

jedoch vermag reines Indium, wie aus den Änderungen seiner Gitterkonstanten hervorgeht, Magnesium im festen Zustand zu lösen.

Im System Mg-Tl konnten die 3 schon früher aufgefundenen Phasen bestätigt werden.  $Mg_5Tl_2$  zeigt gleiche Struktur wie  $Mg_5Ga_2$  und  $Mg_5In_2$ . Das Linienmuster von  $Mg_2Tl$  ist ebenfalls analog dem von  $Mg_2Ga$  und  $Mg_2In$ . Die Struktur von MgTl ist schon früher<sup>1</sup> geklärt worden.

Darmstadt, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule, den 19. August 1938.

WERNER HAUCKE.

### Zur Kenntnis der Spezifität und der prosthetischen Gruppe der Diaminoxidase.

Vor kurzem wurde gezeigt<sup>2</sup>, daß die von BEST entdeckte Histaminase außer Histamin auch Putrescin, Cadaverin und Agmatin oxydativ desaminiert, und es wurde für sie deshalb die Bezeichnung Diaminoxidase vorgeschlagen. Seither wurde gefunden, daß das Tetraamin Spermin bei der Einwirkung der Diaminoxidase wenig Ammoniak bildet, während bei Arcain (Tetra-methylen-diguand) unter den üblichen Versuchsbedingungen gar keine Desaminierung stattfindet. Beide Substrate wirken gegenüber Histamin als competitive inhibitors.

Tabelle 1.

Ansatz: Dialysierter Extrakt aus Acetontrockenpulver von Schweiniere 2,5 ccm, Substrat 0,05 ccm 0,1 molare Lösung (m/1000), Phosphatpuffer mol/15  $p_H$  6,8 ad 5 ccm, 1 ccm Toluol, 6 Tropfen sek. Octylalkohol, Durchleiten von Sauerstoff, Temp. 38°, Versuchsdauer 14 Stunden, Messung des freigesetzten Ammoniak (berechnet als N).

Ferment allein . . . . .	1,8 $\gamma$
Spermin · 4 HCl allein . . . . .	1,0 $\gamma$
Abgekochtes Ferment + Spermin · 4 HCl . . . . .	0,0 $\gamma$
Ferment + Spermin · 4 HCl . . . . .	5,2 $\gamma$
Ferment + Histamin · 2 HCl . . . . .	97,0 $\gamma$
Ferment + Spermin · 4 HCl + Histamin · 2 HCl . . . . .	80,5 $\gamma$
Ferment allein . . . . .	2,0 $\gamma$
Ferment + Arcainsulfat . . . . .	0,0 $\gamma$
Ferment + Histamin · 2 HCl . . . . .	76,0 $\gamma$
Ferment + Arcainsulfat + Histamin · 2 HCl . . . . .	59,0 $\gamma$

Diese Tatsachen gestatten es, die Spezifität des Enzyms präziser zu definieren: Damit ein Substrat von der Diaminoxidase angegriffen wird, muß jenes mindestens zwei stark basische Aminogruppen besitzen, von denen die eine substituiert sein kann; von Bedeutung ist weiterhin der gegenseitige Abstand der zwei basischen Gruppen.

Es wurde ebenfalls früher mitgeteilt, daß das Ferment durch m/100 bis m/1000 Hydroxylamin völlig gehemmt wird. Diese Versuche wurden weitergeführt und festgestellt, daß m/10000 Semicarbazid zu 100%, m/25000 zu 70% hemmt. Dieser Einfluß des Semicarbazids kann durch Zusatz von Brenztraubensäure verhindert werden (s. Tabelle 2). Diese Ergebnisse werden so gedeutet, daß in der prosthetischen Gruppe der Diaminoxidase eine freie Carbonylgruppe angenommen wird. Bekanntlich erweisen sich Ketone (Isatin,

Tabelle 2.

Ansatz: Enzymlösung (gleiches Präparat wie Tabelle 1) 2 ccm, 0,1 ccm m/10 Cadaverindihydrochlorid, Phosphatpuffer  $p_H$  6,8 ad 2,5 ccm, 0,1 ccm Natriumpyruvinsäure m/10, 0,1 ccm m/1000 Semicarbazidhydrochlorid, 0,05 ccm m/100 KCN (neutralisiert) 4 Tropfen prim. Octylalkohol, Dauer 19 Stunden, Messung des  $O_2$ -Verbrauchs im Warburg-Apparat.

	ccm $O_2$
1. Ferment allein . . . . .	35
2. Fern. + Cadaverin · 2 HCl . . . . .	173
3. Fern. + Semicarbazid · HCl . . . . .	24
4. Fern. + Semicarb. + Cadaverin · 2 HCl . . . . .	60
5. Fern. + Semicarb. + Pyruvinsäure . . . . .	14,5
6. Fern. + Semicarb. + Pyruvin. + Cadaverin · HCl . . . . .	194
7. Fern. + KCN . . . . .	2,5
8. Fern. + KCN + Cadaverin · 2 HCl . . . . .	37

<sup>1</sup> E. ZINTL u. G. BRAUER, Z. physik. Chem. B 20, 258 (1933).

<sup>2</sup> E. A. ZELLER, Naturwiss. 26, 282 (1938) — Helvet. chim. Acta 21, 880 (1938).

Alloxan) als besonders günstige Fermentmodelle für die oxydative Desaminierung der Aminosäuren.<sup>1</sup>

In ähnlicher Weise wie Semicarbazid, aber erst bei höherer Konzentration, reagiert Blausäure. Die Cyanidhemmung ist reversibel, vom  $p_H$  abhängig und zeigt ein Minimum beim  $p_H$  6,4.

Es scheint sich hier um einen grundsätzlich neuen Mechanismus der Blausäurehemmung zu handeln: Die Blausäure bildet mit dem der prosthetischen Gruppe angehörigen Carbonyl ein Cyanhydrin, das ebensowenig wie das entsprechende Semicarbazon oder Oxim instande ist, mit dem Substrat zu reagieren. GREEN und WILLIAMSON<sup>2</sup> zeigten am Beispiel der Brenztrauben- und Oxaloesigsäure, daß solche Cyanhydrine leicht in wäßriger Lösung entstehen.

Basel, Physiologisch-Chemisches Institut der Universität, den 22. August 1938.

E. A. ZELLER.

### Die hydroxydischen Nickel- und Magnesiasilikat-Mineralien.

Diese Träger der hauptsächlichlichen Ni-Anreicherung auf den silikatischen Nickellagerstätten sind bisher ihrer Natur nach nur sehr wenig bekannt gewesen und wurden vielfach eher höchstens für kryptokristalline Gele mit sehr schwankender chemischer Zusammensetzung als für bestimmte Mineralarten gehalten. Für Untersuchungen der Bildungsgeschichte jener Lagerstätten waren daher vorerst die zahlreichen Lücken und Widersprüche hinsichtlich der mineralogischen und chemischen Natur der hydroxydischen Nickelsilikate zu beseitigen.

Zunächst erwiesen sich alle diese als zwar meist nur feinkristalline Aggregate, aber doch nur selten als kryptokristallin. Somit konnten alle optischen Daten ermittelt und besonders reine Proben zur röntgenographischen und chemischen Analyse herausgesucht werden. Aus der nachstehenden Übersicht sind die nunmehr festgestellten optischen Kennzeichen und chemischen Formeln ersichtlich.

1. *Pimelit*,  $3(Ni, Mg)O \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + xH_2O$ . Der unter  $xH_2O$  zu verstehende Wassergehalt ist locker gebunden und wird bis 600° zeolithisch abgegeben und bei Entwässerung bis 300° sehr rasch wieder aufgenommen. Damit im Zusammenhang steht eine *Quellbarkeit*, wie sie ähnlich schon bei dem gittermäßig analog gebauten Montmorillonit  $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O + xH_2O$  bekannt ist. Der größte Netzebenenabstand beträgt bei der  $H_2O$ -reichsten Stufe 12,8 Å und verringert sich, ohne wesentliche optische Änderung, bis zu 9,6 Å bei  $x = 0,3 H_2O$ . Das Röntgenogramm gleicht dann dem von Talk ( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ) vollkommen. Während das dem Talk entsprechende quellbare Silikat im Meerschäum vorliegt, ist der Pimelit dessen Ni-reiches Äquivalent. — Optische Daten: zweiachsig negativ mit  $2V$  von 30–80° (selten auch optisch  $\pm$  oder +); Doppelbrechung: 0,014 bis 0,018 und höher, mit steigendem Ni-Gehalt abnehmend. Lichtbrechung mit Ni-Gehalt ansteigend für  $\gamma'$  von 1,592 bis 1,615.

2. *Garnierit*,  $3(Ni, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Röntgenographisch vollkommene Analogie mit Chrysotil, dem faserigen, optisch positiven Serpentinmineral. Optische Daten: Einachsig bis sehr spitz zweiachsig positiv; Doppelbrechung: 0,008–0,010; bei sehr Ni-reichen Proben  $\gamma' = 1,630$ ;  $\alpha = 1,622$ .

3. *Schuchardt*, der Chloritgruppe angehörige isomorphe Mischung aus Ni-Antigorit  $3(Ni, Mg)O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  und Ni-Amesit  $2(Ni, Mg)O \cdot (Al, Fe^{III})_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ . Auch röntgenographisch mit Antigorit und Chlorit übereinstimmend. Optische Daten: Einachsig bis sehr spitz zweiachsig negativ. Doppelbrechung: 0,018–0,022 mit Ni-Gehalt steigend bis etwa 0,035. Pleochroismus vorhanden. Lichtbrechung mit Ni-Gehalt steigend, z. B.  $\gamma'$  von 1,572–1,639. Zu dieser Gruppe gehören auch als Ni-reiche Endglieder *Nepouit*, *Böttisit* und *Comarit*, ferner auch der FeO-reiche *Rewdinsk*.

Somit kommen in der Natur zu allen bekannten Magnesiasilikatmineralien auch gleichartige Vertreter vor, in denen MgO größtenteils oder völlig durch NiO ersetzt ist.

<sup>1</sup> Zusammenfassung bei W. LANGENBECK, Die organischen Katalysatoren. Berlin 1935.

<sup>2</sup> D. E. GREEN, ST. WILLIAMSON, Biochem. J. 31, 617 (1937).

Zu einer ähnlichen Feststellung kam scheinbar auch schon S. CAILLÈRE [Bull. soc. franç. min. 59, 286—308 (1936)]. Es gelang ihr jedoch nicht, die einzelnen Mineralarten scharf voneinander zu trennen und so zu charakterisieren, daß sie

nebeneinander oder einzeln optisch wie röntgenographisch und chemisch unterscheidbar geworden wären.

Breslau, Mineralogisch-Petrographisches Institut, den 24. August 1938. K. SPANGENBERG.

## Besprechungen.

JUSTI, E., **Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase.** Berlin: Julius Springer 1938. VI, 157 S. und 43 Abbild. 17 cm × 26 cm. Preis RM 18.—, geb. RM 19.80.

Es ist ein besonders für die Technik bedeutsamer Erfolg der theoretischen Physik, daß man die spezifische Wärme von Gasen mit Hilfe der Quantentheorie und der Kenntnis von den Bewegungszuständen der Moleküle und Atome aus spektroskopischen Daten berechnen kann. Die so erhaltenen Werte, die an Genauigkeit und an Umfang des erfaßten Temperaturbereiches die kalorischen Messungen vielfach weit übertreffen, hat E. JUSTI gesichtet und überarbeitet und durch eigene Berechnungen vermehrt. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß er die Früchte seiner Arbeit außer in Fachaufsätzen nun auch in Form eines Buches geschlossen und übersichtlich dem Physiker, Chemiker und Ingenieur zur Verfügung stellt.

Der erste thermodynamische Teil des Buches gibt eine Übersicht über die bekannten kalorischen Messungen und thermodynamischen Berechnungen der spezifischen Wärme, der Enthalpie und der Entropie der wichtigsten Gase. Vor allem aber wird in diesem Teil gezeigt, wie man die auf den idealen Gaszustand bezogenen Zustandsgrößen, die man aus den spektroskopischen Daten erhält, mit Hilfe von Zustandsgleichungen auch auf höhere Drucke umrechnen kann. Aus einer mitgeteilten Tabelle kann man die hierzu erforderliche Berichtigung für die wichtigsten Gase leicht entnehmen.

Der zweite umfangreichere Teil des Buches ist den theoretischen und experimentellen Grundlagen der Berechnung kalorischer Daten aus spektroskopischen Messungen gewidmet. Die spektroskopische Ermittlung der in der Zustandssumme auftretenden Energiequanten aus dem Rotations-, Schwingungs-, Raman-Spektrum usw., wird eingehend erörtert. Dabei sind in Ausnahmefällen auch Elektronensprünge zu berücksichtigen, die z. B. bei NO zu einem ausgeprägten Buckel in der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme führen. Die rechnerische Auswertung der Zustandssumme bis zum Endergebnis wird zunächst grundsätzlich erläutert und dann für mehr als 40 verschiedene Gase im einzelnen durchgeführt. Ein besonderer Abschnitt behandelt den Einfluß der Dissoziation, die z. B. die spezifische Wärme von N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> bei etwa 4000° auf mehr als das 10fache erhöht. In diesem Zusammenhang wird auch eine Tabelle über die freie Enthalpie der atomaren Gase H, N, O, Cl und C zwischen 0° und 4700° mitgeteilt.

Für die praktische Anwendung besonders wertvoll sind die am Schlusse beigefügten ausführlichen Zahlentafeln, die für zahlreiche Gase die spezifische Wärme im idealen Gaszustand, die Enthalpie und die Entropie meist bis zu 3000° enthalten, und zwar getrennt für jede der drei Mengeneinheiten kmol, Nm<sup>3</sup> (0°, 760 Torr) und kg.

Das inhaltsreiche Buch, das sich durch eine glückliche Auswahl und Einteilung des Stoffes auszeichnet, bedarf kaum einer besonderen Empfehlung; es wird sich in Kürze für zahlreiche thermodynamische Berechnungen als unentbehrliches Hilfsmittel erweisen. Bisher vorhandene Versehen und Druckfehler<sup>1</sup> werden

sich leicht in einer etwaigen späteren Auflage berichtigen lassen, die dem anregend geschriebenen Buch bei seiner grundsätzlichen Bedeutung zu wünschen ist.

H. HAUSEN, Höllriegelskreuth b. München.

GOETSCH, W., **Die Staaten der Ameisen.** (Verständliche Wissenschaft, 33. Band.) Berlin: Julius Springer 1937. VII, 158 S. und 84 Abbild. 11 cm × 18 cm. Preis geb. RM 4.80.

Die Reihe „Verständliche Wissenschaft“ im Verlag Julius Springer, Berlin, wurde 1927 mit K. v. FRISCHS „Aus dem Leben der Bienen“ begonnen. Nunmehr bringt der 33. Band der Reihe einen weiteren Beitrag zu dem reizvollen Gebiet der staatenbildenden Insekten. Der Verf., der in den letzten Jahren mit Schülern und Mitarbeitern zahlreiche Untersuchungen über das so vielfältige Gemeinschaftsleben der Ameisen durchführte, ist besonders berufen, hierüber einem weiteren Leserkreis zu berichten.

Die ersten Kapitel des Büchleins behandeln den Körperbau der Ameisen, die Entwicklung der Einzeltiere (Eier, Larven und Puppen), die Kasten und Stände des Ameisenstaates (Königin, Arbeiterinnen, Soldaten und Männchen) und ihre besonderen Aufgaben im Leben der Gemeinschaft. Der Abschnitt „Hochzeitsflug und Staatenbildung“ gibt einen Überblick über die verschiedenen Arten der Nestgründung, wobei die ursprünglichste Form, die sog. unabhängige Nestgründung (neue Staaten entstehen ausschließlich aus einzelnen Jungköniginnen), ausführlicher geschildert, die übrigen Arten der Nestgründung in geschickter Weise von ihr abgeleitet werden. Ein weiteres Kapitel („Staatsfremde und Staatsfeinde“) ist dem Problem der Ameisengäste gewidmet, das erstmals Anlaß gibt, auf Unzweckmäßigkeiten im Ameisenstaat hinzuweisen. Der Abschnitt „Krieg und Jagd“ enthält unter anderem die hübsche Beobachtung, daß manche

Joule-Effect in Air. Proc. Amer. Acad. 64, 287 (1930), Tabelle 14] übernommen ist, die Messungen des Thomson-Joule-Effektes der Luft von H. HAUSEN bei 100 at unrichtig wiedergibt. Bei Gegenüberstellung der richtigen Werte würde man gerade bei 100 at eine recht befriedigende Übereinstimmung zwischen den deutschen und amerikanischen Messungen feststellen. Auch aus anderen Gründen wird man sich der von ROEBUCK vertretenen Ansicht, daß die deutschen Messungen wegen mangelnder automatischer Regulierung weniger genau seien, nicht ohne weiteres anschließen können; denn auch ohne diese Vorkehrung war bei diesen Messungen ein guter Beharrungszustand erreicht. Vor allem aber läßt die von E. VOGEL, FR. NOELL und H. HAUSEN benutzte geringe Drucksenkung um etwa 6 at den differentialen Thomson-Joule-Effekt unmittelbar und damit grundsätzlich genauer ermitteln als die von ROEBUCK durchgeführte Drosselung über große Druckbereiche. Auch können bei geringer Drucksenkung systematische Fehler, insbesondere durch große Temperaturunterschiede und dadurch bedingten unerwünschten Wärmeaustausch, weniger leicht auftreten. Für die höhere Genauigkeit der Versuche bei niedriger Drucksenkung spricht überdies die Tatsache, daß die deutschen und amerikanischen Messungen am besten bei hohen Drucken übereinstimmen, wo auch ROEBUCK die geringste Drucksenkung angewendet hat.

<sup>1</sup> Es sei auch darauf hingewiesen, daß Tabelle 12, die von ROEBUCK [J. R. ROEBUCK, The Thomson-