) noch wahrgenommen werden können. Mit abnehmendem Quarzanteil wird zuerst die Doppellinie nicht mehr aufgelöst, so dass bei 7% Quarz nur noch eine Verstärkung der (101)-Interferenz bemerkbar ist, während bei 5% Quarz auch diese nicht mehr festzustellen ist.

Die härtere Fe-Strahlung liefert bei Silikaten wesentlich intensivere Diagramme und erlaubt auch die unter hohen Beugungswinkeln auftretenden Interferenzen zu erfassen. Dagegen ist die Auflösung etwas vermindert, weil die Linien nun näher zusammenliegen, so dass z. B. die bei Cr-Strahlung zur Trennung benutzte (112)-Interferenz im Diagramm

der Mischung mit der Feldspatlinie zusammenfällt. Weiter erscheinen nun noch zusätzlich zahlreiche schwache Mikroklinlinien, so dass die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenfallens mit einer Quarzinterferenz grösser ist.

Der Tafel I, Fig. 2, ist zu entnehmen, dass die (211)- und (301)-Interferenzen zur Untersuchung der Nachweisbarkeit geeignet sein können; etwas weniger gut zu erkennen, aber gelegentlich doch brauchbar ist die (101)-Interferenz.

Es wurde nun die Nachweisbarkeit als Funktion der Korngrösse geprüft.

Aus der Tab. 7 geht hervor, dass mit der verwendeten Methode eine Beimengung von ca. 1% Quarz zu Mikroklin in einer Gesamtfraktion  $< 80 \mu$  noch nachgewiesen werden kann, während in den feinsten Einzelfraktionen erst ein grösserer Quarzanteil von ca. 5—7% erfasst wird. Diese Verhältnisse können natürlich schon in Mischungen mit anderen Feldspäten im Sinne einer besseren oder verminderter Nachweisbarkeit verändert sein. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen kann deshalb die Angabe des Quarzgehaltes in Beimischung zu Feldspat in der Lungenstaubfraktion im besten Falle auf etwa  $\pm 5\%$  genau erfolgen.

Tab. 7. Nachweisbarkeit von Quarz neben Feldspat. Fe-Strahlung 37 KV, 9 mA, Belichtungszeit 2 1/2 Std.

Korngrösse $\mu$	Verhältnis Quarz : Feldspat %	Nachweisbarkeit
0,3—1	5 : 95	reines Feldspatdiagramm
0,3—1	7 : 93	Quarz nachweisbar
1—2	3 : 97	reines Feldspatdiagramm
1—2	5 : 95	Quarz nachweisbar
2—5	1 : 99	reines Feldspatdiagramm
2—5	3 : 97	Quarz nachweisbar
5—10	1 : 99	reines Feldspatdiagramm
5—10	3 : 97	Quarz nachweisbar
< 80	0,5 : 99,5	reines Feldspatdiagramm
< 80	1 : 99	Quarz nachweisbar

Muscovit kann in Mischungen neben Quarz und Feldspat durch die starke Linie  $\theta = 22^\circ 09'$  nachgewiesen werden. Diese führt bei einem Glimmeranteil zu einer Verstärkung der schwachen Feldspatlinie

$\theta = 22^\circ 14'$  ( $d = 2,55$ ). In der Fraktion  $< 2 \mu$  wurde nun die Nachweisbarkeit von Quarz neben Feldspat und Muscovit unter den gleichen Bedingungen wie für Quarz : Mikroklinmischungen mit Fe-Strahlung geprüft.

Tab. 8. Nachweisbarkeit von Quarz neben Feldspat und Muscovit

Quarz : Komponenten	Mischungsverhältnis %	Nachweisbarkeit
Quarz : Feldspat : Glimmer	7 : 86 : 7	Quarz nachweisbar
Quarz : Feldspat : Glimmer	5 : 80 : 15	Quarz nachweisbar
Quarz : Feldspat : Glimmer	5 : 68 : 27	Quarzlinien nicht erkennbar

Ein grosser Glimmeranteil setzte also die Nachweisbarkeit von Quarz in diesem Versuch etwas herab.

Die Aufnahmen von verschiedenen Mischungen mit Cu-Strahlung ergaben keine Vorteile gegenüber der Fe-Strahlung.

HARKORT (1939) hat, ohne genauere Angabe der Korngrösse, die Nachweisbarkeit von Quarz neben Kaolin an Standardmischungen zu 1% bestimmt. Als Beimischung zu „Ton“ konnte GÄRTNER (1939) noch 5% Quarz, neben organischem Mehlstaub noch 1% Quarz nachweisen.

Bei quantitativen Untersuchungen werden entweder die Interferenzlinien photometrisch ausgemessen (z. B. BALLARD 1940, MAGDEFRAU 1940, GORDON 1952), oder es wird die Intensität der abgebeugten Strahlung direkt mit einem Zählrohr bestimmt, wodurch der ganze photographische und photometrische Prozess und z. T. auch der Einfluss der Präparatdicke als Fehlerquelle wegfallen (FRIEDMANN 1945, CARL 1948, KLUG 1948, ENGELHARDT 1952). Bei der letzteren Methode werden etwas grössere Proben als bei der üblichen Pulveraufnahmetechnik benötigt. Da die Strahlungsintensität aber nicht nur von der Quantität der zu bestimmenden Substanz abhängig ist, sondern durch Gitterstörungen (Erhöhung des Reflexionsvermögens durch gestörte Gitter), Korngrösse (Abnahme der Intensität mit zunehmender Kristallgrösse), Packungsdichte (Intensitätsverminderung bei abnehmender Packungsdichte) usw. beeinflusst wird (ARMSTRONG 1946, WILCHINSKY 1951), müssen durch Eichung möglichst viele Fehlerquellen ausgeschaltet werden. Das kann durch Herstellung und Aufnahme künstlicher Mischungen geschehen oder, wie es in der Praxis häufiger durchgeführt wird, durch Beimischung einer Bezugssubstanz zu der zu untersuchenden Probe, wie z. B. MgO

(GORDON 1952),  $\text{CaF}_2$  (BALLARD 1950) usw., deren Linienintensitäten dann als Grundlage des Vergleichs dienen. Für solche Eichaufnahmen sind diejenigen Kameras besonders geeignet, welche gestatten, Aufnahmen von mehreren Präparaten gleichzeitig herzustellen (DE WOLFF 1948 und 1951).

Für quantitative Untersuchungen an Pulvern mit Korndurchmessern  $> 5 \mu$  beachte man die Überlegungen von ALEXANDER (1948).

Die bei Quarzbestimmungen in Stauben und die bei der Röntgenanalyse von Testmischungen gewonnenen Ergebnisse stimmen darin überein, dass ein Quarzgehalt über 10% mit einer Abweichung von wenigen Prozenten quantitativ bestimmt werden kann, während für geringere Anteile von Quarz die Methode ungenau wird (KINGSLEY 1950, GORDON 1952).

#### 4. Elektronenmikroskopische und -diffraktographische Methoden

##### a) Allgemeines und Präparierung

Die starke Vergrösserungsleistung und das bis auf ca. 20 Å gesteigerte Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes bedeuten eine wertvolle Hilfe bei Untersuchungen im Feinstaubbereich. Die Deutung der Ergebnisse hat jedoch mit grosser Vorsicht zu erfolgen.

Die Präparation von Staubteilchen bis zu etwa  $10 \mu$  erfolgt auf Objektträger, die von einer Kollodium-, Lack- oder von einer säurefesten Glasfolie (MÖLLENSTEDT 1947) überzogen sind. Man kann dabei einen Tropfen einer StaubSuspension auf dem Objektträger eintrocknen oder den Staub direkt aus der Atmosphäre darauf sedimentieren lassen. Eine gute Verteilung des Staubes liess sich erreichen, wenn der Staub mit dem in Amylacetat gelösten Kollodium verrieben und ein Tropfen der Mischung auf Wasser gespreitet wurde. Primäre Metallbedampfung des Objektträgers ergab ebenfalls eine aggregatfreiere Verteilung und erwies sich weiter als vorteilhaft zur Ausgleichung lokaler Überhitzungen, die bei der Elektronenbestrahlung grösserer Teilchen entstanden und die Folien zerstörten.

##### b) Objektbelastung

Ein Teilchen wird bei Bestrahlung mit Elektronen um so stärker erhitzt, je grösser und je dichter es ist. Die erreichbaren Temperaturen sind ferner vom Instrumenttypus abhängig. Die erhältlichen Angaben weichen beträchtlich voneinander ab (BORRIES 1944, RANG 1952). Nach MAHL (1947) nimmt eine Kollodiumfolie von  $10^{-5}$  mm zwischen  $1/1000$  und  $1/100$  Watt/mm<sup>2</sup> auf und wird bis auf 300° erwärmt, so dass sie nach

KÖNIG (1951) mit der Zeit graphitisiert wird. NOLL (1952) konnte Asbestfasern im Elektronenmikroskop völlig zerstören, und DAVIS (1950) beschrieb Schmelzerscheinungen besonders bei aggregierten Tonmineralien. Da EITEL (1951) festgestellt hat, dass die hexagonalen Kaolinformen auch bei Temperaturen von 1100° erhalten bleiben, ist anzunehmen, dass in den erwähnten Fällen ähnliche Temperaturen erreicht wurden. Es ist aber ebenso möglich, dass die Zerstörung nicht allein auf eine Temperaturwirkung zurückzuführen ist. Keine derartigen Erscheinungen konnten unter dem mit einer Kaltkathode ausgerüsteten Trüb-Täuber-Elektronenmikroskop (INDUNI 1945), mit welchem unsere Untersuchungen durchgeführt wurden<sup>1)</sup>, beobachtet werden. An gewissen bei Zimmertemperatur getrockneten Tonmineralien war einzig eine Wasserabgabe bei Bestrahlung festzustellen. Formen und Beugungsdiagramme aller untersuchten Mineralien wurden dabei nicht verändert.

### *c) Bestimmung des Mineralbestandes*

Das elektronenmikroskopische Bild allein liefert nur bei einem Teil der Mineralien genügend Anhaltspunkte, um eine eindeutige Kennzeichnung zu ermöglichen. Beispielsweise können Aufnahmen von Tonmineralien schon eine gewisse Ausscheidung der in Frage kommenden Substanzen erlauben, z. T. sogar charakteristische, zur Diagnose verwendbare Bilder ergeben (DAVIS 1950); ebenso lassen sich gewisse Asbeste nach ihren Formen identifizieren. Da jedoch das Elektronenmikroskop durch Ausschaltung der Linsen als Beugungsgerät verwendbar wird, kann von der beobachteten Probe eine Elektronenbeugungsaufnahme hergestellt und ihre Auswertung (THOMSON 1939, PINSKER 1953) zur Diagnose herangezogen werden. Bei einer derartigen Gemischanalyse treten allerdings, wenn nicht eine Vorrichtung zur Ausblendung einzelner Teilchen vorhanden ist, zu den bei der Röntgenanalyse erwähnten Schwierigkeiten neue Hindernisse hinzu. Wegen der kleinen Beugungswinkel werden noch mehr Linien zusammenfallen als bei Röntgendiagrammen. Bei zunehmender Korngrösse können Interferenzen von Mineralien fehlen, die wegen der starken Absorption der Elektronenstrahlen durch die Materie nicht mehr durchstrahlt werden; die zur Unterscheidung lamellarer Mineralien notwendigen Basisinterferenzen werden mit der normalen Technik nicht erfasst. Ferner lassen schon Spuren von Verunreinigungen störende Fremdinterferenzen entstehen. Eine weitere Erschwerung der Diagnose

<sup>1)</sup> Dem Vorsteher des Botanischen Institutes der Eidg. Techn. Hochschule, Herrn Prof. Dr. A. FREY-WYSSLING, sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt für die Erlaubnis zur Benutzung des Elektronenmikroskopes.

bringt die Tatsache mit sich, dass die Intensitätsverteilung nicht mit derjenigen der Röntgendiagramme übereinstimmen muss.

Es ist also auch hier vorteilhaft, durch eine vorhergehende Aufbereitung die Anzahl der Komponenten möglichst herabzusetzen. Bei geeigneter Folienwahl können aber auch auf dem Objekträger präparierte Teilchen chemischen Reaktionen unterzogen werden. So hat GÖTZIN (1948) vorgeschlagen, den auf Nitrozellulosefolien abgesetzten Staub, z. B. eine Mischung von Quarz und Silikaten, Flussäuredämpfen in feuchter Atmosphäre auszusetzen, wodurch Quarz und ein Teil der Silikatkieselsäure als  $\text{SiF}_4$  entfernt würden. Der Rückstand könnte dann mit Elektronenbeugung weiter untersucht werden. Durch KÖNIG (1950) wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Teilchen mit einer sehr dünnen Kohlehülle umgeben und nachfolgend mit Säuredämpfen behandelt werden. Während die Teilchen dadurch zerstört werden, bleibt die jetzt durchstrahlbare Kohlehülle zurück, so dass die ursprüngliche Teilchenform und -lage immer noch erkannt werden kann.

Neben rein diagnostischen elektronenmikroskopischen Untersuchungen kann weiter versucht werden, einen denkbaren Abbau der Mineralien in der Lunge nachzuweisen.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen wurde eine grosse Anzahl von Mineralien zu Vergleichszwecken aufgenommen. Es zeigte sich, dass die Erscheinungsformen eines Minerals derart variieren können, dass die Feststellung von Veränderungen, die sie in den Lungen erlitten haben könnten, stark erschwert oder unmöglich ist. Vergleichsaufnahmen von mit HCl oder HF behandeltem und von normalem Quarz zeigten, dass bei schwacher Ätzung keine deutlichen Unterschiede erkennbar waren (Tafel I, Fig. 3, 4). Erst die intensive Behandlung mit HF führte zu einer Abrundung der Teilchen (Tafel II, Fig. 1). Proben von Kaolin, die 1 Jahr nach Injektion aus dem Peritonealgewebe der Versuchstiere (Mäuse) gewonnen wurden, liessen keine Unterschiede gegenüber normalem Kaolin erkennen, obwohl dieser Stoff in ähnlicher Weise wie Quarz das Gewebe verändert hatte (WEBER 1952). Idiomorphe Kaolinitteilchen wurden auch in Lungenstaub durch PFEFFERKORN (1951) elektronenmikroskopisch nachgewiesen. Insbesondere BEINTKER (1949, 1950) hat Aufblätterungen lamellarer Mineralien, unregelmässige randliche Einbuchtungen, punktförmige Dichteunterschiede usw. als Anzeichen eines Abbaus in der Lunge gedeutet. Alle diese Erscheinungen können aber schon an normalen, durch Schaben oder Mahlen zerkleinerten Teilchen beobachtet werden (die Teilchen des Lungenstaubes werden bei der Stauberzeugung ebenfalls mechanisch beansprucht) oder sie können als

Artefakte, die durch Bestrahlung entstehen, gedeutet werden (PFEFFERKORN 1950, KÖNIG 1950) (Tafel II, Fig. 2—4).

Ein mit Äther, Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelsäure, Kaliumchlorat und Salpetersäure aus der Lunge eines schweren Silikosefalles extrahierter Staub wurde im Elektronenmikroskop untersucht. Auch hier zeigten die meisten Teilchen noch durchaus scharfe Kanten, z. T. auch idiomorphe Formen. Es ist nicht wahrscheinlich, dass es sich bei allen diesen Fällen um ganz zuletzt eingeatmete und nur darum nicht angegriffene Kristalle handelt. Ein Beweis für eine Anäzung kann also mit diesen Aufnahmen nicht geliefert werden (Tafel II, Fig. 5, 6; Textfig. 6).

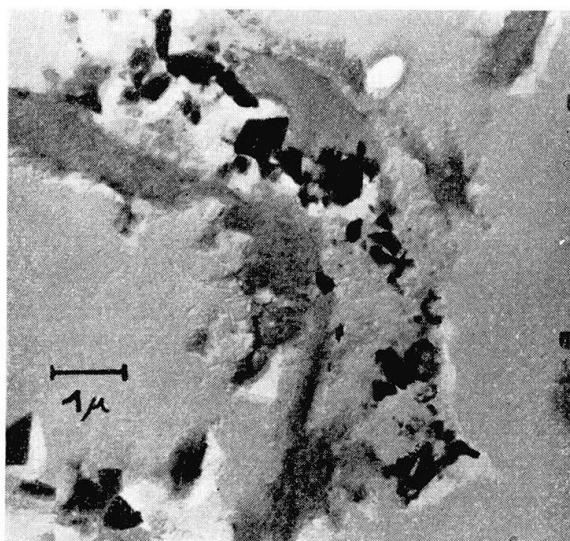


Fig. 6. Dünnschnitt durch experimentell erzeugtes fibrot. Knötchen der Maus.  
Mineralsubstanz: Quarz.

### 5. Möglichkeiten der Differentialthermoanalyse

Bei der Differentialthermoanalyse werden die bei Erhitzung in einem Mineral oder Mineralgemisch ablaufenden endothermen oder exothermen Reaktionen durch Messung der dabei entstehenden Temperaturdifferenzen zwischen Probe und einem inerten Material kontinuierlich verfolgt. Wird der Temperaturverlauf der Probe in einem Koordinatensystem gegen die Zeit aufgetragen, so ist die Fläche zwischen Nulltemperaturlinie und Kurve der Probentemperatur ein Mass für die Reaktionswärme (KERR 1948, FAUST 1948, MACKENZIE 1951, BOYER 1953). Durch Eichung mit einer Reaktion bekannter Wärmefreisetzung, z. B. der Quarzumwandlung bei  $573^\circ$  wird eine quantitative Auswertung der Kurven ermöglicht. KEITH

(1952) hat jedoch gezeigt, dass nur sorgfältig ausgelesene Quarzproben als Standardmaterial verwendet werden können, da Spuren von Verunreinigungen, Kristallgrösse usw. die Umwandlungstemperatur z. T. erheblich beeinflussen können.

Es hat sich weiter gezeigt, dass Lage und Amplitude der Kurve artcharakteristisch sind und zur Mineralbestimmung verwendet werden können. Besonders dazu geeignet sind die mit anderen Methoden oft schwerer zu charakterisierenden Tonmineralien, ferner Karbonate, Oxyde usw. In Gemischen können aber die typischen Kurvenbilder der Einzelmineralien verwischt werden, so dass eine Diagnose nur sehr vorsichtig gestellt werden darf (GRIM 1947). Da der Einfluss der Packungsdichte der Proben, der Korngrösse, des Probekörpers und derjenige der Empfindlichkeit der Temperaturmessung vorläufig nicht im einzelnen bekannt ist, werden die bisher durchgeführten quantitativen Bestimmungen auf Messungen an Testmischungen bezogen (SCHEDLING 1951). FAUST (1948) konnte bei der Analyse von Quarz eine Abhängigkeit von der Korngrösse auch in Fraktionen unter  $25\text{ }\mu$  nicht feststellen, während KERR (1948) bei Untersuchungen an Diaspor, GRIM (1947) bei solchen an Kaolinit zeigten, dass die Intensität der Reaktion stark durch die Korngrösse sowie durch den Kristallisationsgrad modifiziert wird. Die Genauigkeit bisher durchgeführter quantitativer Analysen von Mischungen mit Quarz beträgt 10—20%.

Die Differentialthermoanalyse kann bei der Staubuntersuchung in einigen Fällen zur qualitativen Untersuchung beigezogen werden, insbesondere, wenn im Gemisch Tonmineralien einen erheblichen Anteil ausmachen. Zur Analyse von Quarz sind die anderen besprochenen Methoden besser geeignet, insbesondere auch darum, weil sie mit weniger Probenmaterial auskommen.

## B. Beiträge zur Abklärung der pathogenen Wirkung von Mineralien

### I. ALLGEMEINES

Bei der Beschäftigung mit der Frage nach dem Schädigungsvorgang bei der Staublungenerkrankung besteht eine gewisse Versuchung, von einseitigem Standpunkt aus eine Erklärung der pathogenen Wirkung von Mineralien und Mineralgemischen zu unternehmen. Um aber zu vermeiden, dass über der Arbeit an den Detailproblemen die grossen Zusammenhänge nicht mehr erkannt werden, sind Versuche berechtigt und

notwendig, durch Zusammenfassung der verfügbaren Grundlagen zu einer Arbeitshypothese zu gelangen, die dann in enger Zusammenarbeit zwischen Mediziner und Anorganiker auf ihre Zweckmässigkeit geprüft werden kann. Die Bemühungen um die Grundlagen zur Abklärung der pathogenen Wirkung sind nicht nur darum so langwierig, weil ein äusserst komplexes biologisches System mit einem bei näherem Zusehen ebenfalls sehr komplizierten anorganischen Reagenten in Wechselwirkung tritt, sondern nicht zuletzt auch deshalb, weil lange Zeit eine wirksame Koordination der Forschung gefehlt hat. Sowohl vom Biologen als vom Anorganiker sind in diesem Zusammenhang Fragen zu beantworten, an deren Lösung in den betreffenden Fachdisziplinen von ganz anderen Problemstellungen aus schon jahrelang gearbeitet wird, wie z. B. diejenige nach der Natur und dem Bau der Bindegewebsfasern auf der einen, nach den Eigenschaften der Mineraloberflächen auf der anderen Seite. In der Charakterisierung von Zustand und Verhalten von Mineralien, insbesondere unter Berücksichtigung der Korngrösse, besteht hier die eine Aufgabe des Mineralogen, die zweite in der Stellungnahme zu den geläufigen Anschauungen über die Wirkungsweise sowie in der Ansetzung von Tierexperimenten zur Beantwortung dadurch aufgeworfener möglichst genau präzisierter Fragen nach spezifisch mineralogischen Kriterien.

## II. THEORIEN ÜBER DIE PATHOGENESE

Eingehendere Darstellungen der historischen Entwicklung der Anschauungen über die Entstehung der Staublungen finden sich in der Literatur (LANZA 1938, CAROZZI 1941, KING 1951).

Die im Laufe der Zeit aufgetauchten Hypothesen über den Schädigungsmechanismus lassen sich prinzipiell drei Gruppen zuordnen. Zu der einen gehören alle diejenigen, die in einer mechanischen Wirkung der harten, scharfkantigen Staubteilchen, sei es durch Reizung oder durch Verletzung des Gewebes die Hauptursache erblicken. Schon sehr früh standen dieser Ansicht Ergebnisse von Tierexperimenten entgegen (z. B. GARDNER 1923), so dass sie in dieser einfachen Form nicht aufrecht erhalten werden konnte. An ihre Stelle trat die Hypothese der chemischen Schädigung durch die Kieselsäure, die von den in der Lunge abgelagerten Quarzstaubdepots aus in Lösung gehe. Da Quarz als sehr widerstandsfähiges Material bekannt war (SOSMAN 1927) und zahlreiche Versuche zeigten, dass der Körper die in der Nahrung zugeführte wie auch die in die Blutbahn injizierte Kieselsäure auszuscheiden imstande war (KING 1934), setzte sich die neue Anschauung nur langsam durch, wurde aber

in den letzten Jahren fast allgemein als eine die meisten Erscheinungen deutende Erklärung anerkannt. Dem Grundsatz: „Ohne Kieselsäure keine Silikose“ standen kaum entgegengesetzte Befunde gegenüber. Die Diskussion kam aber u. a. deshalb nicht zur Ruhe, weil sich die meisten Silikate als relativ harmlos erwiesen und weil Kieselsäuregele und -sole im Tierversuch zu anders gearteten Reaktionen führten als Quarz. Hier setzten die Erklärungsversuche an, welche die Schädigung auf chemisch-physikalische Vorgänge, auf z. T. strukturbedingte Adsorption von Eiweissstoffen zurückzuführen versuchten.

Die neben diesen drei Hauptrichtungen auftauchenden Theorien und die sie beweisenden Versuche, wie z. B. die piezoelektrische Theorie, gewannen keine Bedeutung und konnten rasch theoretisch und experimentell widerlegt werden.

### III. UNTERSUCHUNGSMETHODEN

Als Hilfsmittel zur Abklärung der Schädigung kommen vor allem in Frage:

- a) statistische Untersuchungen;
- b) Tierexperimente;
- c) Laboratoriumsversuche über Eigenschaften und Reaktionen von Mineralien und von Geweben.

Statistische Untersuchungen können entweder ein gesamtes Bergaugebiet, eine ganze Industriegruppe umfassen (z. B. YAMAMOTO 1951) oder aber sich beschränken auf die Erfassung der Belegschaft eines einzelnen Betriebes (z. B. ÜHLINGER 1949), die einheitlich zusammengezettetem oder verschiedenartigem Staub ausgesetzt sein kann. Als Grundlage der Grossuntersuchungen dienen meist radiologische Befunde, die zuweilen vieldeutig sind und über deren Beurteilung hinsichtlich des Schweregrades der Veränderungen noch keine volle Übereinstimmung besteht. Auch werden oft wichtige Faktoren, wie Staubkonzentration und -exposition, vernachlässigt, oder es fehlen genaue Angaben über die Staubzusammensetzung und die Kornverteilung. Schlussfolgerungen über die Schädlichkeit der in Frage stehenden Gewerbestaube dürfen darum aus solchen Untersuchungen nur mit Vorsicht gezogen werden, da der Einfluss der zahlreichen Variablen auf das Ergebnis selten auseinander gehalten werden kann.

Das Autopsiematerial von Silikosefällen eines stauberzeugenden Betriebes kann ebenfalls systematisch auf die Zusammensetzung der

Lungenaschen hin untersucht werden. Es wird sich in den meisten Fällen um Mischstaube handeln. Ein darin in überwiegender Menge festgestellter Bestandteil ist aber damit noch nicht als schädlich nachgewiesen (z. B. Serizittheorie von JONES 1933); seine Wirkung muss im Tierversuch kontrolliert werden. Auch über die gegenseitige Beeinflussung der Staubkomponenten kann der Vergleich noch so zahlreicher klinischer und histologischer Befunde allein nichts Sichereres aussagen; eine experimentelle Abklärung ist notwendig (z. B. RAY 1951). LANDWEHR (1947) hat versucht, aus dem Vergleich der Silikosefälle im nordwestdeutschen Bergbau mit der Zusammensetzung der verarbeiteten Gesteine und der Bohrmehle auf die Schädlichkeit der dabei angetroffenen Mineralien zu schliessen. Er kam auf Grund seiner Untersuchungen zum Schluss, dass „Feldspat nicht ungefährlich ist und oft die Neigung zeigt, die Rolle des Quarzes zu übernehmen“. Im Tierexperiment erzeugt Feldspat nur eine geringe Fibrose (KING 1951, ebenso eigene Versuche).

Die Tatsache, dass in den meisten Fällen der Praxis Mischstaube zu den Pneumokoniosen führen, hat aber auch zur Folge gehabt, dass die Bedeutung gewisser Staubkomponenten für die Schädigung lange unterschätzt oder bestritten wurde. So blieb beispielsweise aus diesem Grunde die Frage der Schädlichkeit der kristallinen Kohlenstoffmodifikation Graphit lange Zeit offen, da Industriographit meist Quarz enthält, und erst im Laufe der Jahre fanden die Ergebnisse von Tierversuchen (BOVET 1952) ihre Bestätigung durch Fälle aus der Praxis (RÜTTNER 1952, JAFFÉ 1951), bei denen eine Quarzwirkung ausgeschlossen werden konnte. Ähnlich lange Zeit dauerte es, bis sich die Ansichten über die Pathogenität von Kaolin, Talk u. a. durch beweiskräftigere Befunde als es Röntgenaufnahmen sein können, bestätigen liessen. Das seltene Auftreten von Staublungenfällen, die durch die erwähnten Mineralien verursacht wurden, ist zum Teil darauf zurückzuführen, dass es in der Industrie nur selten zu einer langjährigen monomineralischen Staubexposition kommt.

Aus diesen Gründen spielt das Tierexperiment, das die Möglichkeit bietet, die Reaktion eines normalen Gewebes auf die Applikation reiner Mineralien mit bekannter Korngrösse und in bestimmter Konzentration zu prüfen, in der Staublungenforschung eine wichtige Rolle. Auch da gilt es, die Fragestellung genau zu präzisieren und alle störenden Faktoren zu erkennen und auszuschalten. Hier hat auch die Tätigkeit des Mineralogen einzusetzen, der die zu prüfenden Mineralien nach gemeinsamen Eigenschaften physikalischer, chemischer oder struktureller Art zusammenzufassen und diese zu charakterisieren hat. Jede

dieser Mineralgruppen sollte die Beantwortung einer bestimmten Frage erlauben.

Dass die zahlreichen, in vielen Ländern wiederholt durchgeföhrten Tierversuche zu widersprechenden Ergebnissen geföhrt haben und eigentlich nur darin übereinstimmen, dass es gelingt, mit Quarz und seinen kristallinen Modifikationen typische silikoseähnliche Bilder experimentell zu erzeugen, ist z. T. bedingt durch verschiedenartige Versuchsanordnungen, z. T. durch abweichende Interpretation von Reaktionen, die von den klassischen durch Quarz hervorgerufenen Veränderungen abweichen. Die angewendeten Applikationsarten unterscheiden sich durch die Zeitdauer, nach welcher eine Reaktion des Gewebes eintritt. Während beim Inhalationsversuch und bei intratrachealer Injektion Quarzstaub erst nach einigen Monaten zur Bildung von Knötchen föhrt, entstehen diese im Peritoneum schon nach einigen Wochen (RÜTTNER 1950<sub>1</sub>). Der zeitliche Verlauf bei den beiden ersten Methoden entspricht also eher den in der Praxis anzutreffenden Verhältnissen beim Menschen, während die Intraperitonealtechnik den Vorteil einer Zeitraffung bietet, so dass z. B. nach einem Jahr Wirkungen von Reaktionen zu beobachten sind, die normalerweise sehr viel langsamer verlaufen. Auch Intratracheal- wie Inhalationsversuche werden aber meist nach einem oder zwei Jahren abgebrochen, da die Versuchstiere nicht viel länger gehalten werden können, so dass damit langsam verlaufende Schädigungen oft nicht erkannt werden können. Die Intraperitonealtechnik ist ferner die einzige Methode, die es gestattet, Konzentrationen, deren Bedeutung meist stark unterschätzt wird, genau einzuhalten.

Durch RÜTTNER ist deshalb der Peritonealtest an der Maus für die Zürcher Silikosearbeitsgemeinschaft zum Standardtest bei der Prüfung der Gewebsreaktion auf definierte Mineralsuspensionen ausgebaut worden. Parallel dazu wird deren Wirkung im Intratrachealversuch geprüft (RÜTTNER 1950<sub>2</sub>). Da zur Erzeugung der typischen Gewebeveränderungen eine möglichst gleichmässige Verteilung des Staubes notwendig ist, die Verwendung von physiologischer Kochsalzlösung als Dispersionsmittel aber zur Ablagerung kleinerer und grösserer Staubaggregate an der Peritoneumwand föhrte, wurde in einem vergleichenden Sedimentationsversuch geprüft, ob sich in der isotonischen Salzlösung eine Koagulation bemerkbar mache. Fig. 7 zeigt, dass eine Quarzstaubfraktion < ca. 20  $\mu$  in einer Konzentration von 8,3 g/Liter in der Salzlösung einen deutlichen Koagulationseffekt gegenüber einem Parallelversuch in dest. Wasser erkennen lässt. Für die Tierversuche wurden daher in der Folge Suspensionen in dest. Wasser verwendet, gelegentlich stabilisiert durch Zugabe

von 0,1 molarer Natriumpyrophosphatlösung, das die Reaktion nicht beeinflusst und auch für sich allein injiziert keinerlei Wirkung ausübt, wie in Testversuchen festgestellt werden konnte. Die Verwendung von reinem dest. Wasser war schon von SIMSON (1940) empfohlen worden; allgemein wird aber noch mit Kochsalz- oder Ringerlösung gearbeitet.

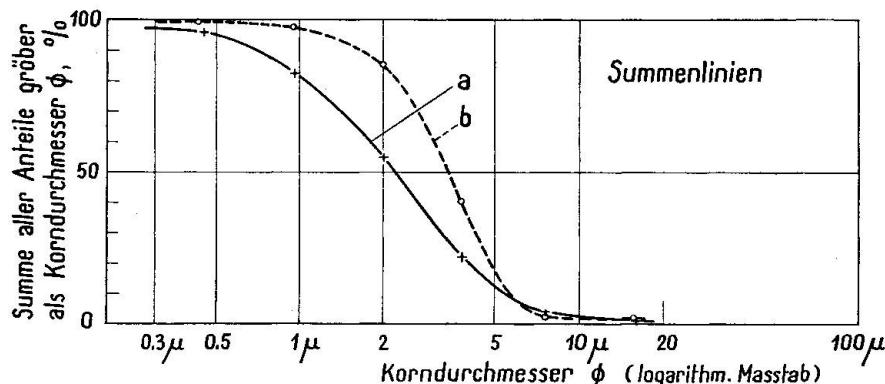


Fig. 7. Vergleichender Schlämmversuch von Quarz.

a = in Wasser, b = in physiologischer NaCl-Lösung.

Die Tierexperimente können durch Untersuchungen von Eigenschaften und Reaktionen der verwendeten Mineralien, durch Kennzeichnung der Blut- und Gewebeveränderungen mit modernen biochemischen Methoden (WIESINGER 1949, VIGLIANI 1950, BOSELLI 1951, GALE 1951, HOLT 1953) sowie durch Versuche an Gewebekulturen (POLICARD 1929, BELT 1947, JÖTTEN 1952) ergänzt werden.

#### IV. REAKTIONEN UND EIGENSCHAFTEN VON FEINKÖRNIGEN MINERALIEN

Während beispielsweise die chemische Zusammensetzung eines Minerals mit abnehmender Korngrösse nicht verändert wird, führt die dadurch bewirkte starke Vergrösserung der Oberfläche zu einer erhöhten Reaktionsbereitschaft und bei Teilchengrösse  $< 1 \mu$  weist das disperse System als Ganzes neue eigentümliche Eigenschaften auf, die bedingt sind durch die grossen Grenzflächen zwischen kleinen Massen.

##### 1. Löslichkeit

Die aus Ergebnissen von Tierexperimenten abgeleitete Hypothese einer langsamen Auflösung der Quarzteilchen im Lungengewebe gab zu zahlreichen Versuchen Anlass, bei denen die Quarzlöslichkeit in verschie-

denen Medien bestimmt wurde. Da sich das Gleichgewicht zwischen dem schwerlöslichen Bodenkörper und dem Lösungsmittel nur sehr langsam einstellt, mass man an Stelle der Sättigungskonzentration diejenige Menge Kieselsäure in mg/100 cm<sup>3</sup>, die unter bekannten Bedingungen in einem bestimmten Zeitraum in Lösung geht. Die gelöste Menge erweist sich als ziemlich gering, so dass der Nachweismethode grosse Bedeutung zu kommt. Insbesondere die Trennung von Gelöstem und Rückstand gelang erst nach Einführung von Membranfiltern und Zentrifugiermethoden in die analytische Technik. Erfolgt die Trennung in der Zentrifuge, so muss natürlich bei Verwendung höher viskoser Lösungsmittel wie Serum usw. die Zentrifugierdauer entsprechend verlängert werden, da sich sonst zu hohe Kieselsäurewerte wie z. B. diejenigen von EMMONS (1937) ergeben. Gravimetrisch kann die Kieselsäure nach Eindampfen der Lösung durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Abrauchen mit HF gemessen werden. Empfindlicher, vor allem bei sehr kleinen Mengen, ist die nach dem Vorgang von KING (1934) in den meisten Fällen angewendete Molybdatmethode. AMOR (1942) gibt ihre Genauigkeit für SiO<sub>2</sub>-Gehalte von 2—0,005 mg/cm<sup>3</sup> mit durchschnittlich 3,7% an. KING (1938) konnte zeigen, dass Ammonmolybdat mit echt gelöster Kieselsäure und mit den kleinsten Polymerisationsprodukten, nicht aber mit gröberen kolloidalen Kieselsäureteilchen reagiert, indem er durch Ultrafiltration unter Verwendung von Cellophanfiltern unter Druck einen Teil der mit Ammonmolybdat nachweisbaren Kieselsäure entfernen konnte, während in der Ultrazentrifuge keine Sedimentation reagierender Substanz beobachtet wird. Als wichtige Faktoren bei der Löslichkeitsbestimmung müssen Korngrösse, pH des Lösungsmittels, Verhältnis Staub : Lösungsmittel, Reaktionsdauer und Temperatur berücksichtigt, bei den Versuchen in physiologischen Lösungsmitteln Reaktionen zwischen Probe und Lösungsmittelbestandteilen in Betracht gezogen werden. Bei der Abschätzung der erreichbaren Genauigkeit der Methoden soll nicht übersehen werden, dass Quarzpulver verschiedener Herkunft abweichende Resultate liefern können.

Die in Tab. 9—13 zusammengestellten Angaben über die Löslichkeiten von Quarz, von amorpher Kieselsäure und von Silikaten sind unter verschiedenen Versuchsbedingungen gewonnen worden und können deshalb nicht direkt miteinander verglichen werden. Da sie hier aber nicht als Absolutwerte weitere Anwendung finden sollen, sind sie geeignet, wenigstens einen Einblick in das ungefähre Ausmass der Quarzlöslichkeit zu liefern. Vor allem von Interesse sind die Versuche unter möglichst körperähnlichen Bedingungen, wobei nicht nur Temperatur, pH und

Tab. 9. *Löslichkeit von Quarz in dest. Wasser*

Au-tor	Korn-grösse $\mu$	Verhältnis Staub:Lösungs-mittel	Zeit	Temp. °C	Löslichkeit mg/100 cm <sup>3</sup>	Methode und Nachweis
1					4,3	
2					3,8	
3					2,7	
4	1—15 Mittel 6	10 mg/100 cm <sup>3</sup>	2 Mte.	37	0,294	Geschüttelt. Ultrafiltration. N.: Kolorimetrisch nach King
5	„Sehr fein, viele $< 10$ “	10 mg/500 cm <sup>3</sup>		20 30 40 50 60 70 80 90 100	0,294 4,900 8,333 15,625 16,666 14,030 14,285 15,305 15,176	Einwirkungszeit bei jeder Temp.-stufe 15 Min. Jeweils 20 cm <sup>3</sup> Probe gezogen u. 10° höher erhitzt. N.: Kolorimetrisch
6	<2	5 g/1000 cm <sup>3</sup>	1 Mt. 3 Mte.		2,126 2,644	
7	5—45	0,5 g/25 cm <sup>3</sup>	48 h	37	0,2	Filtration. N.: Kolorimetrisch
8	50—250	4 g/40 cm <sup>3</sup>	1. 24 h 2. 24 h 3. 24 h 4. 24 h 5. 24 h 6. 72 h Periode	37	0,30 0,18 0,16 0,14 0,10 0,29	Alle 24 Std. Probe gezogen. N.: Kolorimetrisch

Autoren: 1: ARCHER 1932  
2: BRISCOE 1937  
3: DENNY 1937  
4: TITUS 1937

5: AMOR 1942  
6: BEGER 1949  
7: JEPHCOTT 1950  
8: CLELLAND 1952<sub>1,2</sub>

Tab. 10. *Löslichkeit von Quarz in physiologischen Lösungen*

Autor	Korngrösse $\mu$	Lösungsmittel	Verhältnis Staub zu Lös.-mittel	Zeit	Temp. °C	Löslichkeit mg/100 cm <sup>3</sup>	Methode und Nachweis
1	2-3	NaCl-Lösg. $p_H = 7,0$	0,5 g/ 30 cm <sup>3</sup>	7 Tage	Z.T.	6,4	N.: Rückstand gravimetrisch
2	„Sehr fein, viele < 10“	0,85%ige NaCl-Lösg. $p_H = 6,8$				1,543	N.: Kolorimetrisch
	„Sehr fein, viele < 10“	0,85%ige NaCl-Lösg. + $CO_2$ , $p_H = 5,2$				0,5058	$CO_2$ -Druck = 400 mm Hg. N.: Kolorimetrisch
3	20-40	NaHCO <sub>3</sub> -Lösg. 1%ig	0,1 g/ 100 cm <sup>3</sup>	1 Tag	37	0,71	Filtration N.: Kolorimetrisch
				3 Tage	37	0,97	
				5 Tage	37	1,02	
				8 Tage	37	1,20	
				2 Std.	100	1,25	
				4 Std.	100	1,46	
				6 Std.	100	2,02	
	< 5	NaHCO <sub>3</sub> -Lösg. 1%ig	0,1 g/ 100 cm <sup>3</sup>	1 Tag	37	0,70	
				3 Tage	37	1,65	
				5 Tage	37	2,08	
				8 Tage	37	2,74	
				2 Std.	100	2,05	
				4 Std.	100	4,15	
				6 Std.	100	4,37	
4	< 6	NaHCO <sub>3</sub> -Lösg. 1%ig	3 g/ 100 cm <sup>3</sup>	24 Std.	37	16,6	2 Std. zentri-fugiert. N.: Kolorimetrisch
				48 Std.	37	19,2	
1	2-3	NaCl-NaHCO <sub>3</sub> - + $CO_2$ $p_H = 7,3-7,5$	0,5 g/ 30 cm <sup>3</sup>	7 Tage	Z.T.	8,6	Einleitung v. $CO_2$ . N.: Rückstand gravimetrisch
5	5-45	nach King modifizierte Ringerlösung. $p_H = 7,4$	0,5 g/ 25 cm <sup>3</sup>	48 Std.	37	2,3	Ringer Lösg.: 10 g NaHCO <sub>3</sub> + 0,42 g KCl + 0,48 g CaCl <sub>2</sub> + 2 g Dextrose, m. H <sub>2</sub> O auf 1 L erg. Filtration. N.: Kolorimetrisch
				48 Std.	Z.T.	1,4	

Autoren: 1: ROBERTSON 1937  
2: AMOR 1942

3: KING 1937  
4: WHITEHOUSE 1937

5: JEPHCOTT 1950

Autor	Korngrösse $\mu$	Lösungsmittel	Verhältnis Staub zu Lös.-mittel	Zeit	Temp. °C	Löslichkeit mg/100 cm <sup>3</sup>	Methode und Nachweis
						< 1 $\mu$ 1-2 $\mu$ 2-5 $\mu$	
6	< 1 1-2 und 2-5	4 cm <sup>3</sup> Ringerlösng. + 1 cm <sup>3</sup> Glyoxalin-puffer. $p_H = 7,4$	2 g/ 100 cm <sup>3</sup>	2 Tage 1 Woche 2 Woch. 3 Woch. 4 Woch. 5 Woch. 6 Woch. 7 Woch. 8 Woch. 10 Woch. 12 Woch. 14 Woch. 16 Woch. 18 Woch. 20 Woch.	37	14,3 14,0 7,7 16,9 16,5 9,4 16,6 13,8 9,4 15,1 6,8 2,7 16,3 4,5 1,5 17,1 3,8 1,4 12,4 1,8 0,7 4,3 1,3 0,41 3,5 0,87 0,32 3,1 1,30 1,40 2,25 0,88 0,54 2,16 1,40 0,83 1,71 0,93 0,60 1,46 0,73 0,71 1,50 0,74 0,81 9,7% 4,5% 2,5% total gelöst	Geschüttelt. 1 h b. 3000 T. zentrifug., de- kantiert, fil- triert. Neue Lösg. z. Staub gegeben. N.: Kolorimetris.
7	< 2	Ringerlösng. + Glyoxalin- puffer. $p_H = 7,4$			37	13	
8	50-250	Wasser + Borat- puffer. $p_H = 7,5$	4 g/ 40 cm <sup>3</sup>	48 Std.	37	0,74	N.: Kolorimetris.
	50-250	Wasser + Borat- puffer. $p_H = 7,5$	4 g/ 40 cm <sup>3</sup>	1. 24 h 2. 24 h 3. 72 h 4. 72 h Periode	37 37 37 37	0,84 0,20 0,41 0,32	Quarzkristall pulv. m. HCl behandelt. N.: Kolorimetris.
	100- 400	Wasser + Borat- puffer. $p_H = 7,5$	4 g/ 40 cm <sup>3</sup>	1. 24 h 2. 24 h 3. 72 h 4. 72 h Periode	37 37 37 37	0,34 0,25 0,53 0,39	Lochaline- Quarzsand. N.: Kolorimetris.
	um 250	Wasser + Borat- puffer. $p_H = 7,5$	4 g/ 40 cm <sup>3</sup>	4 Tage 10 Tage 17 Tage 33 Tage 59 Tage	37 37 37 37 37	4,55 5,85 6,28 7,49 8,78	Quarzkristall pulverisiert. N.: Kolorimetris.
9	0,25-10	Wasser + Borat- puffer. $p_H = 7,5$	0,2 g/ 40 cm <sup>3</sup>	48 Std.	37	2,30	Quarzkristall pulv.m.HCl beh. N.: Kolorimetris.
	0,25-5	Wasser + Borat- puffer. $p_H = 7,5$	0,2 g/ 40 cm <sup>3</sup>	48 Std.	37	0,99	Lochaline- Quarzsand m. HCl behandelt. N.: Kolorimetris.

Tab. 11. Löslichkeit von Quarz in Körperflüssigkeiten

Autor	Korngrösse $\mu$	Lösungsmittel	Verhältnis Staub zu Lös.-mittel	Zeit	Temp. $^{\circ}\text{C}$	Löslichkeit mg/100 cm $^3$	Methode und Nachweis
1	1-12	Blutserum Mensch. $\text{p}_\text{H} = 7,6$	10 g/ 200 cm $^3$	2 Mte	37,5	5	Zentrifugiert. N.: Gelöstes gravimetrisch
2		Blutserum				8,9	N.: Kolorimetrisch
3	Mittel 1,5	Blutserum	10 mg/ 100 cm $^3$	2 Mte	37,5	0,05	Geschüttelt. Ultrafiltration. N.: Kolorimetrisch
4		Aszitesflüss.	2 g/ 100 cm $^3$	4 Tage 8 Tage 16 Tage	37	4,53 5,91 5,82	Filtration. N.: Kolorimetrisch
5		Aszitesflüss.	2 g/ 100 cm $^3$	1 Tag 3 Tage 6 Tage	37	4,4 5,4 7,0	N.: Kolorimetrisch
6	„fein“	Pleuraexsudat 3 verschiedene Proben. $\text{p}_\text{H}$ nach Reaktion 7,6, 7,8 bzw. 8,5	20 g/ 90 cm $^3$	Tag 14 28 42 56 70 84	37	Probe A 2,885 16,625 20,885 23,809 27,809 24,390  Probe B 20,625 19,600 20,885 23,809 27,809 24,390  Probe C 22,125 22,500 27,600 27,600 26,825 28,330	Gelegentlich geschüttelt. N.: Kolorimetrisch
		Blutserum der Kuh			37	25,625	

Autoren: 1: EMMONS 1937  
2: KING-McGEORGE 1938  
3: TITUS 1937

4: KING 1937  
5: KING-ROMAN 1938  
6: AMOR 1942

Tab. 12. *Löslichkeit amorpher Kieselsäure*

Autor	Substanz	Lösungsmittel	Verhältnis Staub zu Lös.-mittel	Zeit	Temp. °C	Löslichkeit mg/100 cm³	Methode und Nachweis
1	Kiesel-säuregel	dest. Wasser				10,0	
2	Kiesel-säuregel	dest. Wasser	2 g/100 cm³		20 30 40 50 60 70 80 90 100	0,403 0,500 0,595 2,000 2,778 2,946 5,000 7,142 8,330	Einwirkungszeit bei jeder Temp.stufe 15 Min. Jeweils 20 cm³ Probe gezogen u. 10° höher erhitzt. N.: Kolorimetris.
3	Kiesel-säuregel	$p_H = 3$ $p_H = 11$				4 11	N.: Kolorimetris.
4	Quarzglas < 2 $\mu$	Ringerlösung	2 g/100 cm³		37	14	N.: Kolorimetris.
5	Kiesel-säuregel	Boratpuffer $p_H = 7,5$		2 Std. 24 Std. 123 Std. 143 Std.	37 37 37 37	3,0 15,2 14,3 13,5	Gleichgewicht nach 24 Std. N.: Kolorimetris.
1	Kiesel-säuregel	Pleuraexsudat				14,0	
6	Opal 1—10 $\mu$	Humanserum $p_H = 7,72$	10,4 g/120 cm³	2 Mte	37,5	8,7	Geschüttelt, zentrifugiert m. 3500 T/Min. während 15 Min. N.: Gravimetr.
7	Kiesel-säure amorph	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	96 Std. 192 Std.	37 37	7,04 7,12	N.: Kolorimetris.
3	Kiesel-säuregel	Aszitesflüss. $p_H = 7,5$		2 Std. 5 Std. 18 Std. 24 Std. 48 Std. 72 Std.	37 37 37 37 37 37	5,8 6,9 8,0 8,8 9,0 9,1	Gleichgewicht nach 24 Std. N.: Kolorimetris.
4	Kiesel-säure amorph	Blutserum			37	9,0	N.: Kolorimetris.

Autoren: 1: ARCHER 1932  
2: AMOR 1942  
3: KING 1938

4: KING-McGEORGE 1938  
5: CLELLAND 1952

6: EMMONS 1937  
7: KING 1937

Tab. 13. *Kieselsäure-Löslichkeit von Silikaten*

Autor	Mineral	Lösungsmittel	Verhältnis Staub : Lös.-mittel	Zeit	Temp. °C	Löslichk. mg/100 cm³	Nachweis
1	Olivin $< 2 \mu$	Ringerlösg.	2 g/100 cm³	140 Tage	37	2,7	Kolorimetrisch
	2–5 $\mu$	Ringerlösg.	2 g/100 cm³	140 Tage	37	1,5	
	5–10 $\mu$	Ringerlösg.	2 g/100 cm³	140 Tage	37	1,0	
	> 10 $\mu$	Ringerlösg.	2 g/100 cm³	140 Tage	37	0,9	
2	Augit 1–10 $\mu$	Rinderserum $p_H = 7,56$	9,9 g/220 cm³	2 Mte	37,5	2,5	Gravimetrisch
3	Chrysotil	dest. $H_2O$				11,2	
4	Chrysotil	dest. $H_2O$				2,1	
5	Chrysotil $< 15 \mu$	dest. $H_2O$				5,15	
2	Hornblende-asbest 1–15 $\mu$	Humanserum $p_H = 7,56$	9,4 g/140 cm³	2 Mte	37,5	8,1	Gravimetrisch
4	Serizit	dest. $H_2O$				0,7	
6	Serizit blätterig $< 2,5 \mu$	Natriumbikarbonat 1%ig	0,1 g/100 cm³	24 Std.	37	0,32	Kolorimetrisch
	Serizit faserig Länge 1–10 $\mu$	Natriumbikarbonat 1%ig	0,1 g/100 cm³	72 Std. 120 Std. 192 Std.	37 37 37	0,39 0,32 0,46	
	Breite: 0,1–1 $\mu$			24 Std. 72 Std. 120 Std. 192 Std.	37 37 37 37	0,51 0,57 0,62 0,78	
7	Serizit Mittlere Länge 6 $\mu$	dest. $H_2O$	10 mg/100 cm³	2 Mte	37,5	0,05	
8	Serizit $< 2 \mu$	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	72 Std. 144 Std.	37 37	1,7 1,6	Kolorimetrisch
2	Serizit 2–15 $\mu$	Humanserum $p_H = 7,88$	10 g/140 cm³	2 Mte	37,5	13,9	Gravimetrisch
8	Biotit	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	72 Std. 144 Std.	37 37	1,0 1,1	Kolorimetrisch
2	Biotit 2–20 $\mu$	Rinderserum $p_H = 7,62$	8,14 g/200 cm³	2 Mte	37,5	5,0	Gravimetrisch
9	Muscovit	NaCl + $NaHCO_3 + CO_2$ $p_H = 7,3—7,5$ NaCl $p_H = 7,0$		7 Tage	Z. T.	0,6	
				7 Tage	Z. T.	0,8	

Autor	Mineral	Lösungsmittel	Verhältnis Staub : Lös.-mittel	Zeit	Temp. °C	Löslichk. mg/100 cm³	Nachweis
6	Glimmer	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	192 Std. 384 Std.	37 37	1,0 1,8	Kolorimetrisch
8	Chlorit	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	72 Std. 144 Std.	37 37	1,1 1,4	Kolorimetrisch
4	Kaolin	dest. $H_2O$				0,7	
6	Kaolin	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	96 Std. 192 Std. 384 Std.	37 37 37	0,22 0,26 0,24	Kolorimetrisch
8	Kaolin $< 3 \mu$	Aszitesflüss.	2 g/100 cm³	24 Std. 72 Std. 144 Std.	37 37 37	0,1 0,1 0,1	Kolorimetrisch
10	Kaolin S. Wales	Ringerlös. $p_H = 7,4$	2 g/100 cm³	48 Std.	37	0,6	Kolorimetrisch
	Kaolin Cornwall	Ringerlös. $p_H = 7,4$	2 g/100 cm³	48 Std.	37	0,4	Kolorimetrisch
8	Talk	Ringerlös.			37	1,0	Kolorimetrisch
2	Talk 2-20 $\mu$	Rinderserum $p_H = 7,65$	8,9 g/140 cm³	2 Mte	37,5	4,9	Gravimetrisch
8	Feldspat $< 2 \mu$	Ringerlös.	2 g/100 cm³			1,0	Kolorimetrisch
2	Mikroklin 1-10 $\mu$	Rinderserum $p_H = 7,48$	10,8 g/220 cm³	2 Mte	37,5	2,2	Gravimetrisch
	Bytownit 1-10 $\mu$	Rinderserum $p_H = 7,53$	11,9 g/190 cm³	2 Mte	37,5	3,8	Gravimetrisch

Autoren:

1: KING 1947<sub>1</sub> 3: BRISCOE 1937 5: SMITH 1951 7: TITUS 1937 9: ROBERTSON 1937  
 2: EMMONS 1937 4: DENNY 1937 6: KING 1937 8: KING-ROMAN 1938 10: KING 1948

Pufferung des Lösungsmittels, sondern auch seine ständige Erneuerung zu beachten sind. Unter solchen Verhältnissen können einige Prozente Kieselsäure in Lösung gehen (KING 1947<sub>1</sub>). Die Angaben über die Löslichkeit von Quarz müssen ergänzt werden durch Bestimmung derjenigen der amorphen Kieselsäuremodifikationen und der Silikate, wobei wiederum durch Berücksichtigung oder Vernachlässigung der oben erwähn-

ten Faktoren, durch abweichende Bestimmungsmethoden keine übereinstimmenden Resultate zu erwarten sind. Bei Kieselsäuregelen ist ferner eine verschiedene Löslichkeit je nach Herstellungsart und Alterung wahrscheinlich.

Aus den dargestellten Resultaten geht hervor, dass im allgemeinen übereinstimmend eine leichte Zunahme der Quarzlöslichkeit von derjenigen in Wasser bis zu derjenigen in Körperflüssigkeiten festgestellt wurde. Etwas überraschend weisen die amorphen Kieselsäureformen gegenüber Quarz eine nicht sehr viel höhere Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln auf und die meisten Silikate geben weniger Kieselsäure in Lösung als Quarz. Es besteht damit eine merkwürdige Diskrepanz zwischen den Laboratoriumsversuchen und den Verwitterungsvorgängen in der Natur, bei welchen die Silikate sich als viel weniger widerstandsfähig als Quarz erweisen. Die Abnahme der Quarzlöslichkeit mit der Zeit, die Tatsache, dass nur bei Asbest, nicht aber bei Quarz ein Abbau in den Lungen festgestellt werden konnte, weisen darauf hin, dass sich die Verhältnisse nach einer längeren Zeitdauer dadurch verschieben können, dass nach Herauslösung der Kationen aus den Silikaten auch deren Kieselsäuregerüst einem Abbau stärker ausgesetzt sein kann und zerfällt. Es sind deshalb die Angaben über die für relativ kurze Zeiten bestimmten Löslichkeiten von Silikaten nur mit Vorsicht zu Aussagen über den Schädigungsmechanismus zu verwenden.

## 2. Der Oberflächenzustand feingemahlener Quarzteilchen

Die Bedeutung der Oberfläche für die Auslösung und den Ablauf von Reaktionen ist bekannt, ihre Untersuchung und Charakterisierung durch die Entwicklung neuer Methoden in den letzten Jahren bedeutend gefördert worden (ADAM 1941, GREGG 1951, HARKINS 1952). Auf indirektem Wege kann durch Adsorptionsversuche Aufschluss über die Oberflächen erhalten werden, mit Elektronenbeugung ist die Struktur, durch elektrophoretische Untersuchung die Teilchenladung direkt bestimmbar. An grösseren Kristallen sind durch Lackabdruckverfahren elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Oberflächenausbildung möglich geworden, und weiter ist die Morphologie der Grenzflächen durch Abtastmethoden, durch Interferometrie usw. erfassbar. Zusätzliche Angaben liefern U.V.-Spektren.

### a) *Chemische Untersuchungen*

Auf Grund chemischer Untersuchungen versuchte CLELLAND (1952<sub>1</sub>, 1952<sub>2</sub>) Aussagen über die Oberflächenstruktur zu machen, wobei er vor

allem von Löslichkeitsbestimmungen ausging. Die schon in den Versuchen von KING (1947) beobachtete und von CLELLAND bestätigte hohe Anfangslöslichkeit von Quarz schien ihm darauf hinzudeuten, dass jedes Quarzteilchen aus einer leicht löslichen amorphen Oberflächenschicht und einem schwerer löslichen kristallinen Kern zusammengesetzt sei, die allmählich ineinander übergehen sollten. Sowohl bei gemahlenem Quarzsand als auch bei Quarzpulver, das durch Mahlen von reinen Quarzkristallen gewonnen wurde, sei eine solche Schicht festzustellen, die in leicht alkalischem Milieu in kurzer Zeit (20—30 Tage) abgelöst werden könne. Es wurden nun eingehende Versuche durchgeführt, um das Verhalten dieser hochlöslichen Schicht abzuklären.

Eine Erhöhung der Löslichkeit konnte durch Behandlung mit HCl bewirkt werden, eine Abnahme dagegen war bei Vorbehandlung mit verschiedenen Lösungen von Chloriden und Sulfaten zu beobachten, und zwar eine um so stärkere, je höher das  $p_H$  der Lösungen lag. Die Löslichkeit von Quarzsand wurde aber auch durch Leitungswasser allein um mehr als die Hälfte herabgesetzt gegenüber der Löslichkeit von sog. nicht vorbehandeltem Quarz. Die meisten als normal bezeichneten Proben waren jedoch vorher geschlämmt, also auch mit Wasser „vorbehandelt“ worden! Trotzdem sollte sogar dest. Wasser eine Löslichkeiterniedrigung von 1,07 mg/100 cm<sup>3</sup> bei unbehandeltem Staub auf 0,74 mg/100 cm<sup>3</sup> bewirken. Diese Abnahme wird auf eine Ablösung der hochlöslichen Schicht durch die Vorbehandlung zurückgeführt. Auch beim Stehen an der Luft verringert sich die Löslichkeit nach drei Monaten von 1,38 auf 1,07 mg/100 cm<sup>3</sup>.

Versuche, die weggeätzte amorphe Schicht erneut zu erzeugen, ergaben, dass nach HCl-Behandlung bei Quarzsanden wiederum eine hochlösliche Schicht gebildet wurde, nicht aber bei Pulver von Quarzkristallen. Dieser Unterschied wurde damit erklärt, dass im Quarzsand ca. 0,3% Verunreinigungen zu finden waren. Ein Versuch mit einem nur zu 93 % aus Quarz bestehenden Sand schien diese Ansicht zu bestätigen, indem auch hier ein erneuter Anstieg der Löslichkeit nach der HCl-Ätzung gefunden wurde. Auch eine mechanische Behandlung, während welcher die Quarzteilchen mit Carborund- oder Quarzpulver < 80  $\mu$  zusammen einige Tage langsam umgerührt wurden, bewirkte eine Zunahme der ablösbarer Kieselsäure. Quarzglas, das in gleicher Weise geprüft wurde, verhielt sich gleich wie Quarz. Die merkwürdige Tatsache, dass sich auch auf Quarzglas eine in den Eigenschaften von einem Kern abweichende amorphe Oberflächenschicht bilden soll, wird darauf zurückgeführt, dass nur die äusserste hochlösliche Schicht echt

amorph sei, während im Kern Ansätze zur Kristallbildung vorhanden seien!

KING (1947) stellte einen Unterschied in der Ablösungsgeschwindigkeit zwischen groben und feinen Teilchen fest; bei solchen  $< 2 \mu$  wurden 5—6 Wochen, bei Fraktionen von 2—5  $\mu$  Ø dagegen nur 2—3 Wochen zur Entfernung der sog. Oberflächenschicht gebraucht.

Die unvoreingenommene Betrachtung der angeführten Ergebnisse zeigt zur Genüge, dass die Begründung der Theorie einer amorphen Oberflächenschicht durch Löslichkeitsuntersuchungen auf schwachen Füßen steht.

Von GIBB (1953), DEMPSTER (1952) und NAGELSCHMIDT (1952) wurden jedoch weitere, mit anderen Methoden erhaltene Versuchsergebnisse publiziert, welche alle das Vorhandensein einer amorphen Grenzschicht auf Quarz zu bestätigen schienen.

#### *b) Elektronendiffraktographische Untersuchungen*

Die postulierte amorphe Oberflächenschicht auf Quarz sollte mit Elektronenbeugungsversuchen nachweisbar sein, da Elektronenstrahlen von der Materie stark absorbiert werden und Interferenzen deshalb nur von den äussersten Gitterbereichen erzeugt werden. GIBB (1953) verwendete dazu Durchstrahlungs- und Reflexionsmethoden. Bei dieser sog. Reflexionsmethode wurde ein gleiches Pulverpräparat wie bei der Durchstrahlung verwendet, der Objektträger aber parallel zum Strahl gestellt. Es handelt sich also nicht um eine echte Reflexionsaufnahme, sondern die in den Strahl hineinragenden Quarzteilchen werden dort durchstrahlt, wo durchdringbare Kanten oder Ecken erfasst werden. Von einer echten Reflexion kann bei Pulverpräparaten höchstens dann gesprochen werden, wenn lamellare Teilchen planparallel dem Objektträger aufliegen. Die Korngrösse der von GIBB untersuchten Pulver betrug 0,25—10  $\mu$ . Von den mit HF geätzten und von ungeätzten Proben wurden bei Durchstrahlung Interferenzpunkte erhalten, zahlreichere und deutlichere aber von säurebehandeltem Material. Mit der sog. Reflexionstechnik und etwas erhöhter Beschleunigungsspannung (75 gegenüber 60 KV bei Durchstrahlung) wurden bei normalen Proben Interferenzlinien erzeugt, die von feinen Interferenzpunkten überlagert waren, während nach Ätzung mit HF nur noch Punkte vorhanden sind. Dieser Effekt wird auf die Ablösung der amorphen Schicht zurückgeführt, ist aber allein durch die Entfernung der feinsten Pulveranteile durch die Säure zu erklären. Die Tatsache, dass trotz der amorphen Schicht auch beim

ungeätzten Material Interferenzen auftreten, wird der Eindringtiefe der hohen angewendeten Beschleunigungsspannungen zugeschrieben, bei welcher auch die tieferen, kristallinen Gitterbereiche erfasst worden seien, während der Versuch mit nur 20 KV keine Interferenzen mehr erkennen liess. NAGELSCHMIDT (1952) gab die Dicke der postulierten Schicht mit ca. 300 Å an. Genaue Angaben über die Eindringtiefe der Elektronenstrahlen bei Pulverpräparaten können nicht gemacht werden, da die Absorption nicht nur von der Ordnungszahl der beteiligten Elemente, sondern noch von weiteren, schwer erfassbaren Faktoren, wie Oberflächenrauhigkeit usw. abhängig ist. Einige Anhaltspunkte mögen Messungen an Metallfilmen bekannter Dicke geben. Bei ca. 30 KV Beschleunigungsspannung verschwinden die Interferenzlinien von Nickelfilmen bei ca. 400 Å, Goldfolien liefern bis ca. 500 Å Dicke noch Beugungsringe, während Glimmerblättchen von 1000 Å Dicke nicht mehr durchstrahlbar sind. Erste Diffraktionsringe dagegen treten z. B. bei Nickelfilmen auf Kupfer bei ca. 10 Å auf; in vielen Fällen können aber schon 2—3 Å dicke Oberflächenschichten erfasst werden. HEAVENS (1953) berechnete, dass sich im ungünstigsten Fall eine amorphe Schicht von 40 Å auf Quarz nachweisen lassen müsse und zeigte, dass eine wenige Å dicke Aufdampfschicht von Aluminium, das in bezug auf Streufähigkeit mit Quarz ungefähr übereinstimmt, zu einem Verschwinden der Kikuchilinien führt, die bei Aufnahmen an kristallisierten Quarzbruchflächen zu beobachten sind. Unelastische Streuung führt aber nicht nur zu starker Absorption, sondern bewirkt auch eine intensive Untergrundschwärzung, in welcher die Interferenzlinien verschwinden können.

Es hat sich in eigenen Versuchen gezeigt, dass bei 40 KV Beschleunigungsspannung Quarzinterferenzen nur bei Verwendung dünner Kollodiumfolien beobachtbar wurden, während sie bei den üblichen Foliedicken, wie sie wegen der notwendigen Haltbarkeit für elektronenmikroskopische Aufnahmen verwendet wurden, in den meisten Fällen nur noch schwer zu erzielen waren. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass in den Versuchen von GIBB bei 25 KV die Absorption durch die Folie schon so stark war, dass praktisch keine Beugungslinien mehr erkannt werden konnten. Dies wird noch dadurch bestätigt, dass GIBB bei Durchstrahlung auch von geätztem Quarz nur relativ schlechte Interferenzen erhielt, dass dagegen seine „Reflexionsaufnahme“ der normalen Probe ein gut ausgebildetes Ringsystem erkennen lässt.

Eigene Elektronenbeugungsuntersuchungen waren ursprünglich vor allem dazu angesetzt worden, um in Testversuchen zu kontrollieren, ob eine mögliche Anäzung von Quarz in den Lungen mit diesem Hilfsmittel

feststellbar sei, und inwiefern Quarz schon bei der Extraktion verändert werde und die Untersuchung der Oberfläche nicht mehr gestatte. Sie wurden an zwei verschiedenen Apparaturen bei 41 und 58,8 KV und 0,4 bzw. 0,2 mA durchgeführt. Der Abstand Präparat-Film betrug im ersten Fall 986 mm, bei der zweiten Apparatur 710 mm. Als Filmmaterial wurde Typon FCK verwendet; die Belichtungszeiten lagen zwischen 1 und 10 Sekunden. Die Wellenlängen wurden durch Eichung mit  $\text{MgO}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  bestimmt:

$$41 \text{ KV} = 0,0604 \text{ \AA}$$

$$58,8 \text{ KV} = 0,0505 \text{ \AA}$$

Ein Unterschied zwischen HF-behandeltem und ungeätzttem Quarz von  $1-2 \mu$  Korngrösse, wie ihn GIBB gefunden hat, konnte nicht festgestellt werden (Fig. 8).

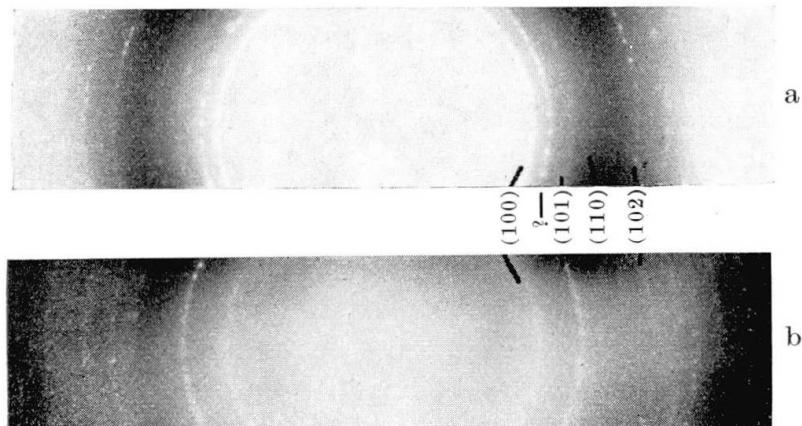


Fig. 8. Elektronenbeugungsaufnahmen von Quarz  $1-2 \mu$  mit 41 KV.  
a = normal, b = mit HF geätzt.

Dagegen stimmen die Intensitäten der beiden Aufnahmen nicht ganz überein. Bei Quarzpulvern, die während ca. 2 Monaten in dest. Wasser fraktioniert worden waren, konnte ferner bei allen untersuchten Fraktionen ( $0,3-1$ ,  $1-2$ ,  $2-5$  und  $5-10 \mu$ ) das Auftreten neuer Linien beobachtet werden, deren Netzebenenabstände nicht mit den für Quarz berechneten übereinstimmten (Fig. 8a und 9; Tab. 14).

Es zeigte sich, dass alle zur Extraktion des Staubes aus der Lunge in Frage kommenden anorganischen und organischen Lösungsmittel wie auch Glühen diese zusätzlichen Ringe zum Verschwinden brachten (Fig. 8b). Eine Änderung der Linienausbildung konnte einzig nach Kochen in konz. HCl in Form einer Verbreiterung beobachtet werden.

Hier bleibt also nach dem Angriff auf Quarz durch die Säure eine Gitterstörung zurück (Fig. 10), während die Ätzung mit HF eine blanke, gut kristallisierte Oberfläche hinterlässt. Die Proben wurden jeweils nach der Behandlung mit den Extraktionsmitteln zentrifugiert und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen.

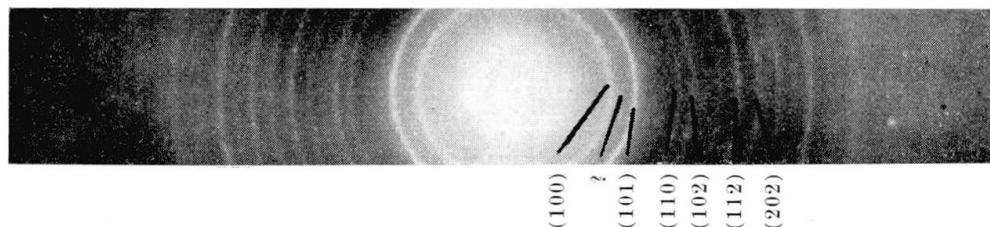


Fig. 9. Elektronenbeugungsaufnahme von Quarz mit 58,8 KV.

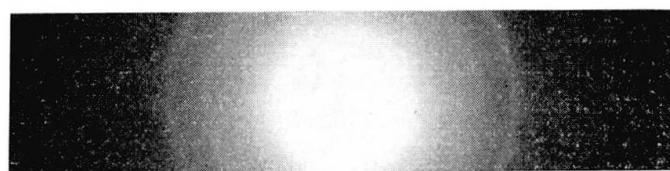


Fig. 10. Elektronenbeugungsaufnahme von Quarz 1—2  $\mu$  mit HCl gekocht, 41 KV.

In der Folge wurde der Entstehung der zusätzlichen Linien weiter nachgegangen, da vermutet wurde, dass sie durch ein Hydrat auf der Quarzoberfläche erzeugt würden, das sich während des langdauernden Kontaktes mit dem Wasser gebildet haben könnte. Die geschlämmten Proben wiesen nach Trocknen bei  $50^\circ$  die Ringe immer noch auf; nachdem sie aber ein halbes Jahr in trockener Zimmeratmosphäre aufbewahrt worden waren, konnten die Supplementsringe nicht mehr nachgewiesen werden. Wurden die Proben sofort nach der Trennung im Schlämmyylinder während 20 Minuten bei  $100^\circ$  getrocknet, lieferte die Elektronenbeugung ein normales Quarzdiagramm ohne zusätzliche Interferenzlinien. Bei einem weiteren Versuch wurde Quarz zunächst mit Säuren geätzt, gewaschen und dann in die Suspension Ozon eingeleitet<sup>2)</sup>. Die Aufnahme nach erneutem Waschen mit dest. Wasser zeigte, dass zusätzlich zum normalen Interferenzensystem von Quarz wiederum die gleichen Linien wie nach der Fraktionierung auftraten, während die Parallelaufnahme der geätzten gleichen Probe das normale Quarzdiagramm aufwies

<sup>2)</sup> Dr. E. ROHRER, Bassersdorf, hat mir in sehr entgegenkommender Weise sein Ozonisierungsgerät zur Verfügung gestellt, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tab. 14. Elektronenbeugungsaufnahmen von Quarz. Korngrösse: 0,3—1, 1—2, 2—5 und 5—10  $\mu$ 

			normal geschlämmt		mit HCl oder HF geätzt		bei 100° getrocknet		m. HCl od. HF geätzt, dann ozonisiert		mit $H_2O_2$ behandelt	
Ind.	Int.	d berechn.	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d	Int.	d
100	m	4,29	sst	4,20	m	4,20	s	4,21	sss	4,45	m	4,45
			st	3,73					sst	4,20	m	4,20
101	sst	3,35	m	3,32	st	3,30	st	3,35	s-m	3,30	st	3,30
			s	2,98					s	2,98		
									s	2,56	m	2,56
110	m	2,45	st	2,47	m	2,42	m	2,45	st	2,45	s	2,45
102	m	2,28	s	2,33					s	2,31	s	2,35
111	s	2,22	m	2,22	s	2,22	s	2,22	m	2,22	ss	2,22
200	m	2,10	s	2,10	ss	2,10	m	2,11	s	2,10	s	2,10
201	s	1,97	s	1,89	s	1,95	ss	1,97	m	1,95	ss	1,95
112	st	1,81	m	1,79	ss	1,80	m	1,81	s	1,79	m	1,79
202	m	1,66	s	1,63	ss	1,64	s	1,66	s	1,64	s	1,64

sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach,  
 sss = sehr sehr schwach.

(Tab. 14). Auf welche Weise bei dieser Behandlung durch Ozonisierung die vermutete Anlagerung von  $OH^-$  und  $H^+$  an die Quarzteilchen aktiviert wird, muss in einer besonderen Arbeit näher untersucht werden. Nach WEYL (1950) werden  $H_2O$ -Moleküle schon durch eine frische Quarzoberfläche rasch aufgespalten, wobei die  $Si^{4+}$  die  $OH^-$ -Ionen, die  $O^{2-}$  die  $H^+$ -Ionen adsorbieren. Bei kolloiden Kieselsäureteilchen konnte HAUSER (1951) mit Hilfe der Ultrarotabsorption nachweisen, dass die Oberflächen mit Hydroxylionen besetzt sind. Die Bestimmung der Adsorptionsisotherme durch MILLER (1954) deutete ebenfalls auf eine Wasseranlagerung an gebrochenem Quarz hin. Eine weitere Bestätigung für die Möglichkeit einer Wasseranlagerung an die Quarzoberfläche stellen potentiometrische Untersuchungen von SCHMIDT (1951) dar.

Bei Pulveraufnahmen muss natürlich damit gerechnet werden, dass die durch die kristallinen Kernbereiche erzeugten Interferenzen die Feststellung einer amorphen Oberflächenschicht verhindern. Die Tatsache

aber, dass sich die durch Ätzung mit HCl an der Oberfläche erzeugten Gitterstörungen nachweisen liessen, weist darauf hin, dass auch eine 300 Å dicke amorphe Schicht zu einer deutlichen Modifizierung der Interferenzen hätte führen müssen.

Eindeutige Aussagen über die Struktur von mechanisch beanspruchten Oberflächen sind nur aus Untersuchungen an Einkristallen zu erwarten. In der Literatur finden sich darüber verschiedene, z. T. widersprechende Angaben. Laueaufnahmen durch FINCH (1936) ergaben, dass die Politur von Quarzoberflächen mit Schmiegelpulvern Gitterstörungen von 70—100  $\mu$  Tiefe erzeugten. FINCH konnte nachweisen, dass Quarz zusammen mit Diamant, Granat, Saphir, Epidot, Olivin usw. einer Gruppe von Mineralien angehört, die auch nach Politur Punkt- und Ringinterferenzen liefert, während Orthoklas und Cordierit mit weiteren Mineralien eine Übergangsgruppe mit schwachen Punkt- und diffusen Ringinterferenzen bilden und dass schliesslich eine dritte Gruppe auszuscheiden ist mit Turmalin, Hämatit u. a., bei denen diffuse Halos auf die Bildung einer amorphen Schicht bei der Politur schliessen lassen. FINCH vermutete, dass bei der ersten Gruppe eine möglicherweise entstandene gestörte Schicht sofort wieder kristallisiert. DAVISSON hat nach Angaben von ARMSTRONG (1946) bei einer mit Schmiegel behandelten Quarzplatte mit Elektronenbeugung Ringe erhalten, die darauf hinweisen, dass an der Oberfläche zahlreiche beliebig orientierte Bereiche des gestörten Quarzgitters vorhanden sind, die aber immer noch kristalline Struktur aufweisen. Sie waren durch energische Bearbeitung der Platte mit Bürste und Seifenwasser entfernt! Eigene Reflexionsaufnahmen mit Elektronenbeugung an Quarzeinkristallen gelangen wegen der Aufladung der Kristalloberfläche nicht. Eine zu ihrer Verhinderung eingebaute Ionenquelle erwies sich als ungenügend. Mit einer verbesserten Apparatur führte STEINEMANN<sup>3)</sup> am „Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères“ Untersuchungen an Quarzoberflächen durch; einzelne Ergebnisse sind mir mit freundlicher Erlaubnis von Oscilloquartz S. A., Neuchâtel, zur Verfügung gestellt worden.

Tafel III, Fig. 1 zeigt die Reflexionsaufnahme einer unbearbeiteten Quarzoberfläche. Die Kikuchilinien verschwinden nach energischer trockener Politur des Quarzkristalles mit Quarzpulver, doch sind die Quarzinterferenzen noch schwach sichtbar (Tafel III, Fig. 2). Dies zeigt, dass auch unter den zur Erzeugung einer Politurschicht günstigsten Umständen, der Bearbeitung einer ebenen Oberfläche, durch gleich hartes Material auf

<sup>3)</sup> Herrn dipl. phys. S. STEINEMANN danke ich auch hier für seine wertvollen Ergänzungen.

Quarz keine amorphe Grenzschicht erzeugt werden kann. Die Störung der Oberfläche beschränkt sich auf eine „Aufrauhung“ durch Verdrehung grösserer Gitterbereiche gegeneinander, wodurch die Kikuchilinien zum Verschwinden gebracht werden. Erst die intensive Politur mit dem sehr viel härteren Corund führt zur Ausbildung einer echten Politurschicht auf der Quarzoberfläche, so dass auch eine Aufnahme unter kleinen Winkeln keine Interferenzen mehr erkennen lässt (Tafel III, Fig. 3). Es ist jedoch wahrscheinlich, dass auch diese Schicht nicht amorph ist, sondern aus kleinsten kristallinen Gitterbruchstücken besteht.

Die Versuche zeigen, dass bei den für eine gleichmässige und intensive Bearbeitung der Quarzoberflächen viel weniger geeigneten Bedingungen bei der Pulverisierung von Quarz eine homogene amorphe Oberflächenschicht von ca. 300 Å wohl kaum entstehen kann. Hier ist eine Gitterdeformation am ehesten an den am stärksten beanspruchten Kanten und Ecken der Teilchen zu erwarten.

### *c) Röntgenographische und differentialthermische Untersuchungen*

Bei der Ausarbeitung der quantitativen Röntgenuntersuchung nach der Debye-Scherrer-Technik fand GORDON (1952), dass Quarz  $< 2 \mu \varnothing$  im Vergleich zu nicht fraktioniertem Material Linien geringerer Intensität lieferte. Nach Ätzung mit HF dagegen war eine bedeutende Intensitätszunahme zu beobachten, so dass die Vergleichswerte von ungeschlämmtem Quarz bis auf ca. 5% erreicht wurden. Dies wurde auch hier dem Einfluss der postulierten amorphen Oberflächenschicht zugeschrieben, die keinen Beitrag zur Abbeugung der Röntgenstrahlung liefert. HIRSH (1938) hat dagegen auf röntgenographischem Weg, unter Verwendung streifenden Einfalls nachgewiesen, dass durch rohe Politur einer Quarzplatte eine Oberflächenschicht entsteht, die beim Biegen nicht zusammen mit der Platte deformiert wird, da sie entweder als Ganzes nicht mehr starr mit ihr verbunden, oder wahrscheinlicher, weil sie diskontinuierlich ausgebildet ist. Diese Grenzschicht ist aber kristallin.

DEMPSTER (1952) seinerseits schloss auf Grund differentialthermischer Untersuchungen ebenfalls auf die Existenz einer amorphen Übergangsschicht, da wiederum ein bei quantitativen Untersuchungen auftretendes Defizit bei der Quarzbestimmung nach Ätzung mit HF nicht mehr festgestellt werden konnte. Die Differenz soll dadurch entstehen, dass die amorphe Schicht an der  $\beta \rightleftharpoons \alpha$ -Umwandlung nicht teilnehme. Diese Versuche wurden mit Proben unternommen, bei denen nur eine durchschnittliche Korngrösse bestimmt war und die zahlreiche feine Teil-

chen enthielt. Diese werden aber bei der HF-Ätzung teilweise entfernt; ebenso führt die Säurebehandlung zu einer Änderung der Teilchenform. Beide Faktoren geben aber zu einer Veränderung der Packungsdichte Anlass. Orientierende Versuche mit einer leider erst bei Abschluss der Arbeit zur Verfügung stehenden Apparatur zeigten, dass die durch Variation der Packungsdichte bewirkte verschiedene Wärmeleitung zu abweichenden Reaktionen führen kann.

#### *d) Besprechung*

Die bei den chemischen Versuchen beobachtete höhere Anfangslöslichkeit von Quarz lässt sich ohne weiteres durch die zuerst erfolgende Lösung an dünnen Kanten, an Ecken erklären. Elektronenmikroskopische Bilder zeigen, dass beim unregelmässigen Bruch der Quarzteilchen dünne, durchstrahlbare Zonen entstehen (Tafel I, Fig. 3), und dass bei starker Ätzung mit HF eine Abrundung der Körner erfolgt, was auf Entfernung der energetisch benachteiligten vorspringenden und dünnen Teile hinweist (Tafel II, Fig. 1). Die gegenüber normalem Quarz erhöhte Löslichkeit nach HCl-Ätzung dürfte auf die in der Elektronenbeugungsaufnahme (Fig. 10) zum Ausdruck kommende Gitterstörung zurückzuführen sein. Ob die gefundene Bildung von Kieseläsäurehydrat die Löslichkeit zu beeinflussen vermag, kann nicht entschieden werden, wenn auch die Abnahme der Löslichkeit nach längerer Aufbewahrung in trockener Atmosphäre in Beziehung gesetzt werden könnte mit dem entsprechenden Verschwinden der zusätzlichen Interferenzlinien.

Die beiden sich gegenüberstehenden Ansichten über die Oberflächenstruktur gemahlener Quarzteilchen stimmen darin überein, dass sie eine von der Struktur einer normalen, unbehandelten Quarzgrenzfläche abweichende Ausbildung im Sinne einer verstärkten Gitterstörung annehmen. Während aber die englischen Forscher besonders auf Grund von indirekten Bestimmungen (Löslichkeit, Röntgenanalyse, Differentialthermoanalyse) zum Schluss kamen, dass es sich um eine amorphe, im Sinne der klassischen Beilbyschicht ausgebildete Grenzfläche handeln müsse, zeigen die direkten Untersuchungen mit Elektronenbeugung, dass die Oberfläche noch als kristallin bezeichnet werden muss. Der einzige Hinweis auf die Möglichkeit der Bildung einer amorphen Schicht wird durch die Politurversuche an Quarzplatten geliefert. Die Beanspruchung ist hier aber eine vollständig abweichende von derjenigen, die beim Mahlen der Teilchen auf diese ausgeübt wird und bei welcher hauptsächlich Kanten und Ecken in Mitleidenschaft gezogen und abgeschliffen werden.

### 3. Adsorptionsversuche

FREUNDLICH (1928) hat bei der Bestimmung der kataphoretischen Wanderungsgeschwindigkeit von Quarzteilchen in Eiweisslösungen festgestellt, dass die Körner beim Kontakt mit Eiweiss sofort von einer adsorbierten Hülle umgeben werden, was sich darin äussert, dass sie nun mit der Geschwindigkeit von Eiweiss bewegt werden. Eine solche Umhüllung ist auch beim Eintauchen in die Lungenflüssigkeit zu erwarten und die Frage ist die, ob diese erste Adsorption einen entscheidenden Faktor bei der Auslösung der Gewebeveränderungen darstellt, z. B. dadurch, dass gewisse Mineralien eine besonders starke Adsorption veranlassen oder dass ganz bestimmte Eiweisskomponenten selektiv angelagert werden. Leider sind erst Ansätze zur experimentellen Abklärung dieser Probleme vorhanden. So fand HOLZAPFEL (1941, 1953) eine bevorzugte Adsorption von Galaktose an Quarz und an Asbest. Nach KING (1951) wurden alle geprüften basischen Farbstoffe von Quarz adsorbiert, nicht aber saure oder neutrale.

Eigene Versuche wurden mit Chrysotilasbest, der auf hydrothermalem Weg synthetisch hergestellt worden war, durchgeführt<sup>4)</sup>. Es handelte sich um kurze, meist weniger als  $120\text{ }\mu$  lange Fasern, wie sie bei den ersten Synthesen gewonnen wurden. Das Ziel war, die Anlagerung und Denaturierung von Eiweiss festzustellen und wenn möglich den Asbestoskörperchen ähnliche Gebilde zu erzeugen. Die Versuchsanordnung war recht primitiv. In ein Glasrohr von 5 mm Durchmesser, das auf der einen Seite zu einer feinen Spalte ausgezogen war, wurde der Asbest gegeben, so dass er ein dichtes Filter bildete, dann die ca. 1 m lange Röhre mit Eiweisslösung aufgefüllt. Die Durchflussgeschwindigkeit wurde so reguliert, dass die Röhre über Nacht leerlaufen konnte, worauf sie erneut mit Serum gefüllt wurde. Nach Abgiessen der restlichen Eiweisslösung wurde der Asbest auf Objektträger präpariert und unter dem Phasenkontrastmikroskop untersucht. Die Versuche dauerten jeweils 48 Stunden. Geprüft wurden  $\gamma$ -Globulin, Albumin, Humanserum aus einer Plasmakonserve, und Schweineserum, das durch Zentrifugierung von frischem Blut gewonnen wurde. Während bei  $\gamma$ -Globulin und bei Albumin keine Anlagerungen beobachtet werden konnten, waren die Versuche mit Human- und mit Schweineserum erfolgreich. Tafel IV, Fig. 1, zeigt ein hantelförmiges Gebilde, wie es in Asbestoselungen gelegentlich gefunden wird, während in Tafel IV, Fig. 2, eine gleichmässig von Eiweiss umhüllte

<sup>4)</sup> Für die Überlassung dieses Materials danke ich Herrn dipl. phys. F. BALDUZZI bestens.

Asbestnadel dargestellt ist. Unter dem Mikroskop wurde nun dest. Wasser auf das Präparat gegeben und mit einem Fließpapier durchgesaugt bis praktisch alles nicht adsorbierte Eiweiss entfernt war. Die Anlagerungen selber konnten erst durch Zugabe eines proteolytischen Fermentes abgebaut werden, so dass dann die blanke Asbestnadel zurückblieb (Tafel IV, Fig. 3, 4).

Es wäre nun zu prüfen, ob aus dem Plasma eine Eiweisskomponente bevorzugt angelagert worden ist, denn der negative Ausgang der Versuche mit Globulin und Albumin beweist natürlich bei den sehr unbiologischen Verhältnissen noch nichts. Dazu sollten Filtrationsversuche durch verschiedene Mineralien angesetzt und die Zusammensetzung des Serums vor und nach Filtration papierchromatographisch oder elektrophoretisch geprüft werden.

Einen Hinweis auf die zu erwartenden Ergebnisse könnten Blutuntersuchungen von Silikotikern liefern, wie sie von verschiedener Seite unternommen worden sind (VIGLIANI 1950, BAUER 1950, BOSELLI 1951, LACHNIT 1951). Eine prozentuale Zunahme von Globulin (VIGLIANI), von Fibrinogen und eine leichte Abnahme von Albumin (LACHNIT, BOSELLI) konnte in vielen Fällen bestimmt werden. Da die Gesetzmässigkeit dieser Befunde aber auch für diagnostische Zwecke nicht genügt und überdies für eine solche Reaktion auch andere Faktoren verantwortlich sein können, so sind noch weniger Aussagen möglich über eine eventuelle selektive Adsorption. Die Verhältnisse sind viel zu komplex und die Reaktionen des Körpers auf Gleichgewichtsstörungen durch verschiedene Konzentrationen von inhaledtem Staub nicht bekannt.

## V. MINERALEIGENSCHAFTEN UND GEWEBSREAKTION

Die aus Tierexperimenten, klinischen und röntgenologischen Untersuchungen, ferner die aus Befunden von Autopsien von Staublungenfällen gewonnenen Beobachtungen können nach verschiedenen Gesichtspunkten zusammengefasst werden. Bisher wurden die beteiligten Mineralien meist zu drei oder vier Gruppen, z. T. nach chemischen, z. T. nach morphologischen Gesichtspunkten vereinigt. Zur ersten gehörten z. B. die Modifikationen der reinen Kieselsäure, zur zweiten die Silikate, zur dritten faserige Silikate, vor allem Asbest, und zur vierten endlich Oxyde, Karbonate usw. (z. B. NAGELSCHMIDT 1949). Bei der im folgenden versuchten Auswertung war zu beachten, dass nicht nur über die Schädlichkeit eines Minerals beim Menschen keine Übereinstimmung der Meinun-

gen besteht, sondern dass auch die Ergebnisse der Tierversuche in verschiedener Weise gedeutet werden. Dies kommt einerseits daher, dass die Histologen die im Tierexperiment erzielten Veränderungen nicht in gleicher Weise interpretieren, dass anderseits die Versuchsanordnungen hinsichtlich Konzentration, Korngrösse, Oberfläche, Applikationsart, Versuchsdauer, Tierart usw. voneinander abweichen. Bei den im Laufe der Jahre bekannt gewordenen seltenen Fällen aus der Praxis, bei denen eine Pneumokoniose in mehr oder weniger monomineralischer Staubatmosphäre entstanden ist, sind Konstitutionseinflüsse, Schwere der Arbeitsbedingungen, Staubexposition nach Dauer und Konzentration, Komplikation durch andere Krankheiten usw. oft unbekannte Faktoren. Je nach dem Standpunkt wird deshalb das gleiche Mineral als pathogen oder als inert bezeichnet.

Bei den im Tierversuch verwendeten Konzentrationen führt Quarz nach wenigen Wochen oder Monaten zur Bildung fibröser Knötchen. Beim Menschen sind meist einige Jahre dazu notwendig. Mineralien, die im Tierversuch erst nach sehr langer Zeit zu Veränderungen der Gewebe führen, werden auch im praktischen Fall bei meist geringerer Konzentration erst nach Jahrzehnten schädlich wirken oder innerhalb der Erlebenszeit nur zu leichten Veränderungen Anlass geben. Ein Stoff, der nur eine leichte Fibrose hervorruft, kann wohl bei Angaben über seine praktische Schädlichkeit als inert bezeichnet werden. Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Mineral und Organismus im Experiment dagegen ist abzuklären, ob ein evtl. wenig veränderter Reaktionsmechanismus zu einem anderen zeitlichen Verlauf der Gewebeveränderungen führt. Es wird im folgenden einem Tierversuch, der die fibroplastische Wirkung eines Minerals gezeigt hat, grösseres Gewicht zuerkannt, als einem negativ ausgefallenen Versuch mit dem gleichen Stoff, da dieser eher einer ungeeigneten Versuchstechnik zuzuschreiben ist. Autopsien und Röntgenuntersuchungen werden dann bei der Auswertung zu berücksichtigen sein, wenn einwandfreie Analysen der Lungenstaube, bzw. der Betriebsstaubzusammensetzung vorliegen.

### 1. Bedeutung des Chemismus

Die Schädlichkeit der reinen kristallinen Kieselsäure in der Form von Quarz ist unbestritten. In der chemischen Theorie der Silikose (KING 1947) wird als Ursache die Ablösung molekular- oder kolloid-disperser Kieselsäure von Quarz durch die Gewebeflüssigkeiten angenommen. Die Prüfung amorpher kolloidaler Kieselsäure (GYE 1922, RÜTTNER

1954) zeigte schockartige Wirkung bei grossen Dosen im Tierexperiment, während bei kleineren Mengen in einigen Fällen nach längerer Zeit die Neubildung von Bindegewebe beobachtet wurde (GYE 1922, SIEGMUND 1935). Blutungen im Lungengewebe und Verzögerung der toxischen Reaktion bei intraperitonealer Applikation kolloidalen Kieselsäure gegenüber den intratrachealen und intravenösen Versuchen weisen darauf hin, dass es sich dabei um eine Wirkung resorbierten Kieselsäure zu handeln scheint. Kleine Mengen kolloidalen Kieselsäure werden durch den Körper auf den üblichen Wegen ausgeschieden. Dies lässt vermuten, dass die Reaktion auf Quarz auf einem anderen als auf dem Lösungswege zustande zu kommen scheint.

Durch die Tatsache, dass die meisten Staublungenfälle auf Mischstaube mit einem mehr oder weniger grossen Quarzgehalt zurückgeführt werden konnten, wurde aber die Auffassung bestärkt, dass ohne Mitwirkung von Kieselsäure keine Staublunge entstehen könne. Den anderen Bestandteilen wurde nur eine fördernde oder hemmende Wirkung zugebilligt. Die Ergebnisse von drei mit  $\text{SiO}_2$ -freien Stoffen durchgeföhrten Tierversuchen zeigen jedoch, dass die Entstehung eines kollagenen Bindegewebes nicht nur durch Lösung von Kieselsäure bewirkt werden kann, sondern dass andere Faktoren ebenso in Betracht gezogen werden müssen. Es handelte sich um BeO (MÜLLER 1952), Graphit (BOVET 1952) und Aluminium (RÜTTNER 1953), die alle in reinster Form zur Bildung konzentrisch geschichteter kollagener Fasern führten. Anderseits zeigen Tierversuche, dass Mineralien mit sehr ähnlichem oder mit gleichem Chemismus wie z. B. Serpentin und Chrysotilasbest (VORWALD 1951) oder Quarzglas und kristalliner Quarz (KING 1953, RÜTTNER im Druck) voneinander abweichende Reaktionen bewirken.

## 2. Physikalische und physikalisch-chemische Faktoren

### a) Mechanisch wirksame Eigenschaften (Härte, Kanten, Habitus)

Der Gedanke an eine mechanische Schädigung durch die harten, scharfkantigen Quarzteilchen wurde aufgegeben, als es GARDNER (1923) nicht gelang, mit dem noch härteren und ebenso scharfkantigen Karborund eine Bindegewebsneubildung im Tierversuche zu erzeugen, die mit derselben von Quarz vergleichbar war. Korund mit Härte 9 erwies sich im Intraperitonealversuch als inert (RÜTTNER 1950).

Beim Kondensieren von Quarzrauch werden feine kugelförmige, amorphe Teilchen gebildet (Fig. 11). Bei ihrer Reaktion mit dem Gewebe

kann die Wirkung scharfer Kanten ausgeschlossen werden. Sie führten aber in einer Fraktion  $< 1 \mu$  zur Erzeugung einer leichten Fibrose im Peritoneum der Maus (RÜTTNER 1954). Während diese Ergebnisse auf eine Nichtbeteiligung mechanisch wirksamer Faktoren bei der Auslösung der Gewebsdegeneration hinweisen, zeigen andere Versuche, dass mindestens die Grösse der Partikel eine entscheidende Rolle spielen kann. BEGER (1933) hatte gezeigt, dass die mittlere Länge der in Asbeststaublungen nachweisbaren Chrysotilnadeln um  $50 \mu$  liegt und dass die Fasern, allerdings selten, Längen bis  $100 \mu$  erreichen können. Das morphologische

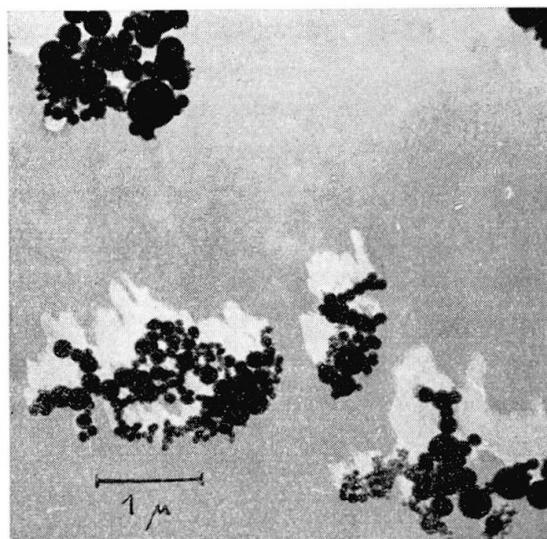


Fig. 11. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Quarzrauch.

Bild der Asbestose weicht allerdings von dem einer Quarzlunge in der Weise ab, dass die Fibrosierung mehr diffus als knötchenförmig ausgebildet ist. Niemand aber zweifelt daran, dass es sich dabei um eine echte Pneumokoniose handelt. Es darf demzufolge wohl auch im Tierversuch eine von der mit Quarz erzeugbaren abweichende Reaktion als pathogen bezeichnet und angenommen werden, dass die Ausbildung der Veränderungen durch die Teilchenform modifiziert werden kann. Vielfach wird aber eine diffuse Fibrosierung als nicht typisch und der erzeugende Stoff als inert bezeichnet. Die Kontrolle im Tierexperiment, ob die Teilchenlänge bei der Schädigung durch Chrysotilasbest tatsächlich eine massgebende Rolle spielt, ist deshalb schwierig durchzuführen, weil von den gebündelten Chrysotilfasern (Tafel IV, Fig. 5) nur sehr schwer eine feine Fraktion hergestellt werden kann. Wir versuchten es durch Schneiden auf dem Gefriermikrotom, doch resultierte auch damit immer ein

Gemisch mit Faserlängen zwischen 5 und 180  $\mu$  (BEHRENS 1951). Versuche an Mäusen und Ratten mit einer Probe, in der die Hauptmasse der Fasern zwischen 20 und 60  $\mu$  lang war, führten zur Ausbildung einer herdförmigen Fibrose. Etwas später standen aber kurzfaserige Fraktionen eines synthetischen Chrysotilasbestes (BALDUZZI 1951) zur Verfügung, doch konnten damit bis jetzt keine eindeutigen Resultate durch die Tierexperimente erhalten werden, da sie alle wegen Epidemien vorzeitig abgebrochen werden mussten. SMITH (1951) untersuchte die Wirkung eines kurzfaserigen (Faserlänge um 2,5  $\mu$ ) und eines langfaserigen rhodesischen Chrysotilasbestes mit intratrachealer Applikation bei Ratten. Während die erstere Fraktion nur zu leichten fibrotischen Veränderungen führte, erzeugte die zweite eine deutliche, mäßig starke Fibrose. Das für die Versuche von VORWALD (1951) verwendete Asbestmaterial war sehr unrein; im besten Fall, der langfaserigen Probe, betrug der Chrysotilanteil 75%, beim kurzfaserigen nur 14%. Im Rest fanden sich Serpentin, Magnetit, Karbonate, Talk, zuweilen auch etwas Quarz. (Ein Nachteil der Inhalationsversuche besteht eben darin, dass die Beschaffung einer genügenden Menge reinen fraktionierten Materials oft schwierig ist!) Auch hier wurde ein deutlicher Unterschied der Reaktion zwischen lang- und kurzfaserigem Asbest gefunden, indem die groben Fraktionen (Faserlänge um 50  $\mu$ ) zu einer intensiveren Fibrose führten. Besonders bei längeren Fasern wurden oft Asbestosekörperchen angetroffen. Von den verschiedenen geprüften Asbestvarietäten ergaben bei Faserlängen zwischen 20 und 50  $\mu$  eine Fibrose: Chrysotil, Amosit, Crocidolit, Tremolit. Keine Schädigung konnte mit Anthophyllit erzeugt werden, ebenso verliefen Versuche mit Glaswolle negativ. Dagegen soll auch Brucit ( $Mg(OH)_2$ ) zu einer Fibrosierung und zur Ausbildung von Pseudoasbestosekörperchen geführt haben. Tremolit ist im Gegensatz zu Chrysotil sehr spröde und lässt sich leicht zu einer Fraktion  $< 3 \mu$  zerkleinern. Tafel IV, Fig. 6, zeigt, dass dann aber nicht mehr eigentliche Fasern, sondern kurzstengelige Teilchen vorliegen. Im Intraperitonealversuch mit diesem Material bewirkte nur die Fraktion  $> 10 \mu$  eine Fibrose, kleinere Teilchen wurden phagozytiert. Das Vorkommen von Pseudo-Asbestosekörperchen beim Brucit, ebenso wie GLAUSERS (1951) Nachweis dieser Gebilde bei kubischem Carborund und bei Graphit zeigen, dass es sich dabei nicht um eine für Chrysotilasbest spezifische Wirkung handelt. Damit ist aber auch die Frage ihrer Bedeutung für den Schädigungsvorgang aufgeworfen. Die Unterschiede zwischen langfaserigem und kurzfaserigem Asbest weisen darauf hin, dass der Abbau der Asbestfaser, den BEGER (1933) in seiner schönen Arbeit eindeutig nachgewiesen hat, von sekundärer

Bedeutung für die Auslösung der Gewebeveränderungen ist, dass diese daher auf einen anderen Schädigungsfaktor zurückgeführt werden müssen.

*b) Piezoelektrizität*

In drei Arbeiten hat EVANS (1948, 1949<sub>1</sub>, 1949<sub>2</sub>) die Ergebnisse von Tierversuchen dargestellt, die beweisen sollten, dass nur piezoelektrische Stoffe zu einer Bindegewebsneubildung führen können. Obwohl es Schwierigkeiten bietet, sich die Entstehung eines piezoelektrischen Effektes bei einem beliebig orientierten Pulverpräparat in genügender Stärke überhaupt vorzustellen, wenn man berücksichtigt, mit welcher Sorgfalt piezoelektrische Platten senkrecht zu den polaren Achsen eines Kristalles geschnitten werden müssen, hat man sich doch die Mühe genommen, die Evanssche Theorie durch Tierversuche zu widerlegen (PRATT 1953). Es genügt zu erwähnen, dass nicht piezoelektrische Stoffe, wie z. B. Tridymit, sich ebenfalls als fibroplastisch erwiesen haben und dass die Kontrolle der von EVANS verwendeten Stoffe z. T. deren Unschädlichkeit ergab.

*c) Kristallstruktur*

Nachdem sowohl eine rein chemische als auch eine rein mechanische Wirkung ausgeschlossen werden konnte, muss noch untersucht werden, ob sich ein Zusammenhang zwischen dem Bau der Mineralien und der Schädlichkeit finden lässt. Dies wird durch die Tatsache erschwert, dass sich zwischen der klassischen Quarzstaubfibrose und der inerten Reaktion alle Übergänge feststellen lassen. Quarz zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass er in praktisch allen Fällen im Tierexperiment zu den nodulären Gewebsveränderungen führt, während bei Versuchen mit anderen Mineralien die Versuchsanordnung eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Es liegen Anhaltspunkte dafür vor, dass vor allem eine gleichmässige aggregatfreie Verteilung des Staubes von grosser Bedeutung ist; diese ist aber bei Quarz leichter zu erzielen als bei Graphit, Kaolin usw.

Jeder in den Körper gebrachte Stoff bewirkt eine unspezifische Fremdkörperreaktion. Die schädlichen Mineralien müssen darüber hinaus Eigenschaften aufweisen, die die Fremdkörperreaktion ausserordentlich verstärken (z. B. langfaseriger Asbest) oder die zur Überlagerung oder Erweiterung der unspezifischen Wirkung durch eine andersartige Reaktion führen. Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, dass die Schädigungsursache weder auf rein chemische noch auf rein mechanische Faktoren zurückgeführt werden kann. Da der Kontakt zwischen Organismus und Mineral an der Grenzfläche des Staubteilchens erfolgt, liegt

es nahe, den Einfluss der strukturbedingten Oberflächenausbildung zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck sollen die Mineralien, deren Wirkung aus Tierexperimenten und Praxisfällen bekannt ist, eingeteilt werden in:

1. Mineralien mit einer dreidimensionalen Gitterstruktur, bei der der Grossteil der Bindungsrichtungen nicht in einer bestimmten Ebene liegt, so dass ein unregelmässiger Bruch bei Zertrümmerung resultiert. Beispiel: Quarz, Cristobalit, Tridymit, Berlinit, Berylliumoxyd, Diamant, Olivin, Corund.
2. Mineralien mit einer dreidimensionalen Gitterstruktur, bei welcher eine grosse Anzahl von Bindungsrichtungen Netzebenen parallel läuft, senkrecht zu diesen eine schwächere Bindung vorhanden ist, was zur Ausbildung einer Spaltbarkeit führt. Beispiel: Feldspat.
3. Mineralien mit einer zweidimensionalen Schichtgitterstruktur und grosser innerer Oberfläche. Beispiel: Glimmer, Kaolin, Talk, Graphit, Brucit.
4. Mineralien mit Ketten- oder Bandstruktur. Beispiel: Chrysotil, Hornblenden.

Mineralien ohne ausgezeichnete Spaltbarkeit nach bestimmten Ebenen werden in allen Eigenschaften, bei denen die Oberfläche eine Rolle spielt, aktiver sein. So beim Wachstum, so aber auch bei Fragen der Adsorption, wo eine stärkere Bindung adsorbiert Stoffe erfolgen wird.

Sowohl Quarz als auch Cristobalit, Tridymit, Berylliumoxyd und Diamant erzeugen im Tierexperiment eine deutliche knötchenförmige Fibrose (RÜTTNER 1950, RÜTTNER im Druck, MÜLLER 1952, BOVET 1952). Olivin dagegen erzeugt nur eine leichte Kollagenbildung (KING 1945) und Corund erwies sich unter den gleichen Versuchsbedingungen als inert und wurde phagozytiert. Es finden sich also in der 1. Gruppe alle Übergänge von der intensiven Quarzwirkung bis zur harmlosen Reaktion auf Corund. Auch die Berücksichtigung des *Kristallbaus* für sich erlaubt keine Trennung in schädliche und unschädliche Stoffe.

Die Eigenschaften der Oberflächen aber werden nicht nur durch den Bau, sondern auch durch den Mineralchemismus bestimmt. Wenn die bei den Vertretern der ersten Gruppe entstehenden unregelmässigen Bruchflächen zur Freilegung zahlreicher unabgesättigter Bindungen führen, so wird das dadurch entstehende hohe Teilchenpotential auch von der chemischen Zusammensetzung abhängig sein. Es scheint, dass durch eine Variation des Oberflächenpotentials die abweichende Wirksamkeit der

verschiedenen Mineralien erklärt werden könnte. In der verwendeten Konzentration genügt das Teilchenpotential von Quarz, um eine intensive und weitgehende Denaturierung der umgebenden Eiweissverbindungen zu erzeugen, während schwächere Potentiale zu weniger durchgreifenden Reaktionen führen. Möglicherweise lässt sich auch die im Intratrachealversuch festgestellte schnellere Wirkung von Cristobalit und Tridymit (KING 1953) damit in Beziehung setzen. (Im Intraperitonealversuch erfolgt die Wirkung von Quarz schon derart rasch auf die unspezifische Frühreaktion, dass die Verkürzung der Reaktionszeit bei Anwendung von Cristobalit und Tridymit nicht beobachtet werden kann.)

Feldspat, als Vertreter der zweiten Gruppe, erzeugt eine leichte Fibrose (MOHANTY 1953, GARDNER 1938).

Einen weiteren Hinweis darauf, dass die Adsorption bei der Auslösung der Schädigung eine bedeutende Rolle spielt, liefert die Betrachtung der Ergebnisse von Tierexperimenten und Praxisfällen, bei denen Mineralien der dritten Gruppe beteiligt waren. Sowohl Kaolin als auch Graphit erwiesen sich im Tierversuch als schädlich. Über Gewebsläsionen beim Menschen durch diese Stoffe berichteten TARA (1948), BASTENIER (1950), THOMAS (1952), JAFFÉ (1951), RÜTTNER (1952). Sektionsbefunde liegen aber auch vor von Staublungenfällen, die durch Einwirkung von Talk entstanden waren (PORRO 1946, McLAUGHLIN 1950, FRIEDMANN 1952, JAQUES 1952). Die bis jetzt mit Talk durchgeführten Tierversuche zeigten kein eindeutiges Ergebnis (POLICARD 1940). Serizit erzeugte tierexperimentell eine geringe Fibrose (KING 1947<sub>2</sub>), ein Ergebnis, das wir in unsren eigenen Versuchen bestätigen konnten. VORWALD zeigte ferner (1951), dass auch Brucit, ebenfalls ein Schichtmineral, eine Fibrose hervorruft. In der Praxis entstehen Staublungen durch Schichtmineralien erst im Laufe einiger Jahrzehnte, so dass die Schwierigkeit einer tierexperimentellen Kontrolle verständlich ist. Diese Tatsache kann aber auch mit der andersgearteten Reaktion des Gewebes gegenüber Schichtmineralien in Parallelle gesetzt werden. Bei einer Zerkleinerung dieser Teilchen erfolgt im allgemeinen keine Freilegung unabgesättigter Bindungen, da sie nur durch Aufspaltung der einzelnen Schichtpakete möglich ist. Dagegen besitzen auch sehr kleine Teilchen immer noch einen lamellaren Bau und weisen dadurch eine sehr grosse innere Oberfläche auf. Die Reaktion mit dem umgebenden Eiweiss geht hier über eine Kapillaradsorption.

Eine Stütze erhält die Adsorptionshypothese aber auch durch die Beobachtungen bei Asbeststaublungen und durch die Tierexperimente mit Asbest. Wie schon erwähnt erzeugen langfaserige Fraktionen von

Chrysotil- und von Hornblendeasbest eine Fibrose. Die Versuche mit Glaswolle (VORWALD 1951) von gleicher Länge zeigten aber, dass eine rein mechanische Wirkung nicht zur Auslösung der Gewebsveränderungen zu genügen scheint. Die Asbeste zeichnen sich aber, und dies gerade in langfaserigen Fraktionen, durch eine weitere spezifische Eigenschaft, durch die Zusammenlagerung der Einzelfasern zu Faserbündeln aus (Tafel IV, Fig. 5). Dass diese Bündelung ebenfalls zu einer starken Vergrösserung der inneren Oberfläche führt, konnte BADOLLET (1951) zeigen, der mit Hilfe der Gasadsorption die Oberfläche von Chrysotilasbest und von verschiedenen anderen Faserstoffen wie Nylon, Wolle usw. bestimmte. Die Werte stiegen von Nylon mit 3100, Wolle 9600 bis zu Chrysotilasbest mit 130 000  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

Auch die Asbestose braucht zur vollen Ausbildung eine sehr viel längere Zeit als eine Silikose und steht damit in Übereinstimmung mit den Verhältnissen, wie sie bei Graphit-, Kaolin- oder Talkstaublungen angetroffen werden.

Die zahlreichen Schwierigkeiten, welche die Löslichkeitstheorie bei der Erklärung der Schädigungsvorgänge bietet, haben auch JÄGER (1950, 1951) bewogen, den Gedanken einer Eiweissadsorption an Quarz zu verfolgen. Er nimmt an, dass durch übereinstimmende Abstände beim Eiweissmolekül und beim Quarzgitter eine geordnete Anlagerung von Eiweiss zustande kommt und dass dadurch die Bildung von Peptidbindungen katalysiert werden könnte. Zur Erklärung einer weiter fortschreitenden Reaktion sieht er sich aber gezwungen, als nächsten Schritt eine Ablösung des angelagerten Eiweisses zusammen mit „abgeätzter“ Kieselsäure zu fordern, da nach seiner Ansicht die blosse Anlagerung von Eiweiss eher einen Schutz gegen den weiteren Angriff auf Quarz bieten würde, wie dies ja auch therapeutisch durch Umhüllung der Quarzteilchen mit Aluminium usw. versucht wird. Damit ist aber wiederum nur die Schädlichkeit von Quarz, nicht aber diejenige  $\text{SiO}_2$ -freier Verbindungen erklärbar. Eine derartige Mobilität von An- und Abtransport frischer bzw. geschädigter Eiweissverbindungen erscheint nicht wahrscheinlich.

Der Schädigungsfaktor scheint eher in einer irreversiblen lokalen Gleichgewichtsstörung zu liegen. Diese kommt durch eine Eiweissdenaturierung infolge Adsorption an die eingelagerten Staubteilchen zustande, wobei eine besonders intensive Adsorption durch hohe Teilchenpotentiale oder durch eine starke Vergrösserung der inneren Oberflächen ermöglicht wird. Von grosser Bedeutung ist hier die Beobachtung, dass es immer, auch im Tierexperiment, einer bestimmten minimalen Staubkonzentration bedarf, um die Gewebsveränderungen zu erzeugen. Der

Abwehrmechanismus wird mit zunehmender Fremdkörperkonzentration allmählich stillgelegt und bei Überschreitung eines Schwellenwertes entsteht eine irreversible Störung des biologischen Gleichgewichtes in begrenzten lokalen Bezirken. Als Sekundärreaktion kommt es nun zur Bindegewebsbildung.

Die vorstehenden Ausführungen geben einen Hinweis auf denkbare Reaktionen, die zur Entstehung der Pneumokoniosen Anlass geben können. Diese Möglichkeiten konnten nur angedeutet werden, da zur weiteren Verfolgung vor allem der Eiweisschemiker und der Biologe zuständig sind. Die nach strukturellen Gesichtspunkten erfolgte Zusammenfassung zu Mineralgruppen hat sich insofern als erfolgreich erwiesen, als durch den Vergleich von Mineralstruktur und Gewebsreaktion einige wichtige Zusammenhänge deutlich geworden sind. Als wichtigstes Ergebnis einer unter diesem Gesichtswinkel erfolgenden Übersicht über die unzähligen Untersuchungsergebnisse der letzten Jahrzehnte ergibt sich ein Verzicht, in der Kieselsäure das alleinige ätiologische Agens zu sehen. Geht man endgültig von dieser Annahme ab, lassen sich auch die bisher nicht erklärbaren und nicht in das theoretische Schema passenden Erscheinungen der durch organische Staube hervorgerufenen Pneumokoniosen (Holzmehl, Getreidestaub) als Modifikationen der gleichen Vorgänge wie bei der Silikose erkennen.

### **Zusammenfassung**

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Methoden zur Untersuchung von Stäuben, die zu den als Pneumokoniosen bezeichneten Lungenveränderungen Anlass geben können, zusammengestellt und ihre Genauigkeit bei abnehmender Korngrösse durch eigene Versuche geprüft.

Nach den Möglichkeiten der Korngrössenbestimmung wird die Anwendbarkeit der verschiedenen vorgeschlagenen Darstellungsverfahren, insbesondere von Lungenstaub, besprochen. Die Wahl der Staubgewinnungsmethode wird z. T. durch das Untersuchungsziel bestimmt. Ferner werden die Bedingungen, unter welchen polarisationsmikroskopische Staubuntersuchungen erfolgreich durchgeführt werden können, untersucht, wobei es sich zeigt, dass der Quarznachweis mit Hilfe der Refraktionsmethode bei den Korngrössen des Lungenstaubes nicht mit Sicherheit geführt werden kann. Von den chemischen Verfahren erweisen sich diejenigen als am besten geeignet, die die Silikatminerale rasch und möglichst vollständig aufschliessen und bei denen die einfache Methodik eine zuverlässige Eichung der Quarzverluste gestattet. Diese

Bedingungen werden durch das Aufschlussverfahren mit Phosphorsäure nach STEGER-TALVITIE am besten erfüllt. Die Bestimmung der röntgenographisch nachweisbaren Grenzkonzentration von Quarz neben Feldspat und Muscovit zeigt ebenfalls eine Abhängigkeit von der Korngrösse. Quantitative Quarzbestimmungen geben vorläufig erst bei Konzentrationen über 10% brauchbare Resultate. Auf die Möglichkeiten der Differentialthermoanalyse wird zum Schluss kurz eingetreten und auf ihre Fehlerquellen hingewiesen.

Im zweiten Teil, der zum Ziel hat, die Gültigkeit der bekannten Erklärungsversuche der Staublungenerkrankungen zu prüfen, werden nach einer kurzen Besprechung der geläufigen Theorien die Löslichkeitsdaten von Quarz, von amorpher Kieselsäure und von Silikaten in verschiedenen Lösungsmitteln zusammengestellt. In einem weiteren Kapitel wird auf die Schlussfolgerungen eingegangen, die aus chemischen, elektronendiffraktographischen, röntgenographischen und thermoanalytischen Untersuchungen der Quarzoberfläche gezogen wurden und diesen Resultate eigener Versuche mit Elektronenbeugung gegenübergestellt. Es konnte festgestellt werden, dass die Grenzfläche von gemahlenen Quarzteilchen nicht amorph ist, wie dies angenommen wurde. Ferner gelang der Nachweis einer Hydratschicht auf der Quarzoberfläche, die sich während der langdauernden Fraktionierung von Quarzpulver in dest. Wasser bildet. Bei den im darauffolgenden Kapitel dargestellten Adsorptionsversuchen an Asbest konnten den Asbestosekörperchen ähnliche Gebilde durch Anlagerung von Human- und Schweineserum erzeugt werden. Abschliessend sind die Ergebnisse von Tierversuchen, die zur Beantwortung der Frage nach der Möglichkeit eines rein chemischen oder rein mechanischen Schädigungsmechanismus angesetzt worden waren, kurz zusammengestellt. Sie stehen im Widerspruch zu der bekannten Theorie, welche die gelöste Kieselsäure als schädigendes Agens betrachtet. Ein Vergleich der Struktur schädigender Mineralien mit ihrer Wirkung auf das Gewebe zeigt, dass der Adsorption von Eiweiss eine grosse Bedeutung bei der Auslösung der Reaktion zuzukommen scheint. Als entscheidend wird eine irreversible lokale Störung des Eiweissgleichgewichtes angenommen, die bei einer bestimmten, je nach Bau und Chemismus der adsorptionsfähigen Stoffe verschiedenen Konzentration eintreten kann.

#### Literaturverzeichnis

- ACKERMANN, J. (1947): Silikatglas als Trägerfolie für elektronenoptische Anordnungen. Optik 2, 280.

- ADAM, N. K. (1941): The physics and chemistry of surfaces. London.
- ADAMS, M. F. (1945): Kolorimetrische Bestimmung der Kieselsäure. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 17, 542—543.
- AHRENS, L. H. (1950): Spectrochemical analysis. Cambridge Mass. Addison.
- (1951): Quantitative spectrochemical analysis of silicate rocks, silicate minerals and allied materials. Spectrochim. Acta 4, 302.
- ALEXANDER, L., KLUG, H. P. and KUMMER, E. (1948): Statistical factors affecting the intensity of x-rays diffracted by crystalline powders. J. Appl. Phys. 19, 742—753.
- AMOR, A. J. (1942): The chemical aspects of silicosis. London, Lewis.
- ANTWEILER, H. (1954): Untersuchungen zur Frage der akuten Organwirkung gelöster Oligo- und Poly-Kieselsäuren im Tierexperiment. Beitrag zur Silikoseforschung 28, 17—52.
- ARCHER, H. F. (1932): Interstitial reactions caused by various dusts and their influence on tuberculous infections. J. Path. and Bact. 35, 345.
- ARDENNE, M. v. (1940): Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-Dunkelfeld- und Stereobild-Betrieb. Z. Phys. 115, 339—368.
- ARMSTRONG, E. J. (1946): X-ray studies of surface layers of crystals. Bell Syst. Techn. J. 25, 136—155.
- AUBRY, J. et TURPIN, G. (1950): Determination of free quartz in Lorraine iron ores. Rév. mét. 47, 146.
- BADHAM, Ch. and TAYLOR, H. B. (1936): The lungs of coal-metalliferous- and sandstone miners and other workers in New South-Wales. Chemical analysis and pathology. Ann. Rept. Dept. Publ. Health, New South-Wales, p. 100ff.
- BADOLLET, M. S. (1951): Asbestos, a mineral of unparalleled properties. Canad. Min. Metall. Bull. 237—246.
- BAILEY, D. A. (1947): Conversion of silica during ignition. J. Ind. Hyg. and Toxicol. 29, 4, 242—249.
- BALDUZZI, F., EPPRECHT, W. und NIGGLI, P. (1951): Weitere Versuche zur Synthese von Chrysotilasbest. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 31, 1, 293—305.
- BALLARD, J. W., OSHRY, M. J. and SCHRENK, M. H. (1940): Quantitative analysis by x-ray diffraction, I. Determination of quartz. U.S. Dept. Int. Bur. of Mines, R. J. 3520.
- BALLARD, J. W. and SCHRENK, M. H. (1946): Routine quantitative analysis by x-ray diffraction. U.S. Dept. Int. Bur. of Mines, R. J. 3888.
- BASTENIER, H. (1950): Case of pneumoconiosis attributed to kaolin. Arch. belges méd. soc. hyg. 8, 81.
- BAUER, H. (1950): Bluteiweißfraktionen bei Silikose und Silikotuberkulose. Arch. Hyg. Bakt. 133, 4265—4270.
- BEGER, P. J. (1933): Über die Asbestosiskörperchen. Virch. Arch. 290, 2/3 280—353.
- (1949): Mineralogische und chemische Beiträge zur Kenntnis beruflich erworber Lungenfibrosen. Verh. Dtsch. Ges. Path. 33. Tagg. Kiel.
- BEHRENS, W. (1951): Über experimentelle Asbestosis. Z. Allg. Path. und Bakt. 14, 3, 275—297.
- BEINTKER, E. und MELDAU, R. (1949<sub>1</sub>): Zur Submikrophysiographie des Staubinhaltes einer Talkumlunge. Klin. Wschr. 27, 607.
- (1949<sub>2</sub>): Elektronenoptische Befunde an Silikosen. Beitr. z. Silikoseforschung 5.

- BEINTKER, E. (1950): Elektronenoptische Befunde an Lungenstaub. Die Staub-lungenerkrankungen, Wiss. Forsch.ber. Natw. Reihe 60, 195—197.
- BELT, TH. H., FRIEDMANN, J. and KING, E. J. (1947): The effect of asbestos on tissue cultures; a comparative study with quartz and coal dust. J. Path. and Bact. 59, 1/2, 159—164.
- BERNARD, R., PERNOUX, E. et TEICHNER, S. (1951): Détermination de surfaces spécifiques au moyen du microscope électronique. C. R. Acad. Sci. Paris 232, 21, 1927—1929.
- BLANZAT, A. et BARBE, M. (1953): Méthode microchimique détermination de la silice libre dans les poussières de mines. Note du Centre d'étude et recherches des Charbonnages de France.
- BORRIES, B. v. und RUSKA, H. (1940): Der Einfluss von Elektroneninterferenzen auf die Abbildung von Kristallen im Übermikroskop. Naturwiss. 23, 366.
- BORRIES, B. v. und GLASER, W. (1944): Über die Temperaturerhöhung der Objekte im Übermikroskop. Koll. Z. 106, 123.
- BOSELLI, A. and DELLA PORTA, G. (1951): Studies in serum protein and electro-phoretic patterns in pulmonary silicosis. Med. d. lavoro 42, 326.
- BOVET, P. (1952): Die Wirkung von Graphit und anderen Kohlenstoffmodifikationen im Tierversuch. Z. Allg. Path. und Bakt. 15, 5, 548—565.
- BOYER, A. F. (1953): Etude et dosage du quartz par analyse thermique différentielle. J. Chim. Phys. 50, 60—63.
- BRANDENBERGER, E. (1945): Röntgenographisch-analytische Chemie. Basel, Birkhäuser.
- BRISCOE, H. V. A., MATTHEWS, J. W., HOLT, P. F. and SANDERSON, P. M. (1937): Bull. Inst. Min. Met. London. Zit. n. King (1938).
- BROWN, C. E. (1931): Quantitative measurements of the inhalation, retention and exhalation of dusts and fumes by man. J. Ind. Hyg. and Toxicol. 12, 293.
- BROWN, C. E. and YANT, W. P. (1935): The microp projector for determining particle size distribution and number concentration of atmospheric dust. U. S. Dept. Int. Bur. of Mines, R. J. 3289.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. and TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60, 309—319.
- BUCKUP, H. und SCHMIDT, K. G. (1950): Die gesundheitsgefährlichen Staube, mit besonderer Berücksichtigung der lungenschädigenden Stoffe. Staub 22, 257—280.
- BUNDESVERORDNUNG (1948): Über Massnahmen zur Verhütung und Bekämpfung der Quarzstaublunge (Silikose). Zit. n. Stahel, M.: Kampf gegen die Silikose, neue gesetzliche Grundlagen. „Hoch- und Tiefbau“, Zürich, Nr. 51 (1948).
- BUNTING, W. E. (1944): Determination of soluble silica in very low concentration. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 612.
- BURKE, H. E. (1935): Detection of mineral particles in sputum in Silicosis. J. Ind. Hyg. and Toxicol. 17, 27.
- BURRI, C. (1950): Das Polarisationsmikroskop. Basel, Birkhäuser.
- CADLE, R. D., RUBIN, S., GLASSBROOK, C. J. and MAGILL, P. J. (1950): Identification of particles in Los Angeles smog by optical and electron microscopy. Arch. Ind. Hyg. Occ. Med. 2, 698.
- CARL, H. F. (1948): Notes on the reliability of the x-ray diffraction spectrometer for quantitative mineral analysis. Am. Mineral. 33, 9/10, 645.
- CAROZZI, L. (1941/42): La storia della silicosi. Rass. med. indust. 12/13.

- CARTWRIGHT, J. and NAGELSCHMIDT, G. (1951): Interim report on the size of dust in lungs of coal miners. Safety in Mines Res. Rept. No. 24.
- CLARK, G. L. and REYNOLDS, D. H. (1936): Quantitative analysis of mine dusts, an x-ray diffraction method. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 1, 39—40.
- CLELLAND, D. W., CUMMING, W. M. and RITCHIE, P. D. (1952<sub>1</sub>): Physico-chemical studies on dusts. I. A high-solubility layer on silicious dust surfaces. J. Appl. Chem. 2, 31—41.
- CLELLAND, D. W. and RITCHIE, P. D. (1952<sub>2</sub>): Physico-chemical studies on dusts. II. Nature and regeneration of the high-solubility layer on silicious dusts. J. Appl. Chem. 2, 42—48.
- CROSSMON, G. (1952): Counting of dust particles by phase microscopy. Arch. Ind. Hyg. Occ. Med. 6, 416—420.
- CUMMINGS, W. M., DEMPSTER, P. B. and RITCHIE, P. D. (1952): Physico-chemical studies on dusts. IV. Accuracy of chemical estimation of free silica in rocks and mineral dusts. J. Appl. Chem. 2, 658.
- DAVIS, D. W., ROCHOW, T. G. and ROWE, F. G. (1950): Electron micrographs of reference clay minerals. Am. Petroleum Inst. Project 49. Clay mineral standards. Prel. Rept. No. 6, New York.
- DEMPSTER, P. B. and RITCHIE, P. D. (1952): Surface of finely ground silica. Nature 169, 538—540.
- DENNY, J. J., ROBSON, W. D. and IRWIN, D. A. (1939): The prevention of silicosis by metallic aluminium. Canad. M. A. J. 40, 213.
- DE WOLFF, P. M. (1948): Multiple Guinier cameras. Acta cryst. 1, 207—211.
- (1951): Contributions to the theory and practise of quantitative determinations by the x-ray powder diffraction methode. Delft, North Holland Publ. Comp.
- DURKAN, TH. M. (1946): The determination of free silica in industrial dust. J. Ind. Hyg. and Toxicol. 28, 5, 217—228.
- EINBRODT, H. J. (1953): Korngrößenbestimmung in Durchlichtmikroskopie. Beitrag zur Silikoseforschung 20, 39—50.
- EISENBUD, M. (1952): Retention, distribution and elimination of inhaled particulates. A. M. A. Arch. Ind. Hyg. Occ. Med. 6, 3, 214—225.
- EITEL, W. und GOTTHARDT, E. (1940): Über die stereophotogrammetrische Dickenmessung kleinster Kristalle nach übermikroskopischen Aufnahmen. Naturwiss. 23, 367.
- EITEL, W. (1944): Elektronenmikroskopie und -beugung silikatischer Metaphasen. Berlin.
- EMMONS, R. C. and WILCOX, R. (1937): A mineralogic study of silicosis. Am. Mineral. 22, 256—267.
- ENGELHARDT, W. v., FUECHTBAUER, H. und GOLDSCHMIDT, H. (1952): Zur quantitativen Phasenanalyse feinkörniger Gemische mit Röntgenstrahlen. Naturwiss. 39, 4, 82—83.
- EVANS, S. M. (1948): Tissue responses to physical forces, I. J. Ind. Hyg. and Toxicol. 30, 6, 353.
- EVANS, S. M. and ZEIT, W. (1949<sub>1</sub>): Tissue responses to physical forces, II. J. of Laboratory and Clin. Med. St. Louis 34, 5, 592.
- EVANS, S. M. and KASCHT, R. L. (1949<sub>2</sub>): The pathogenesis of silicosis. Pennsylv. Med. J. 52, 1557—1559.

- FAIRBAIRN, H. W. (1943): Gelatincoated slides for refractive index immersion mounts. *Am. Mineral.* 28, 396—397.
- FAUST, G. T. (1948): Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies. *Am. Mineral.* 33, 337—345.
- FINCH, G. J. (1936): The beilby layer on non-metals. *Nature* 138, 1010.
- FINCH, G. J. and WILMAN, H. (1937): The study of surface structure by electron diffraction. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* 16, 353—436.
- FINDEISEN, W. (1935): Über das Absetzen kleiner, in der Luft suspendierter Teilchen in der menschlichen Lunge bei der Atmung. *Pflügers Arch. f. d. ges. Physiol.* 236, 367.
- FOSTER, W. D. and SCHRENK, H. H. (1938): Petrographic identification of atmospheric dust particles. *U. S. Dept. Int. Bur. of Mines, R. J.* 3368.
- FREUNDLICH, H. und ABRAMSON, H. A. (1928): Über die kataphoretische Wanderrungsgeschwindigkeit größerer Teilchen in Solen und Gelen, II. *Z. physikal. Chem.* 133, 51.
- FREVEL, L. K. and ANDERSON, H. C. (1951): Powder diffraction patterns from microsamples. *Acta cryst.* 4, 186.
- FRIEDMANN, P. S., BELL, M. A. and SOLIS-COHEN, L. (1952): Talc pneumoconiosis. *J. Am. Med. Ass.* 148, 16, 1418—1419.
- GÄRTNER, H. (1939): Die Röntgenfeinstrukturuntersuchung an Gewerbestäuben. *Arch. Gewerbeopath. Gewerbehyg.* 9, 377—390.
- GALE, J. C. (1951): Electronmicroscope studies of collagen from normal and diseased tissues. *Am. J. Path.* 27, 455.
- GARDNER, L. U. (1923): Studies on the relation of mineral dusts to tuberculosis, III. *Am. Rev. Tuber.* 7, 344.
- GARDNER, L. U. and CUMMINGS, D. E. (1933): Reaction to fine and medium sized quartz and aluminum oxide particles. Silicotic cirrhosis of liver. *Am. J. Path.* 9, 751.
- GARDNER, L. U. (1938) in Lanza, A. Z. (1938): Silicosis and Asbestosis. Oxf. Univ. Press.
- GERBST, W. W. und WASILLO, N. A. (1951): Versuche der Anwendung der spektrographischen Analyse des Blutes bei der Diagnostik der Silikose. *Klin. Med.* 29, 4, 58—60.
- GESSNER, H. (1931): Die Schlämmanalyse. Leipzig, Akad. Verlagsges.
- GESSNER, H., DE QUERVAIN, F. und BÜHLER, H. (1947<sub>1</sub>): Die Ergebnisse der Staubuntersuchung in silikosegefährdeten Betrieben. *Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich* 92, Beih. 3/4, 13—68.
- GESSNER, H. und BÜHLER, H. (1947<sub>2</sub>): Bericht über einige spezielle Staubuntersuchungsmethoden. *Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich* 92, Beih. 3/4, 68—82.
- GESSNER, H., RÜTTNER, J. R. und BÜHLER, H. (1949): Zur Bestimmung des Korngrößenbereiches von silikogenem Staub. *Schweiz. Med. Wschr.* 79, 51/52.
- GESSNER, H. und BÜHLER, H. (1950<sub>1</sub>): Die Beurteilung der stauberzeugenden Betriebe. *Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich* 95, Beih. 2/3, 126—194.
- GESSNER, H. (1950<sub>2</sub>): Die Schlämmanalyse von Diamantpulvern. *Koll. Z.* 118, 165—171.
- GETTLER, A. O. and UMBERGER, CH. J. (1945): Colorimetric method for the determination of silica in human tissues. *Am. J. Clin. Path. Technical Sect.* 9, 1, 1—3.

- GRIBB, J. G., RITCHIE, P. D. and SHARPE, J. W. (1953): Physicochemical studies on dusts, VI. Electron optical examination of finely ground silica. *J. Appl. Chem.* 3, 213—218.
- GITZEN, W. H. (1948): Identification of free silica in dust and fumes. *Anal. Chem.* 20, 265—267.
- GLAUSER, A. (1950): Vergleich des Mineralbestandes im Staub aus Silikotikerlungen mit demjenigen des bearbeiteten Gesteins. *Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich* 95, Beih. 2/3, 102—125.
- GLAUSER, A. und RÜTTNER, J. R. (1951): Über Pseudo-Asbestosekörperchen (sogenannte Carborund- und Graphitkörperchen). *Experientia* 7, 7, 275.
- GOHR, H. und SCHOLL, O. (1949): Kolorimetrische Mikrobestimmung kleiner Mengen von Kieselsäure und ihre Verwendung in der Lungenklinik. *Beitr. z. Klin. Tuberk.* 102, 29.
- GOLDMAN, F. H. (1941): Hydrofluosilicic acid method for determination of quartz. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 11, 789—791.
- GOLDWATER, L. J. (1936): The urinary excretion of silica in non silicotic humans. *J. Ind. Hyg.* 18, 163.
- GOMER, R. and SMITH, C. S. (Ed.) (1953): Structure and properties of solid surfaces. Univ. of Chicago Press, Chicago.
- GORDON, R. L., GRIFFIN, O. G. and NAGELSCHMIDT, G. (1952): The quantitative determination of quartz by x-ray diffraction. *Safety in Mines Res. Rept.* 52.
- GREENHOW, E. H. (1865): Specimen of diseased lung from a case of grinders asthma. *Trans. Path. Soc. Lond.* 16, 59.
- GREGG, S. J. (1951): The surface chemistry of solids. New York.
- GRIM, R. E. (1947): Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals. *Am. Mineral.* 32, 493—501.
- GRÜNDER, W. (1950): Ein neues Verfahren zum Schlämmen von Graphit, Ton oder Kaolin. *Erzmetall* 3, 284.
- GURVITS, S. S. and PODGAITS, V. V. (1948): Determination of quartz in the presence of silicates. *Zav. Lab.* 14, 935—938. *Zit. n. Chem. Abstr.* (1949) 43, 7, 2547.
- GYE, W. E. and KETTLE, E. H. (1922): Silicosis and miners phtisis. *Brit. J. Exp. Path.* 3, 241.
- GYE, W. E. and PURDY, W. J. (1922): The poisonous properties of colloidal silica, I. The effects of the parenteral administration of large doses. *Brit. J. Exp. Path.* 3, 75.
- (1924): The poisonous properties of colloidal silica, II. Effects of repeated intravenous injections on rabbits. *Brit. J. Exp. Path.* 5, 238.
- GYSIN, M. et REELFS, D. (1951): Dosage du quartz (silice libre) dans les silicates. *Arch. Sci. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève* 4, 4, 245—248.
- (1952): Dosage du quartz (silice libre) dans les silicates. *Arch. Sci. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève* 5, 3, 181—184.
- HACKMANN, CHR. (1933): Beiträge zur Technik der Schnittveraschung. *Virch. Arch.* 290, 749—761.
- HARKINS, W. D. (1952): Physical chemistry of surface films. New York, Reinhold.
- HARKORT, H. J. (1939): Zur Methodik der Korngrößen- und Mineralanalyse von Peliten. *Diss. Univ. Zürich*.
- HATCH, TH. F. and KINDSVATTER, V. M. (1947): Lung retention of quartz dust smaller than one-half micron. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 29, 5, 342—346.

- HAUSER, E. A., LE BEAU, D. S. und PEVEUR, P. P. (1951): Oberflächenstruktur und Zusammensetzung kolloider kieselsäurehaltiger Stoffe. *J. physic. Coll. Chem.* 55, 68—79.
- HEAVENS, O. S. (1953): Surface layer on crystalline quartz. *Acta cryst.* 6, 571—572.
- HEDVALL, J. A. (1952): *Einführung in die Festkörperchemie*. Braunschweig, Vieweg.
- HELLMERS, J. H. und UDLUFT, H. (1938): Mineralogische Untersuchungen zur Silikosefrage. *Jahrb. d. Preuss. geolog. Land.anst. Berlin* 59, 727—754.
- HICKS, V., McELROY, O. und WARGA, M. E. J. (1937): Quartz in industrial dusts and deposits on human lung tissues: x-ray diffraction, chemical and spectrographic studies, 19, 177—186.
- HILLEBRAND, W. F., LUNDELL, E. F., BRIGHT, H. A. and HOFFMAN, J. J. (1953): *Applied inorganic analysis*. New York, Wiley.
- HIRSCH, H. und DAWIHL, W. (1932): Die Einwirkung von Phosphorsäure auf keramische Rohstoffe sowie gebrannte Erzeugnisse und ein neues Verfahren der rationellen Analyse von Tonen. *Ber. dtsch. keram. Ges.* 13, 54.
- HIRSH, F. R. (1938): The beilby layer on thin ground quartz crystals. *Phys. Rev.* 54, 238.
- HIRSCH, F. R. jr. and DU-MOND, J. W. M. (1938): X-ray evidence on the nature of the surface layers of thin ground quartz crystals secured with the Cauchois Spectrograph. *Phys. Rev.* (2) 54, 789—792.
- HOLT, P. F. and OSBORNE, S. G. (1953): Formation of silicotic tissue. *Nature* 171, 4359, 892.
- HOLZAPFEL, L. (1941): Reaktion organischer Kieselsäureverbindungen. 1. Mitt. *Z. Elektrochem.* 47, 327.
- (1953): Organische Kieselsäureverbindungen. 23. Mitt. *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 3/5, 186—192.
- INDUNI, G. (1945): Das schweizerische Elektronenmikroskop. *Vierteljahrsschr. Natf. Ges. Zürich* 90, 181.
- IRWIN, D. A. (1934): Histological demonstration of siliceous material by micro-incineration. *Canad. M. Ass. J.* 31, 135.
- JÄGER, R. (1950): Kolloidchemische Gesichtspunkte in der Staublungenforschung. Die Staublungenkrankungen. *Wiss. Forsch. ber. Natw. Reihe* 60, 241—255.
- (1951): Wechselwirkungen zwischen Quarz und Organismus. *Beitr. z. Silikoseforschung. Bericht über die med.-wiss. Arb.tagg. über Silikose vom 18.—20. Okt.*
- JAEGGI, A. E. (1934): Bestimmung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes der Lunge. *Festschr. Zangger* 251—270. Zürich, Rascher.
- JAFFE, F. A. (1951): Graphite pneumoconiosis. *Am. J. Path.* 27, 5, 909—923.
- JAQUES, W. E. and BENIRSCHKE, K. (1952): Pulmonary talcosis with involvement of the stomach and the heart. *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.* 5, 5, 451—463.
- JEPHCOTT, C. M. and JOHNSTON, J. H. (1950): Solubility of silica and alumina. *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.* 1, 3, 323—340.
- JÖTTEN, K. W. and VAN MARWYCK, C. (1953): The phagocytosis of industrial dust in tissue cultures. *Brit. J. Ind. Med.* 9, 3, 173—179.
- JOHN, M. (1948): Über die Untersuchung von gewerblichen Stäuben im Elektronenmikroskop. *Wien. Med. Wschr.* 29/30, 317.
- JONES, W. R. (1933): The minerals of silicotic lungs. *J. Hyg.* 33, 3, 307.

- JUNG, H. (1942): Die Bestimmung des Quarzes in feinkörnigen Mineralgemengen. *Naturwiss.* 17/18, 266.
- KÄNDLER, W. und MILLER, L. (1953): Ein neuer Sedimentationsapparat. *Koll. Z.* 130, 3, 172—176.
- KAHANE, E. (1935): Technique de dosage des particules siliceuses et des particules charbonneuses dans le poumon. *Ann. méd. lég. et méd. soc. de France* 15, 1, 102—107.
- KAPLAN, E. and FALES, W. T. (1938): Chemical determination of quartz in dusts. *Ind. Eng. Chem.* 10, 388.
- KERR, P. F. and KULP, J. L. (1948): Multiple differential thermal analysis. *Am. Mineral.* 33, 387—419.
- KETTLE, E. H. (1932): Interstitial reactions caused by various dusts and their influence on tuberculous infections. *J. Path. Bact.* 35, 395.
- KING, E. J. and STANTIAL, M. (1933): Biochemistry of silicic acid; micro-determination of silica. *Biochem. J.* 27, 990—1001.
- KING, E. J., STANTIAL, M. and DOLAN, M. (1933<sub>1</sub>): Biochemistry of silicic acid; presence of silica in tissues. *Biochemical J.* 27, 1002—1006.
- (1933<sub>2</sub>): Biochemistry of silicic acid; excretion of administered silica. *Biochem. J.* 27, 1007—1014.
- KING, E. J. (1937): Solubility of silica dusts. *Nature* 140, 320.
- (1938<sub>1</sub>): The solubility of silica. *Lancet* 12, 36.
- KING, E. J. and McGEOERGE, M. (1938<sub>2</sub>): The biochemistry of silicic acid, V. The solution of silica and silicate dusts in body fluids. *Biochem. J.* 32, 417.
- KING, E. J. and ROMAN, W. (1938<sub>3</sub>): The biochemistry of silicic acid. *Biochem. J.* 32, 12, 2283—2287.
- KING, E. J. (1939): The biochemistry of silicic acid, VIII. The determination of silica. *Biochem. J.* 33, 6, 944—954.
- (1942): Silicosis: a review. *Fuel in science and practise*, 21, 74—79.
- KING, E. J., ROGERS, N. and GILCHRIST, M. (1945): The effect of olivine on the lungs of rats. *J. Path. Bact.* 57, 4, 488—491.
- KING, E. J. (1947<sub>1</sub>): Solubility theory of silicosis. *Occ. Med.* 4, 26—49.
- KING, E. J., GILCHRIST, M. and RAE, M. V. (1947<sub>2</sub>): Tissue reactions to sericite and shale dust treated with hydrochloric acid. An experimental investigation on the lungs of rats. *J. Path. Bact.* 59, 224.
- KING, E. J., HARRISON, C. V. and NAGELSCHMIDT, G. (1948): The effects of kaolin on the lungs of rats. *J. Path. Bact.* 60, 3, 435—440.
- KING, E. J. (1951): Pneumoconiosis research in Great Britain. Conference on silicosis and aluminium therapy, Ontario, 68—86.
- KING, E. J., MOHANTY, G. P., HARRISON, C. V. and NAGELSCHMIDT, G. (1953): The action of different forms of pure silica on the lungs of rats. *Brit. J. Ind. Med.* 10, 9—17.
- KINGSLEY, K. (1950): Rapid quartz analysis by x-ray spectrometry. *Am. Ind. Hyg. Ass. Quart.* 11, 4, 185—194.
- KLOSTERKÖTTER, W. und HOEGEN, K. (1952): Tierexperimenteller Beitrag zur Frage der Verteilung von Aerosolen in der gesunden Lunge. *Arch. Hyg. Gew. path.* 136, 441—450.
- KLUG, H. P., ALEXANDER, L. and KUMMER, E. (1948): X-ray diffraction analysis of crystalline dusts. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 30, 3, 166—171.

- KNOPF, A. (1933): The quantitative determination of quartz in dusts. U. S. Publ. Health Repts. 48, 183.
- KÖNIG, H. (1950): Elektronenmikroskopie des Staubes. Die Staublungenerkrankungen. Wiss. Forsch.ber. Naturwiss. Reihe 60, 188.
- (1951): Verkohlung organischer Objekte durch Elektronen. Z. Phys. 129, 5, 483.
- LACHNIT, V. (1951): Electrophoretic studies on plasma proteins in silicosis. Dtsch. Arch. Klin. Med. 198, 722—727.
- LANDAHL, H. D. and HERRMANN, R. G. (1948): On the retention of air-borne particulates in the human lung. J. Ind. Hyg. and Toxicol. 30, 181—188.
- (1950): Retention of vapors and gases in the human nose and lung. Arch. Ind. Hyg. Occ. Med. 1, 1, 36—45.
- LANDAHL, H. D., TRACEWELL, B. S. and LARSEN, W. H. (1952): Retention of air-borne particulates in the human lung, III. Arch. Ind. Hyg. Occ. Med. 6, 508.
- LANDRY, A. S. (1951): An evaluation of the methods used by various laboratories in the determination of free silica. Ind. Health Monthly 11, 6, 90—91.
- LANDWEHR, M. (1947): Atlas zur Charakteristik der Silikosegefährlichkeit von Gesteinen und nutzbaren Mineralien deutscher Lagerstätten. Bergbau-Berufsgenossenschaft Bochum.
- LANZA, A. J. (1938): Silicosis and Asbestosis. London, Oxf. Univ. Press.
- LINE, W. R. and ARADINE, P. W. (1937): Determination of quartz in the presence of silicates. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 9, 2, 60—63.
- LÜHNING, W. (1954): Über pharmakologische Wirkungen gelöster Kieselsäure mit niedrigem und hohem Polymerisationsgrad. Beitr. z. Silikoseforschg. 28, 31—49.
- MACKENZIE, R. C. (1951): Differentialthermoanalyse und ihre Anwendung auf technische Stäube. Tonind. Ztg. 75, 334.
- MAGDEFRAU, E. und HOFMANN, U. (1940): Quantitative Bestimmung der Minerale in Tonen auf röntgenographischem Weg. Ber. dtsch. keram. Ges. 21, 383—412.
- MAHL, H. (1947): Über die Deutung übermikroskopischer Elektronenbilder. Optik 2, 106.
- MC LAUGHLIN, A. J. G. (1950): Talc pneumoconiosis. Arch. belges méd. soc. hyg. 8, 451—460.
- MC NALLY, W. D. (1933): Silicon dioxyde content of lungs in health and disease. J. Am. M. Ass. 101, 584.
- MILLER, L. und STÖBER, W. (1954): Zur physikalischen Chemie der Quarzoberfläche. Wiss. Forsch.ber. Bd. 63, 160—165. Steinkopff, Darmstadt.
- MÖLLENSTEDT, G. (1947): Silikatglas als haltbare, temperaturbeständige und säurefeste Trägerfolie für Elektroneninterferenzen und Elektronenmikroskopie. Optik 2, 276.
- MOHANTY, G. P., ROBERTS, D. C., KING, E. J. and HARRISON, C. V. (1953): The effect of felspar, slate and quartz on the lungs of rats. J. Path. Bact. 65, 2, 501—512.
- MÜLLER, P. (1952): Beitrag zur experimentellen Berylliose. Schweiz. Z. All. Path. und Bakt. 15, 3, 354—377.
- NAGELSCHMIDT, G. (1949): Mineralogical aspects of pneumoconioses. Research 2, 170—175.

- NAGELSCHMIDT, G. and KING, E. J. (1941): The biochemistry of silicic acid. IX. Isolation and identification of minerals in lung residues and air-borne dusts from coal mines. *Biochem. J.* 35, 1/2, 152—158.
- NAGELSCHMIDT, G., GORDON, R. L. and GRIFFIN, O. G. (1952): Surface of finely ground silica. *Nature* 169, 540—542.
- NIGGLI, P. (1941): Lehrbuch der Mineralogie und Kristallechemie, 3. A. Berlin, Bornträger.
- OSTEN, J. F. (1951): Identificatie van natuurlijke alkali- en alkalifeldspaten met behulp van röntgenpederdiagrammen. *Diss. Leiden. Leids. Geolog. Mededel.* 17, 1—69.
- PFEFFERKORN, G. und PORTHEINE, F. (1950): Eine vereinfachte Pipettanalyse als Schnellmethode zur Bestimmung der lungengängigen Staubanteile. *Arch. f. Hyg. und Bakt.* 133, 1, 79—87.
- PFEFFERKORN, G. (1951<sub>1</sub>): Verbesserte Verfahren zur Untersuchung von Lungenstauben. *Arch. f. Hyg. und Bakt.* 135, 1, 7—13.
- (1951<sub>2</sub>): Vergleichende Untersuchungen über den Mineralinhalt von Silikose-lungen. *Arch. f. Hyg. und Bakt.* 135, 1, 14—22.
- PILLER, H. (1952): Die Phasenkontrastmikroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung feinkörniger, speziell dünner, transparenter Minerale. *Heidelb. Beitr. z. Mineral. u. Petrogr.* 3, 307—334.
- PINSKER, Z. G. (1935): Electron diffraction. London, Butterworth.
- POLICARD, A. et DOUBROW, S. (1929): Etude histochimique de l'anthracose pulmonaire, déductions pathogéniques. *Presse méd.* 37, 905—907.
- POLICARD, A. (1940): Action des poussières de talc sur les poumons. *Arch. mal. profess.* 2, 5, 530—539.
- POLICARD, A., COLLET, A. et RALYTE, L. (1952): Etude au microscope électronique des poussières minérales renfermées dans les scléroses pulmonaires silicotiques. *C. R. Acad. Sci. Paris* 235, 3, 224.
- PORRO, F. W. and LEVINE, N. M. (1946): Pathology of talc pneumoconiosis with report of an autopsy. *N. Y. Med. J.* 3, 23.
- PRATT, PH. C., BAILEY, D., DELAHANT, A. B. and VORWALD, A. J. (1953): Relationship between the piezoelectric property and the fibrogenic capacity of dust. *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.* 8, 2, 109—117.
- RANG, O. (1952): Zur Frage der Objektbelastung im Elektronenmikroskop. *Optik* 9, 1, 19.
- RASCH, R. (1951): Zur Nomenklatur der Kieselsäuremodifikationen. *Chemiker Ztg.* 75, 108.
- RAY, S. C., KING, E. J. and HARRISON, C. V. (1951): The action of small amounts of quartz and larger amounts of coal and graphite on the lungs of rats. *Brit. J. Ind. Med.* 8, 68—73.
- REBMANN, L. (1939): Beitrag zur Chemie der Silikose. *Diss. Erlangen.*
- RIBI, E. und RANBY, B. G. (1950): Zur elektronenmikroskopischen Präparation von Kolloiden. *Experientia* 6, 1, 27.
- RINNE, F. und BEREK, M. (1934): Anleitung zu optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop. Leipzig, Jänecke.
- ROBERTSON, J. B., SIMSON, F. W. and STRACHAN, A. S. (1937): Some chemical observations on silicosis, I. Mineral residues from silicotic lungs. II. Solubilities of quartz and muscovite in saline solutions. *S. Afr. J. Med. Sci.* 2, 4, 124—135.

- ROSS, H. L. and SEHL, F. W. (1935): Determination of free silica. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 7, 1, 30—32.
- RÜTTNER, J. R. und DE QUERVAIN, F. (1947): Die Methodik der mikrolokalistotischen Darstellung und kristalloptischen Identifizierung von Staubablagerungen in silikotischen Geweben. *Z. Unfallmed. u. Berufskrankh.* 40, 1.
- RÜTTNER, J. R. (1950): Vergleichende tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkung von frischgebrochenem und sogenanntem „altem“ aus Silikotikerlungen isoliertem Quarz. *Z. Unfallmed. u. Berufskrankh.* 1, 66—73.
- (1950<sub>2</sub>): Befunde bei experimenteller Silikose. *Schweiz. Z. f. Allg. Path. und Bakt.* 13, 6.
- RÜTTNER, J. R., BOVET, P. und AUFDERMAUR, M. (1952): Graphit, Carborund, Staublunge. *Dtsch. Med. Wschr.* 77, 45, 1413—1415.
- RÜTTNER, J. R., WILLY, W. und BAUMANN, A. (1954): Tierexperimentelle Studien zur Wirkung von amorpher, kolloidaler und kristalliner Kieselsäure. *Schweiz. Z. f. Allg. Path. u. Bakt.* 17, 3, 352—363.
- RÜTTNER, J. R. und WILLY, W. (Tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkung verschiedener Kieselsäuremodifikationen, im Druck.)
- SAYERS, R. R. and JONES, R. R. (1938): Silicosis and similar dust diseases. Medical aspect and control. *Publ. Health Repts.* 53, 1453.
- SCHEDLING, J. A. (1951): Die differentialthermische Analyse und ihre Anwendung zur Bestimmung des Quarzgehaltes von Stäuben. *Staub* 27, 449—454.
- SCHEID, K. F. (1932): Über die Methodik der Darstellung und Bestimmung des in pneumokoniotischen Geweben abgelagerten Staubes. *Zieglers Beitr. z. path. Anat. allg. Path.* 89, 93.
- SCHMIDT, K. G. (1951): Über die Ausflockung von Staub im Zusammenhang mit der Aluminiumtherapie bei Silikose. *Staub* 26, 287.
- SCHULTZ-BRAUNS, O. (1929): Histo-topochemische Untersuchungen an krankhaft veränderten Organen unter Anwendung der Schnittveraschung. *Virch. Arch.* 273, 1—50.
- SCHWARTZ, M. (1942): Photometric determination of silica in the presence of phosphates. *Ind. Eng. Chem. Anal Ed.* 14, 893.
- SHAW, A. (1939): Proc. S. Wales Inst. Engrs. 55, 96. Zit. n. Nagelschmidt (1949).
- SIEGMUND, H. (1935): Untersuchungen zur Pathogenese silikotischer Gewebsveränderungen. I. *Mitt. Arch. Gew. path. und Gew. hyg.* 6, 1, 1—17.
- SIMSON, F. W. and STRACHAN, A. S. (1940): A study of experimental tissue reactions following intravenous injections of silica and other dusts. *S. Afr. Inst. Med. Research*, 45, 95—122.
- SMITH, J. M., WOOTTON, J. D. P. and KING, E. J. (1951): Experimental asbestosis in rats. *Thorax* 6, 2, 127—136.
- SOSMAN, R. B. (1927): The properties of silica. *J. Am. Chem. Soc. Monogr.*
- STEGER, W. (1943): Die chemische Bestimmung der freien Kieselsäure. *Staub* 20, 20.
- SUNDIUS, W., BYGDEN, A. and BRUCE, T. (1936): The mineral content of the silicotic lungs of an earthenware worker. *Trans. Ceram. Soc.* 35, 167—181.
- TACKRAH, C. T. (1932): Effect of arts, trades and professions and of civic states and habits of living on health and longevity. London, Longmans.
- TALVITIE, N. A. (1951): Determination of quartz in presence of silicates using phosphoric acid. *Analytical Chem.* 23, 4, 623—626.

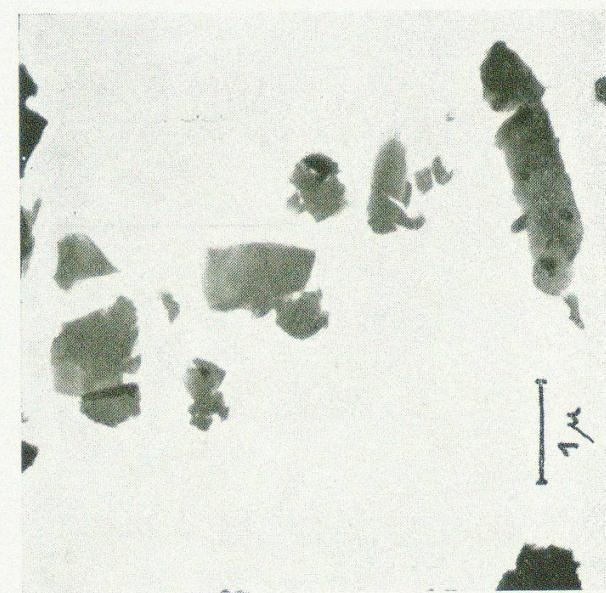


Fig. 3. Quarz ungeätzt  $0,3 - 1\mu$ .  
Elektronenmikroskopische Aufnahme

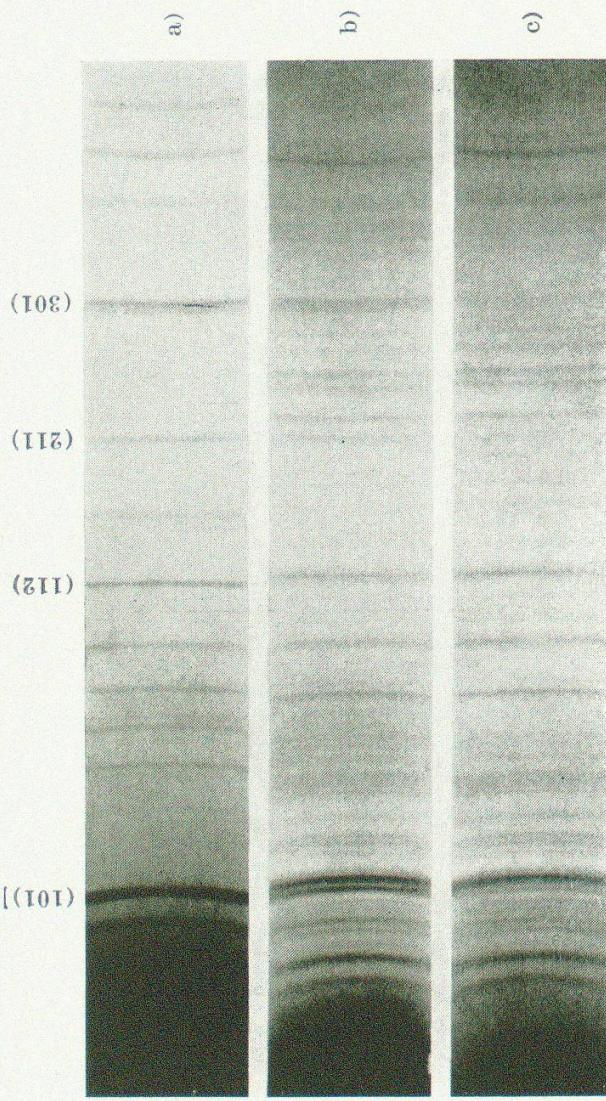


Fig. 1. Röntgendiagramme mit Cr-Strahlung.  
a) Quarz  $0,3 - 1\mu$ , b) Quarz: Feldspat 10%:90%,  $0,3 - 1\mu$ , c) Feldspat  $0,3 - 1\mu$ .

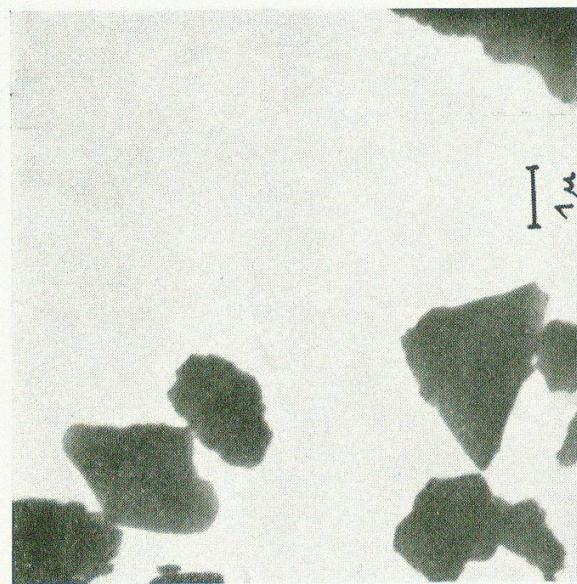


Fig. 4. Quarz leicht mit HF geätzt.  
Elektronenmikroskopische Aufnahme

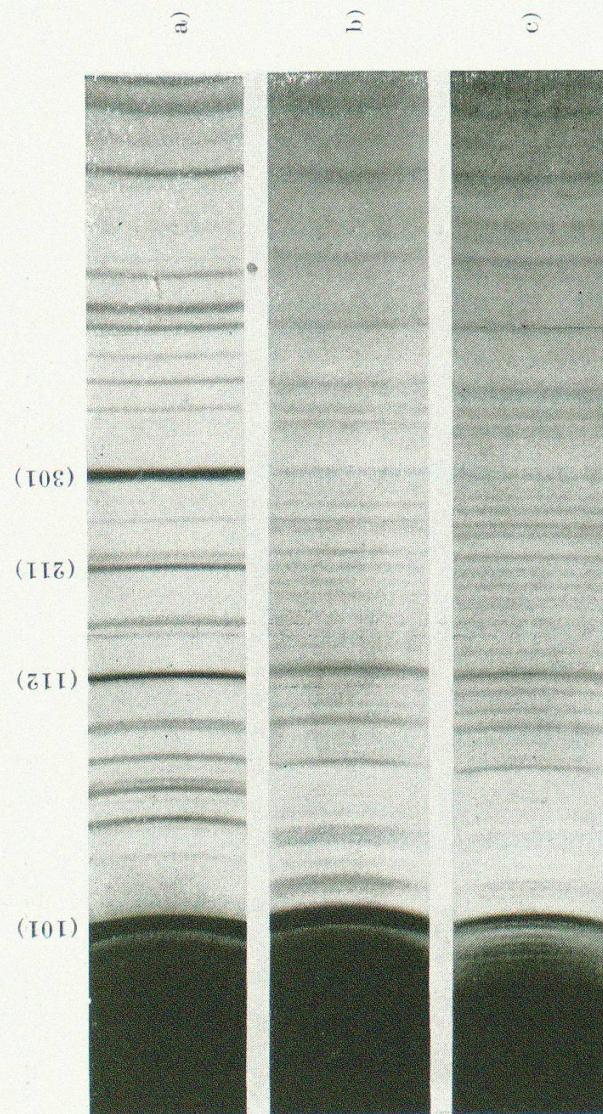


Fig. 2. Röntgendiagramme mit Fe-Strahlung.  
a) Quarz  $0,3 - 1\mu$ , b) Quarz: Feldspat 7%:93%,  $0,3 - 1\mu$ , c) Feldspat  $0,3 - 1\mu$ .

## Tafel II

Elektronenmikroskopische Aufnahmen



Fig. 1. Quarz stark mit HF geätzt.

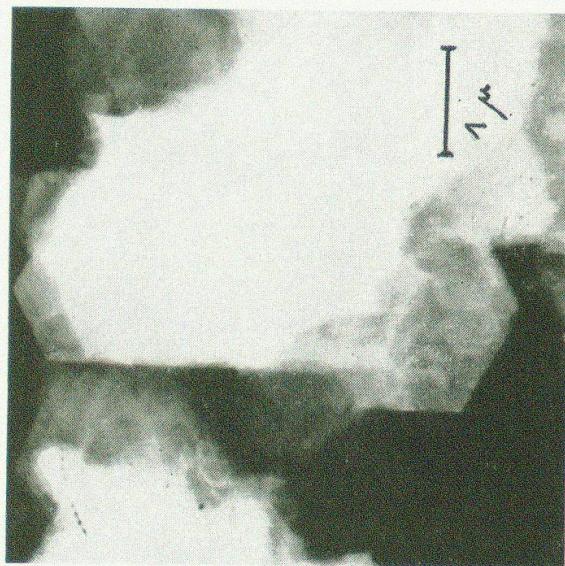


Fig. 2. Serizit.

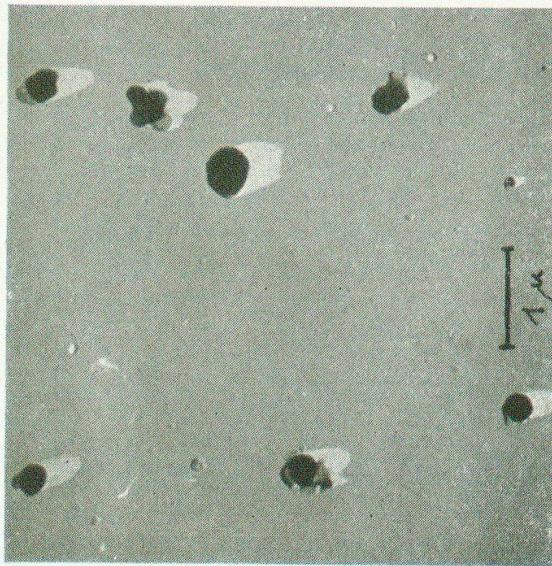


Fig. 3. Graphit.

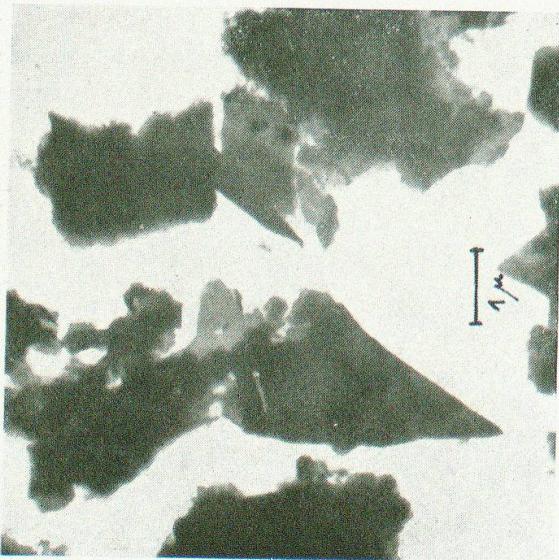


Fig. 4. Talc.

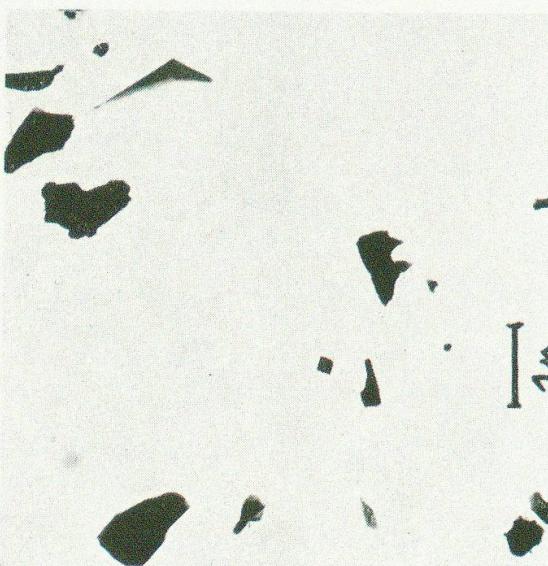


Fig. 5. Lungenstaub, meist Quarz.



Fig. 6. Lungenstaub mit Quarz, Feldspat, Glimmer, Fe-Oxyd usw.

### Tafel III

#### Elektronenbeugungsaufnahmen



Fig. 1. Unbearbeitete Quarzoberfläche. Quarzinterferenzen und Kikuchi-linien.

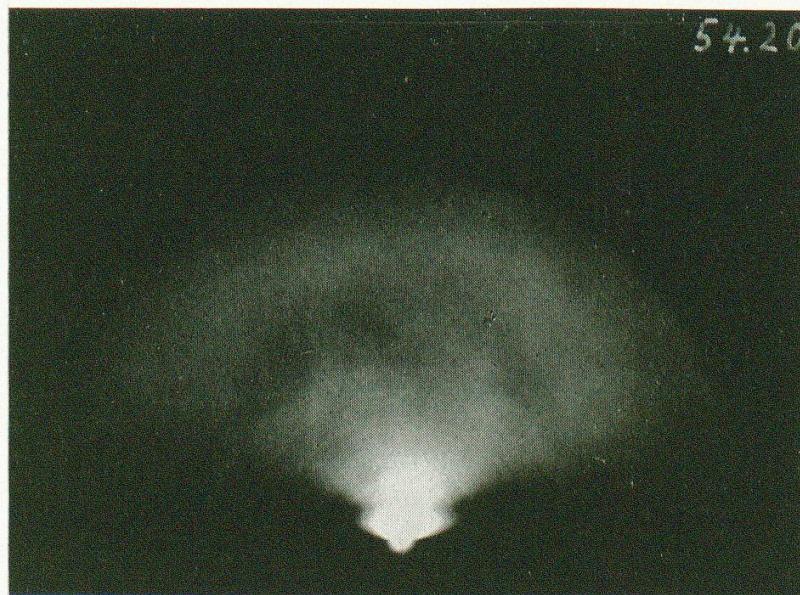


Fig. 2. Quarz mit Quarzpulver poliert. Interferenzen noch schwach sichtbar. Die Ringe stammen vom Poliermittel, das noch an der Oberfläche haftet.

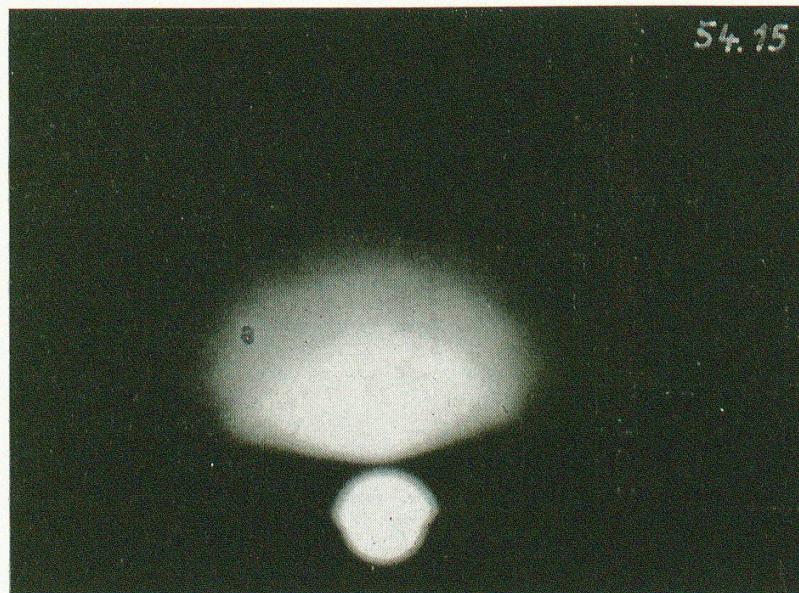


Fig. 3. Quarz mit Corund poliert. Quarzinterferenzen verschwunden. Politurschicht von mehr als 40 Å Dicke.

## Tafel IV

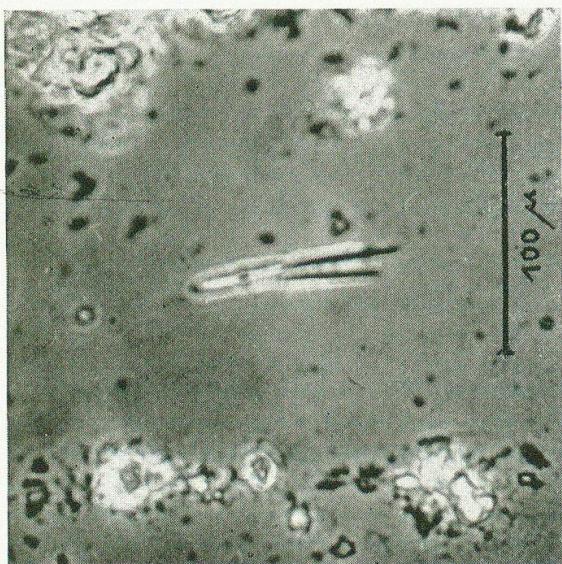


Fig. 1. Hantelförmiges Teilchen; entstanden durch Anlagerung von Eiweiß aus Schweineserum an Asbest.

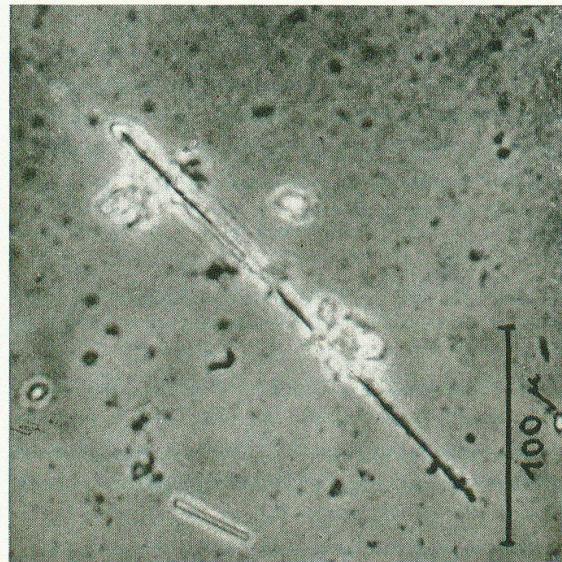


Fig. 2. Gleichmässiger verteilter Anlagerung von Eiweiß aus Humanserum an Asbest.

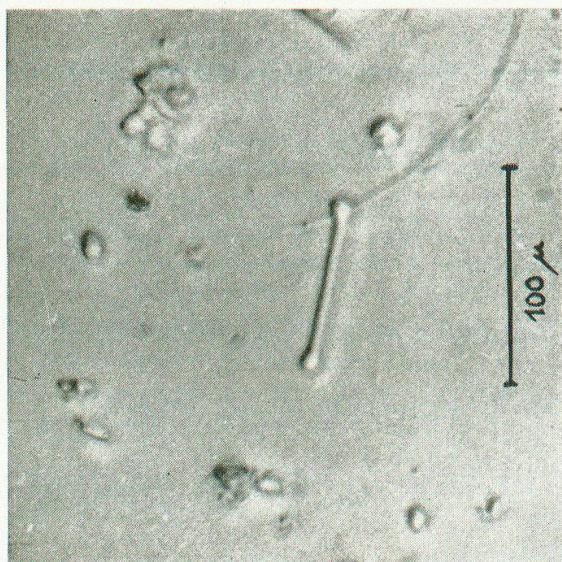


Fig. 3. Asbestteilchen mit adsorbiertem Eiweiß aus Humanserum.



Fig. 4. Das gleiche Teilchen wie in Tafel IV, Fig. 3, nach Abbau der Eiweisshülle mit Ferment.

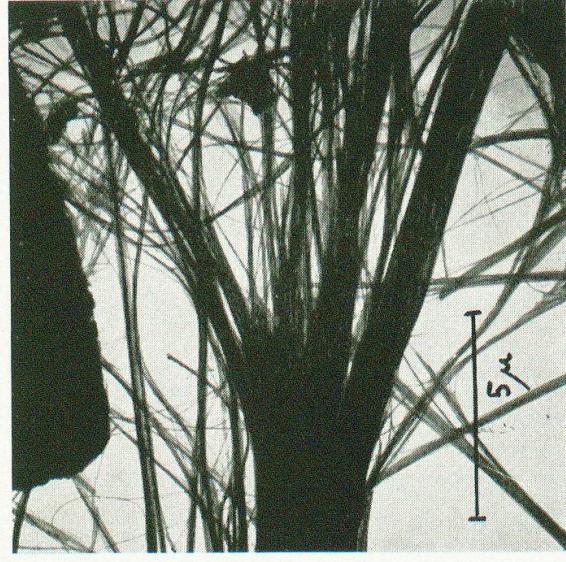


Fig. 5. Elektronenmikroskopische Aufnahme von Chrysotilasbest.



Fig. 6. Tremolit, Hornblendearbest gemahlen. Elektronenmikroskopische Aufnahme.

- TARA, S. et TRONARD-RIOLLE (1948): Pneumokoniose bei Kaolin. *Arch. mal. profess.* 6, 4, 292.
- THAYER, L. A. (1930): Colorimetric determination of silica in the presence of phosphates and iron. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 2, 276.
- THOMAS, K., BAUMANN, U. und EINBRODT, H. J. (1951): Eine einfache Methode zur Auflösung von Lungengewebe unter milden Bedingungen und zur Darstellung seiner elastischen Fasern. *Beitr. z. Silikoseforschg.*
- THOMAS, K. und STEGEMANN, H. (1954): Darstellung der Fremdstäube aus Lungen und ihre Eigenschaften. *Beitr. z. Silikoseforschg.* 28, 1—30.
- THOMAS, R. W. (1952): Silicosis in the ball-clay and china-clay industries. *Lancet* 1, 133.
- THOMSON, G. P. and COCHRANE, W. (1939): Theory and practice of electron diffraction. London, Mac Millan.
- TITUS, A. C. (1937): Silica and silicate solubilities. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 19, 138.
- TRESHOLD LIMIT VALUES FOR 1951. *J. Ind. Hyg. Occ. Med.* 4, 4, 398.
- TROSTEL, L. J. and WYNNE, D. J. (1940): Determination of quartz in refractory clays. *J. Am. Ceram. Soc.* 23, 18—22.
- UEHLINGER, F. P. (1949): Untersuchungen über die Silikose in einem Grossbetrieb der Metallindustrie. *Diss. Univ. Zürich.*
- VAN WIJK, A. M. and PATTERSON, H. S. (1940): The percentage of particles of different sizes removed from dustladen air by breathing. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 22, 31.
- VIDLIANI, E., BOSELLI, A. and PECCIAI, L. (1950): Studies on plasma components in silicosis. *Med. d. lavoro* 41, 33.
- VORWALD, A. J. (1950): Effects of so called inert dusts. *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.* 2, 140—143.
- VORWALD, A. J., DURKAN, TH. M. and PRATT, PH. C. (1951): Experimental studies of asbestosis. *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.* 3, 1, 1—43.
- WEBER, R. (1952): Die Wirkung von Kaolin im intraperitonealen Mäuseversuch. *Diss. Univ. Zürich.*
- WEYL, W. A. (1950): Crystal chemical considerations of the surface chemistry of silica. *Research* 3, 5, 230—235.
- WHITEHOUSE, A. G. R. (1937): The excretion of silica in urine after oral administration of silica and silicate dusts and the solubility of silica and silicate dusts in acid and alkaline solutions at 37°. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 19, 590.
- WIESINGER, A. (1949): Senkung, Silikose und Siliko-Tuberkulose. *Beitrag zur Silikoseforschung* 2, 21.
- WILCHINSKY, Z. W. (1951): Effect of crystal grain and particle size on x-ray power diffracted from powders. *Acta cryst.* 4, 1—9.
- WILLIAMS, C. R. (1937): The petrographic method of dust analysis. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 19, 44.
- WILSON, J. B. and LA MER, V. K. (1948): The retention of aerosol particles in the human respiratory tract as a function of particle radius. *J. Ind. Hyg. and Toxicol.* 30, 5, 265—280.
- YAMAMOTO, M. (1951): Report on a country-wide study of silicosis in the metal miners of Japan. *Arch. Ind. Hyg. Occ. Med.* 3, 4, 339.
- YOUNGBURG, G. E. and YOUNGBURG, M. V. (1940): On the free and combined silica in silicotic lungs. *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.* 43.