

Unsere Befunde zeigen, dass die Reninaktivität in der Niere von Ratte und Schwein zum Teil in den Mitochondrien oder in korpuskulären Elementen, die in ihrem Sedimentationsverhalten den Mitochondrien gleichen, lokalisiert ist. Eine blossе Adsorption an diese Partikel ist unwahrscheinlich, da beim wiederholten Waschen deren Aktivität nicht abnimmt. Wie weit der Reningehalt des partikelfreien Überstandes auf eine Schädigung der reninhaltigen Granula während der Aufarbeitung zurückzuführen ist, ist schwer zu entscheiden. Die sehr distinkte Verteilung der Hypertensinase-Aktivität spricht gegen eine gröbere Schädigung der korpuskulären Elemente während der Präparation. Die Frage, ob die bei der Gewebsfraktionierung aufgefundenen reninhaltigen Partikel identisch sind mit den Granula der von mehreren Autoren als Bildungsstätte des Renin angesehenen epitheloiden Zellen, kann vorerst nicht beantwortet werden.

Die Hypertensinase ist bisher nur ungenügend charakterisiert. Es erscheint fraglich, ob es ein Ferment gibt, das spezifisch auf die Inaktivierung des Hypertensins eingestellt ist, oder ob dieses auch durch unspezifische Pep-

tidasen abgebaut werden kann. Deshalb kann es sich bei den in den Mitochondrien bzw. Mikrosomen lokalisierten Aktivitäten durchaus um verschiedene Enzyme handeln. Auffallend ist die hohe spezifische Aktivität der Nierenpartikel im Vergleich zu denen der Leber (siehe Tabelle), die vielleicht doch auf eine gewisse Vorrangstellung der Niere in der Inaktivierung des Hypertensins hinweist.

H. DENGLER* und G. REICHEL

Medizinische Universitätsklinik Heidelberg, 23. Juni 1959.

Summary

Experiments on kidney homogenates from rat and pig showed that 50% of the renin-activity was localized in the mitochondrial fraction. The mitochondria and microsomes together contained 10 times as much hypertensinase-activity as the supernatant fraction.

* Zurzeit Laboratory of Chemical Pharmacology, National Heart Institute, Bethesda/Md.

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

COGITATIONES

Modelle für Reaktionen zwischen organischen und mineralischen Substanzen im Boden

Von R. HESS, R. BACH und H. DEUEL*

Die lebenden Organismen und die Humusstoffe beeinflussen die Bodenbildung wesentlich¹. Sie beschleunigen die Verwitterung^{1,2}, sie sind an der Perkolationsverlagerung beteiligt^{1,3}, und sie tragen zur Krümelung des Bodens bei^{1,4}. Bis heute weiss man aber nur wenig darüber, welche Prozesse sich im einzelnen abspielen und welche organischen Verbindungen daran beteiligt sind. Modellsubstanzen und Modellversuche spielen deshalb in der Erforschung der chemischen Vorgänge im Boden eine grosse Rolle.

An den Reaktionen zwischen organischen und mineralischen Substanzen im Boden sollen auch Komplexbildner

beteiligt sein, denn die organische Substanz des Bodens vermag metallische Kationen offensichtlich nicht nur rein ionisch, sondern auch komplex zu binden⁵⁻⁷.

So sollen Komplexe an der Verwitterung beteiligt sein^{1,8}. Silikate werden in der Tat durch 8-Hydroxychinolin, Äthylendiamintetraacetat usw. in wässriger Lösung angegriffen («chelative dissolution»)⁹. Dabei werden metallische Kationen, wie K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺ und Al³⁺, aus dem Gitterverband gerissen.

Wasserlösliche Komplexe sollen an der Perkolationsverlagerung im Boden beteiligt sein^{1,3,6,10}. Tatsächlich konnte mit Äthylendiamintetraacetat und anderen Komplexbildnern Podsolierung, das heisst die Verlagerung von Eisen und Aluminium im Bodenprofil, erzeugt werden¹⁰.

Wasserunlösliche Komplexe sollen zur Immobilisierung und Stabilisierung sowohl von organischen als auch von mineralischen Bestandteilen des Bodens beitragen^{6,7,11}. Die Bildung solcher Komplexe könnte für die Krümelung des Bodens bedeutsam sein.

Bisher ist bei Böden nur die Komplexbildung von organischen Verbindungen mit den metallischen Kationen untersucht worden. Es stellt sich nun die Frage, ob auch mit dem Si der Silikate Komplexe gebildet und dabei Si-O-Si- und Si-O-Al-Bindungen gespalten werden.

Si-O-Si-Bindungen von Siloxanen werden in nicht-wässrigem Medium zum Beispiel durch Alkoholat, Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid, Zinkdialkyl, Grignardsche Verbindungen und Lithiumalkyl gespalten; dabei können Si-C- und Si-O-C-Bindungen ge-

* Agrikulturchemisches Institut der Eidg. Technischen Hochschule in Zürich, 15. September 1959.

¹ J. S. JOFFE, *Pedology*, 2nd Ed. (Pedology Publications, New Brunswick 1949). – V. V. PONOMARYOVA, Rapp. 6^e Congr. Intern. Sci. Sol, 5^e Comm., 232, Acad. Sci. URSS, Moscou 1956. – M. M. KONONOWA, *Die Humusstoffe des Bodens* (VEB Deutsch. Verl. Wiss., Berlin 1958), S. 131.

² G. V. JACKS, *Soils and Fertilizers* 16, 165 (1953). – F. OBERLIES und G. POHLMANN, *Naturwiss.* 45, 487, 513 (1958). – A. E. ANDERSON, E. C. JONAS und H. T. ODUM, *Science* 127, 190 (1958).

³ P. C. STOBBE und J. R. WRIGHT, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23, 161 (1959).

⁴ J. P. MARTIN, W. P. MARTIN, J. B. PAGE, W. A. RANEY und J. D. DE MENT, *Adv. Agron.* 7, 1 (1955).

⁵ J. M. BREMNER, P. J. G. MANN, S. G. HEINTZE und H. LEES, *Nature* 159, 790 (1946).

⁶ R. S. BECKWITH, *Austral. J. Agric. Sci.* 6, 685 (1955). – F. E. BROADBENT und J. B. OTT, *Soil Sci.* 83, 419 (1957). – F. E. BROADBENT, *Soil Sci.* 84, 127 (1957). – F. L. HIMES und S. A. BARBER, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 21, 368 (1957).

⁷ F. SCHEFFER, B. ULRICH und P. HIESTERMANN, *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk.* 76, 146 (1957); 78, 168 (1957).

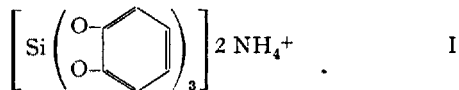
⁸ A. SCHATZ, N. D. CHERONIS, V. SCHATZ und G. S. TRELAWNY, *Proc. Penn. Acad. Sci.* 28, 44 (1954).

⁹ P. F. LOW und C. A. BLACK, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 12, 180 (1947). – E. D. GOLDBERG und G. O. S. ARRHENIUS, *Geochim. cosmochim. Acta* 13, 153 (1958). – D. A. SUTTON, M. D. MIDDLETON und R. A. F. BODY, *Nature* 183, 99 (1959).

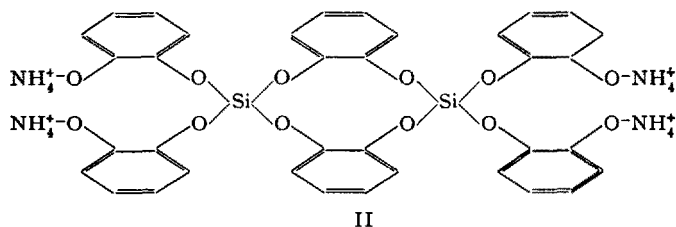
¹⁰ J. R. WRIGHT und R. LEVICK, *Trans. 6th Intern. Congr. Soil Sci. Paris, E*, 257 (1956).

¹¹ H. F. PERKINS und E. R. PURVIS, *Soil Sci.* 78, 325 (1954).

bildet werden¹². Nach ROSENHEIM, RAIBMANN und SCHENDEL¹³ wird frisch gefällte Kieselsäure durch Brenzkatechin in wässriger, ammoniakalischer Lösung aufgelöst, wobei eine wasserlösliche, kristallisierbare Substanz anfällt. ROSENHEIM *et al.* halten diese für einen Komplex, in dem das Si^{4+} koordinativ 6-wertig gebunden sein soll:



WEISS, REIFF und HOFMANN¹⁴ halten dieselbe Substanz dagegen für einen Ester:



Der Angriff von Brenzkatechin und verwandten Verbindungen auf Silikagel, Glas, Quarz und Silikate wird neuestens in der Glas- und in der Silikoseforschung eingehend untersucht^{14,15}.

Brenzkatechin und andere *o*-Diphenole entstehen nun intermediär auch beim Abbau aromatischer Verbindungen durch verschiedene Bodenmikroorganismen¹⁶. Polyphenole sind in Pflanzen¹⁷ und vielleicht auch im Boden¹⁸ verbreitet.

Reaktionen mit Brenzkatechin und anderen Polyphenolen¹⁹ könnten deshalb auch bei der Bodenbildung²⁰ eine Rolle spielen.

Versuche. Zunächst wurde die Reaktion von niedermolekularen siliziumorganischen Verbindungen, die neben Si-O-Si- noch Si-C-Bindungen enthalten, auf die Einwirkung von Brenzkatechin untersucht.

Nach der Methode von ROSENHEIM *et al.*¹³ wurden 4 g Hexamethyldisiloxan in einer Lösung von 11 g Brenz-

katechin in 80 ml Wasser suspendiert und das Gemisch mit Ammoniak gesättigt. Das Siloxan schwamm auf der wässrigen Lösung. Dann wurde unter Einleiten von Wasserstoff 16 h lang am Rückfluss gekocht und dann abgekühlt. Aus dem Reaktionsprodukt konnten einige siliziumhaltige plättchenförmige Kriställchen unbekannter Konstitution (Zersetzungspunkt ca. 250°C) isoliert werden. Das Siloxan hingegen war durch das Brenzkatechin vollständig zerstört worden.

Ein analoger Versuch wurde mit Octaphenylcyclotetrasiloxan durchgeführt, doch reagierte dieses – wohl aus sterischen Gründen – nicht mit dem Brenzkatechin.

Sodann wurde die Reaktion von *Silikagel*²¹, das nur Si-O-Si-Bindungen und in den Oberflächen Si-OH-Gruppen enthält, auf die Einwirkung von Brenzkatechin und ähnlichen Verbindungen untersucht.

2 g Silikagel wurden in einer Lösung von 11 g Brenzkatechin in 70 ml Wasser suspendiert. Bei 80°C wurde der Sauerstoff durch einen Stickstoffstrom verdrängt. Nach der Abkühlung wurden Stickstoff und Ammoniak bis zur Sättigung durchgeleitet; das Reaktionsgemisch wurde dabei rosa. Unter Spülen mit Stickstoff und Rühren wurde das Gemisch auf 70°C erwärmt und 15 h auf dieser Temperatur gehalten, wobei sich das Silikagel völlig auflöste. Die Lösung war dunkelrot. Sie wurde bei 40°C eingeeengt. Dabei schieden sich schwach, braun gefärbte, wohlgeformte Kristalle ab. Diese wurden abfiltriert, mit Äther extrahiert und aus Alkohol bei -20°C umkristallisiert. Beim Erwärmen auf 190–200° zersetzen sich die Kristalle unter Ammoniakabsplaltung. In Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren sind sie löslich; beim Erwärmen der Lösung aber scheidet sich gallertige Kieselsäure ab. An der Luft sind die Kristalle haltbar.

Die Mikroanalyse stimmt annähernd mit der Bruttoformel $[(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3\text{Si}(\text{NH}_4)_2]_x$, $x = 1$ oder 2, entsprechend I oder II, überein.

Ber. C = 55,66% H = 5,19% N = 7,22% Si = 7,22%
Gef. C = 54,69% H = 5,40% N = 6,93% Si = 7,10%

Ein analoger Versuch wurde mit 2 g Silikagel und 16 g 2,3-Dihydroxynaphthalin in Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Das Silikagel wurde dabei schneller zersetzt, und es schieden sich bereits während der Reaktion ockerfarbige Kristalle ab. Sie wurden nach 10 h Reaktionszeit abgenutscht. Durch Umkristallisation aus Alkohol wurden hellbeige, sehr spröde Nadeln erhalten. Sie zersetzen sich unter Ammoniakabsplaltung beim Erwärmen auf über 200°C. Sie sind in Wasser, Methanol, Äthanol und Aceton löslich, in Benzol und Äther unlöslich. Beim Erwärmen in alkoholischer Lösung tritt die Zersetzung später ein als beim Produkt der Reaktion mit Brenzkatechin.

Die Mikroanalyse stimmt annähernd mit der Bruttoformel $[(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2)_3\text{Si}(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_x$, $x = 1$ oder 2, überein, die analog zu I und II aufgestellt worden ist:

Ber. C = 64,74% H = 4,71% N = 5,03% Si = 5,03%
Gef. C = 64,65% H = 5,00% N = 5,00% Si = 5,44%

Ähnliche Resultate ergaben analoge Versuche mit Pyrogallol, Gallussäure und mit einem technischen Tanninpräparat.

Negativ verliefen dagegen die Versuche mit Äthylenglykol, Acetylaceton, Äthylendiamintetraazetat, Reduk-

¹² GMELINS *Handbuch der anorganischen Chemie*, Silicium, Teil C, Organische Siliciumverbindungen, System-Nr. 15 (Verlag Chemie, Weinheim 1958). – J. WARTMANN, Diss. ETH., Zürich 1958.

¹³ A. ROSENHEIM, B. RAIBMANN und G. SCHENDEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **196**, 160 (1931).

¹⁴ A. WEISS, G. REIFF und G. HOFMANN, in K. W. JÖTTEN und W. KLOSTERKÖTTER, *Die Staublungenerkrankungen*, Bd. 3 (Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1958), S. 79.

¹⁵ A. WEISS, G. REIFF, K. HOLZAPFEL und A. WEISS, in K. THOMAS, *Grundfragen aus der Silikoseforschung*, Bd. 2 (Bergbau-berufsgenossenschaft, Bochum 1957), S. 303. – A. WEISS, *Z. anorg. allg. Chem.* **299**, 92 (1959). – F. M. ERNSBERGER, *J. Amer. ceramic Soc.* **42**, August (1959).

¹⁶ H. S. MASON, *Adv. Enzymology* **19**, 79 (1957). – W. C. EVANS, *Ann. Rep. chem. Soc.* **53**, 279 (1957); *Hdb. Pflanzenphysiol.* **10**, 454 (1958).

¹⁷ O. T. SCHMIDT, *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk.* **69**, 15 (1955). – T. WHITE, *J. Sci. Food Agric.* **8**, 377 (1957). – A. H. WILLIAMS, *J. Sci. Food Agric.* **8**, 385 (1957).

¹⁸ W. FLAIG, *Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk.* **69**, 43 (1955).

¹⁹ A. ROSENHEIM und O. SORGE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **53**, 932 (1920). – A. ROSENHEIM und J. BARUTTSCHISKY, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 891 (1925). – A. ROSENHEIM und W. PLATO, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **58**, 2000 (1925). – F. HEIN, *Chemische Koordinationslehre* (Hirzel, Zürich 1950), S. 378, 493.

²⁰ H. DEUEL, *Makromol. Chem.* **34**, 206 (1959).

²¹ Es wurde das Silikagelpräparat III-SIL-X-303 der Columbia-Southern Chemical Corporation, Barberton, Ohio, USA, verwendet. Dieses hat einen mittleren Teilchendurchmesser von 22,5 mμ, eine Oberfläche von 150 m²/g und einen Si-OH-Gehalt von 2,24 mÄq./g.

tinsäure, meso-Inosit, Phenol, *o*-Aminophenol, *o*-Phenylendiamin, Resorzin, Hydrochinon, Benzoëssäure, Salizylsäure, 5-Sulfosalizylsäure, Phthalsäure, *o,o'*-Dihydroxydiphenyl und Chromotropsäure.

Mit Brenzkatechin gelang der Versuch auch, wenn statt mit Ammoniak mit bestimmten Aminen gearbeitet wurde, dagegen nicht mit Pyridin.

Der Versuch mit ammoniakalischer Brenzkatechinslösung wurde auch mit *Aluminiumoxyd*²² durchgeführt. Dieses wurde viel langsamer angegriffen als Silikagel; es bildeten sich dabei nadelförmige Kristalle, die in Wasser, Alkohol und Azeton löslich sind; ihre Konstitution ist noch unbekannt.

Brenzkatechin spaltet demnach nicht nur Si-O-Si-, sondern auch Al-O-Al-Bindungen. Es ist daher anzunehmen, dass es auch Si-O-Al-Bindungen von Alumosilikaten zu spalten vermag.

Tatsächlich wurde «*Permutit*»²³, ein synthetisches amorphes Alumosilikat, noch rascher als Silikagel aufgelöst. *Perlit*^{24, 25}, ein natürliches amorphes Alumosilikat, reagierte bedeutend langsamer als Permutit. *Montmorillonit*, ein natürliches kristallines Alumosilikat mit Schichtgitterstruktur, wurde dagegen nicht abgebaut, ebenso nicht *Orthoklas*. Auf dem Orthoklas bildete sich ein brauner Überzug, der sich in Äther, Alkohol und Benzol nicht auflöste und zudem eine Gewichtszunahme verursachte.

Diskussion. Nach den vorliegenden Versuchen werden Si-O-Si-Bindungen nur durch *o*-Diphenole gespalten. Zur Spaltung von Si-O-Si-Bindungen genügt es nicht, dass eine organische Verbindung mit Si einen Komplex (wie zum Beispiel Acetylaceton²⁶) oder einen Ester (wie zum Beispiel *o,o'*-Dihydroxydiphenyl^{14, 15, 27}) bildet.

Der Mechanismus der Si-O-Si-Spaltung durch *o*-Diphenole ist noch wenig abgeklärt^{14, 15, 28}. Die *o*-Diphenolgruppierung scheint besonders günstig zu sein, um in den Koordinationsbereich des Si⁴⁺ zu gelangen und die Si-O-Si-Bindung zu lockern. Es könnte auch ein labiles Zwischenprodukt mit koordinativ mehr als 4-wertigem Si gebildet werden²⁸, auch wenn es sich beim Endprodukt nicht um Komplexe mit koordinativ 6-wertigem Si handelt. Vielleicht wird die Spaltung durch Si-OH-Gruppen an den Silikatoberflächen begünstigt. Solche Si-OH-Gruppen können leicht mit den verschiedensten organischen Verbindungen umgesetzt werden²⁰. Bei der Sprengung von M-O-M-Bindungen unlöslicher Metalloxyde greifen die Komplexbildner im allgemeinen an oberflächlichen Hydroxylgruppen an²⁹. Auch Al-O-Al und Si-O-Al-Bindungen können durch *o*-Diphenole gespalten werden. Bei amorphen Präparaten geht die Reaktion leicht vor sich; kristalline Präparate vermögen zum Teil zu widerstehen. Die Zersetzung von Alumosilikaten durch die Silikatbakterien³⁰ ist vielleicht auf *o*-Diphenole zu-

rückzuführen. Bei der Reaktion entstehen zum Teil lösliche niedermolekulare Abbauprodukte noch unbekannter Konstitution. Es handelt sich dabei um siliziumorganische Ester^{14, 31} oder um Komplexe¹³ mit Si⁴⁺. Durch die Bildung löslicher Abbauprodukte wird die Silikatzerstörung beschleunigt; im Boden können lösliche Abbauprodukte im Profil verlagert oder gänzlich aus dem Profil ausgewaschen werden).

Bei allen Versuchen mit Di- und Polyphenolen ist das Reaktionsgemisch rot bis dunkelbraun gefärbt worden. Die mineralischen Oberflächen scheinen die Bildung höhermolekularer huminsäureartiger Stoffe katalysiert zu haben, wie dies unter anderen Bedingungen experimentell nachgewiesen worden ist³². (Durch die mineralischen Oberflächen kann auch der Abbau von Huminsäuren katalysiert werden³³.) Solche höhermolekulare Verbindungen können an den mineralischen Oberflächen stark adsorbiert, eventuell gar koordinativ oder kovalent gebunden werden. Die weitere Zersetzung der Silikate wird dadurch gehindert, ebenso die Auswaschung von Verwitterungs- und Humifizierungsprodukten. Vielleicht sind jene organischen Stoffe des Bodens, die bisher mit den üblichen Mitteln, wie Säure, Alkali und Komplexbildnern, nicht extrahiert werden konnten, zum Teil durch derartige Bindungen an Mineralien gebunden. (Bisher konnten aus mineralischen Böden maximal 68% der organischen Substanz extrahiert werden³⁴).

Andererseits könnten solche Reaktionen mit höhermolekularen *o*-Diphenolen zur Krümelung des Bodens beitragen, das heisst zur Verbindung von kleinen mineralischen Einzelteilchen zu größeren Aggregaten. Bis heute weiss man nicht, welche organische Verbindungen und welche Reaktionen an der Bodenkrümelung beteiligt sind³⁵.

Summary

Low molecular siloxanes, silicagel, aluminium oxide, permutite, and perlite were dissolved by ammoniacal catechol solution. Silicagel was also dissolved by other *o*-diphenols. Low molecular silicon organic ester or complex compounds were crystallised from the reaction products of silicagel with catechol and 2,3-naphthalenediol. On orthoclase an insoluble brown cover was formed. The reaction of *o*-diphenols with silicates may be important in soil formation.

³¹ R. SCHWARZ und W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. 266, 185 (1951).

³² W. ZIECHMANN, Z. Pflanzenern., Düng., Bodenk. 84, 155 (1959).

³³ W. KROLL, Diss., Univ. Göttingen 1958.

³⁴ J. M. BREMNER, J. agric. Sci. 39, 280 (1949).

³⁵ N. C. MEHTA, H. STREULI, M. MÜLLER und H. DEUEL, J. Sci. Food. Agric. (im Druck).

Corrigendum

D. STEVENS and E. SCHWENK: *Amitosis in a New Ascites Tumor*, Experientia, vol. XV, fasc. 12, p. 470 (1959).

The number of the U.S. Public Health grant is not C321 but CY4550.

²² Reinst, wasserfrei; E. MERCK, Darmstadt.

²³ A. RENOLD, Kolloid-Beih. 43, 1 (1936).

²⁴ O. S. NORTH, Perlite, Bureau of Mines, Bull. 556, (Washington D. C. 1955).

²⁵ «Perlite Microwhite» S-161-C, International Minerals and Chemical Co., Skokie, Illinois, USA.

²⁶ W. DILTNEY, Ber. dtsch. chem. Ges. 36, 923 (1903). – S. K. DHAR, V. DORON und S. KIRSCHNER, J. Amer. chem. Soc. 80, 753 (1958). – R. WEST, J. Amer. chem. Soc. 80, 3246 (1958).

²⁷ R. SCHWARZ und W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. 279, 84 (1955).

²⁸ N. INGRI, Acta chem. scand. 13, 758 (1959).

²⁹ C. L. ROLLINSON, in J. C. BAILAR, Chemistry of the Coordination Compounds (Reinhold, New York 1956), S. 448.

³⁰ Z. TEŠIĆ und M. TODOROVIĆ, Soil and Plant (Beograd) 7, 233 (1958).