

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 zum Krümelung des Bodens beitragen, das heisst zur Verbindung von kleinen mineralischen Einzelteilchen zu gröberen 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. ZIEHMANN, *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. DEVEL, *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. dtsh. 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. TODORVIĆ, *Soil and Plant* (Beograd) **7**, 233 (1958).