

Philips Electronics Inc., Mount Vernon, New York). The exposure rate was about $9 \cdot 10^4$ R/min. The X-ray output was calibrated with an air-wall ionization chamber.

The LDH activity was determined spectrophotometrically using the decrease in optical density of NADH at $340 \text{ m}\mu$ as a function of time after mixing enzyme and substrate. A Cary 14 Spectrophotometer (Allied Physics Corp., Monrovia, California) was used for the determination. 1 ml of $1.14 \cdot 10^{-3} M$ pyruvic acid (Matheson, Coleman and Bell, Norwood, Cincinnati, Ohio) was rapidly injected with a syringe into 1 ml each of the LDH solution and the NADH solution. All solutions were prepared fresh daily and all measurements and irradiations were done at room temperature.

The radioprotective effect exhibited by 5-HT is shown in Figure 1. Non-irradiated samples were used for control values and their activity was taken as 100%. The activities of the LDH solutions irradiated with varying X-ray exposure doses are shown relative to the control value. As can be seen from Figure 1, 5-HT exhibits a good

radioprotective effect. It should be noted from the experimental results using high 5-HT concentrations that at lower exposure doses the protective effect was less than that observed for smaller concentrations. At higher exposure doses the extent of protection seemed to be proportional to the 5-HT concentration.

The radiation dose which was required to reduce the LDH activity to 37% is plotted in Figure 2 as a function of the 5-HT concentration using the results from Figure 1. No 37% values could be obtained for the highest 5-HT concentrations used due to the high exposure doses required. As can be seen from the results, a linear relationship exists between the ED_{37} exposure dose and the 5-HT concentration. Unfortunately, higher 5-HT concentrations could not be used due to optical limitations. The ED_{37} for a 5-HT concentration of $246 \mu M$ is about 34 times larger than that of the control.

From the results obtained, especially the very large protective effect, it may be concluded that the 5-HT-metal complex mechanism might be applicable for the protection of LDH. The best protection seems to be obtained with agents which interact with metal ions present in biological systems.

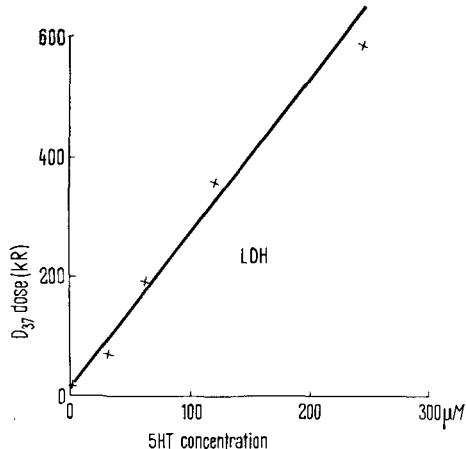


Fig. 2. D_{37} -dose values as a function of 5-HT concentrations (values from Figure 1).

Zusammenfassung. Die Veränderungen in der Strahlenempfindlichkeit von Milchsäuredehydrogenase durch Serotonin, gebraucht als Serotonin-Kreatinin-Sulfat, wurden spektralphotometrisch untersucht. Die Bestrahlungsdosen variierten zwischen $0-9 \cdot 10^5$ R. Die Serotonin-Konzentrationen variierten zwischen $0-1,23 \text{ mM}$. Die D_{37} -Dosis für eine Serotonin-Konzentration von $246 \mu M$ ist ca. 34mal grösser als für die Kontrollen. Der Schutzeffekt kann durch eine Komplexbildung zwischen Serotonin und den Metallionen, die im Enzym-Molekül vorhanden sind, erklärt werden.

W. LOHMANN, A. J. MOSS JR.,
W. B. GARLAND, and D. M. WOODALL

*Radiation Research Laboratory, College of Medicine,
University of Iowa, Iowa City, and School of Pharmacy,
University of Arkansas, Little Rock (Arkansas, USA),
April 1, 1966.*

Abbau von Quarz mit Brenzkatechin

Kieselgel, verschiedene Silikate und selbst Quarz werden durch Brenzkatechin in leicht alkalischem Milieu langsam gelöst¹. *o*-Diphenole bilden mit Si in alkalischem Milieu sehr stabile Komplexe, in denen das Si die Koordinationszahl 6 aufweist: $[\text{Si}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]^{2-}$ ^{2,3}. Beim Abbau der Si-Mineralien setzt das Brenzkatechinat wohl an $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ an, worin das Si mit dem Gitter weniger verbunden ist. Die Koordinationszahl des Si wird dabei erhöht, und die Bindungen des Si zum Gitter werden geschwächt. Dazu kommt der Elektronendonatoreffekt des Brenzkatechinats, der die Bindungen des Si zu den O des Gitters stärker polar macht und dadurch weiter schwächt. Schliesslich wird der Abbau des Gitters durch die hohe Stabilität des entstehenden Chelats begünstigt³.

In einer früheren Arbeit³ haben wir der Geschwindigkeit des Abbaus von Quarz, Orthoklas und Nephelin

durch ammoniakalische Brenzkatechinlösung untersucht. Dabei zeigte sich unter anderem, in Übereinstimmung mit Löslichkeitsbestimmungen in Wasser^{4,5}, dass frischgemahlener Quarz bedeutend rascher abgebaut wird als Quarz, dessen gestörte Oberflächenschicht mit HF weg gelöst war. Um die Abbaugeschwindigkeit des eigentlichen Quarzgitters zu erfassen, haben wir in der vorliegen-

¹ A. WEISS, G. REIFF und G. HOFMANN, in *Die Staublungenerkrankungen* (Ed. K. W. JÖTTEN und W. KLOSTERKÖTTER; Dr. D. Steinkopff, Darmstadt 1958), Bd. III, p. 79.

² H. BARTELS und H. ERLENMEYER, *Helv. chim. Acta* 47, 7 (1964).

³ R. BACH und H. STICHER, *Schweiz. landw. Forsch.* 2, 139 (1963).

⁴ D. W. CLEELAND, W. M. CUMMING, and P. D. RITCHIE, *J. appl. Chem.* 2, 31 (1952).

⁵ J. A. VAN LIER, P. L. DE BRUYN und J. TH. G. OBERBECK, *J. phys. Chem.* 64, 1675 (1960).

den Arbeit geätzten Quarz mit bekannter spezifischer Oberfläche dem Abbau durch Brenzkatechin unterworfen.

Material und Methoden. Durch Schlämmung wurde fein gemahlener Quarz (Fluka, 99,8%) in einzelne Fraktionen mit eng begrenztem Teilchendurchmesser aufgetrennt. Die spezifische Oberfläche dieser Proben wurde mit der Adsorptionsmethode nach Brunauer, Emmett und Teller (B.E.T.-Methode) bestimmt⁶.

Für die Abbauversuche wurde von den einzelnen Proben soviel eingewogen, wie 2.0 m^2 Gesamtoberfläche entsprach. Die Proben wurden sodann in 50 ml 0,4N ammoniakalischer 0,2M Brenzkatechinchloridlösung in Polyäthylenflaschen unter Argonatmosphäre geschüttelt.

Nach der Behandlung wurden die Suspensionen $\frac{1}{2}$ h mit 1000 g zentrifugiert. Daraus wurde das Brenzkatechin mit Äther extrahiert. Die wässrige Phase wurde auf 10 ml eingeengt und unter der IR-Lampe eingedampft. Der Rückstand wurde vorerst schwach erwärmt, bis alles NH_4Cl wegsublimiert war, dann 1 h bei Rotglut geäugt.

Ergebnisse und Diskussion. Wie aus Figur 1 ersichtlich ist, verlaufen die Lösungskurven nahezu gestreckt. Die geringe allmähliche Abflachung dürfte auf eine zunehmende Belegung der Mineraloberfläche mit Oxydationsprodukten des Brenzkatechins sowie auf die durch die fortschreitende Reaktion bedingte Verminderung der Brenzkatechinkonzentration zurückzuführen sein. Bei 60°C führt die starke Oxydation des Brenzkatechins schon nach kurzer Zeit zu einer vollständigen Blockierung des Abbaus.

Als Maß für die Auflösung wurde aus der Steigung der Kurven während der ersten Reaktionswoche die Abbaugeschwindigkeit v_s ($\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) berechnet. Wird der $\log v_s$ gegen die Abbautemperatur aufgetragen, so ergibt sich im Bereich von 17 – 40°C eine Gerade (Figur 2). Die darüber liegende Abflachung der Kurve deutet wie-

derum auf eine zunehmende Störung des Abbaus durch oxydiertes Brenzkatechin bei steigender Reaktionstemperatur hin.

Für den Temperaturbereich von 17 – 40°C gilt somit:

$$\log v_s = 0,0295 T - 20,87$$

Für 25°C ergibt sich daraus eine Abbaugeschwindigkeit von $0,8 \cdot 10^{-12} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. Größenordnungsmäig wird darnach Quarz durch Brenzkatechin bei pH 9,6 etwa 10^6 mal schneller gelöst als in reinem Wasser ($10^{-18} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)⁴ oder etwa gleich schnell wie in 0,1N NaOH ($0,4 \cdot 10^{-12} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$)⁴.

Zwischen der Abbaugeschwindigkeit verschiedener *o*-Polyphenole besteht kein merklicher Unterschied. Die Geschwindigkeit nimmt leicht ab in der Reihenfolge Brenzkatechin > Pyrogallol > Dihydroxynaphthalin (Tabelle II). Die Unterschiede treten bei der höheren Temperatur deutlicher hervor als bei der tieferen. Trotzdem dürfen diese Unterschiede für die einzelnen Phenole nicht unbedingt als signifikant angesehen werden. Da deren Oxydationslabilität verschieden gross ist, kann dadurch die eigentliche Abbaukapazität auch verschieden stark überdeckt werden.

Tabelle I. Abhängigkeit des Abbaus von Quarz durch Brenzkatechin von der Brenzkatechinkonzentration

Brenzkatechinkonzentration M/l	Abbaugeschwindigkeit $\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	Verhältnis
0,01	$0,43 \cdot 10^{-12}$	1,0
0,1	$0,99 \cdot 10^{-12}$	2,27
1,0	$1,56 \cdot 10^{-12}$	3,56

Tabelle II. Abbau von Quarz durch verschiedene *o*-Polyphenole bei pH 9,6

Phenol (0,2M Lösung)	Abbaugeschwindigkeit bei 28°C		Abbaugeschwindigkeit bei 44°C	
	$\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	Verhältnis	$\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$	Verhältnis
Brenzkatechin	$0,92 \cdot 10^{-12}$	1	$3,42 \cdot 10^{-12}$	1
Pyrogallol	$0,89 \cdot 10^{-12}$	0,97	$3,13 \cdot 10^{-12}$	0,91
2,3-Dihydroxy-naphthalin	$0,79 \cdot 10^{-12}$	0,86	$2,84 \cdot 10^{-12}$	0,82

Summary. Fine divided HF-etched quartz was dissolved in a 0.2M solution of pyrocatechol at pH 9.6. Between 17 and 40°C the dissolution rate (v_s) follows the equation:

$$\log v_s = 0.0295 T - 20.87$$

At 25°C v_s amounts to $0.8 \cdot 10^{-12} \text{ g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$. With several phenols the dissolution rate of quartz decreases in the order: pyrocatechol > pyrogallol > 2,3-dihydroxy-naphthalene.

R. BACH und H. STICHER

Agrikulturchemisches Institut, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich (Schweiz), 31. März 1966.

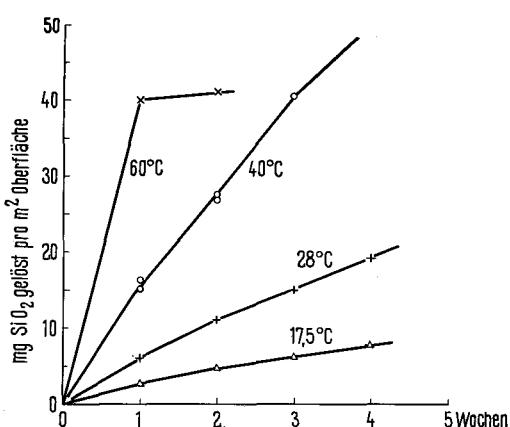


Fig. 1. Abbau von Quarz mit Brenzkatechin bei verschiedener Temperatur und Zeit.

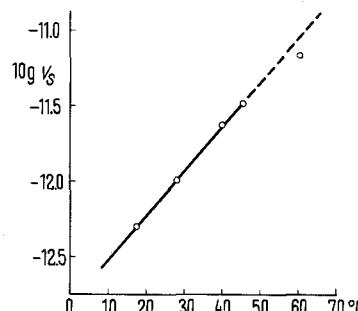


Fig. 2. Geschwindigkeit des Abbaus (v_s) von Quarz mit Brenzkatechin bei verschiedener Temperatur (v_s in $\text{g cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$).

⁶ Für die Ausführung der B.E.T.-Analysen danken wir Herrn P. D. Dr. D. BÖHLEN, Techn. Chem. Laboratorium, Anorg. Riehtung, ETH, Zürich.