

und 70 % Dikaliumsalz besteht. Unter dem Mikroskop sieht man neben ziemlich langen, spindelförmigen, farblosen Nadeln dichte Aggregate sehr kurzer Nadelchen, die gelblich gefärbt sind und dem Mono-Kaliumsalz entsprechen dürften.

Das Silbersalz des Leukopterins hat sich nicht rein darstellen lassen. Die voluminöse, gallertartige, gelbe Fällung, die man mit Silbernitrat aus der ammoniakalischen Lösung des Leukopterins erhält, zersetzt sich beim Trocknen. Das Bariumsalz haben wir nur als amorphes, gelbliches, sehr schwer löslichen Niederschlag erhalten.

In analoger Weise wie aus *Pieris napi*, läßt sich Leukopterin auch aus *Pieris brassicae* darstellen. Nur wurde hier das rohe Leukopterin durch Umkrystallisieren aus 20-proz. Salzsäure gereinigt.

0.5 g Roh-Leukopterin werden durch Auskochen mit 25 ccm 20-proz. Salzsäure von dem größten Teil der dunklen Verunreinigungen befreit. Der Rückstand wird durch 6-maliges Auskochen mit je 60 ccm 20-proz. Salzsäure fast restlos in Lösung gebracht. Aus jedem der Salzsäure-Auszüge krystallisieren beim Erkalten schwach rosabraun gefärbte Nadeln, die Eigenschaften und Zusammensetzung des Leukopterins zeigen.

2.808 mg der 1. Fraktion: 3.677 mg CO<sub>2</sub>, 0.798 mg H<sub>2</sub>O. — 2.809 mg derselben Fraktion: 3.698 mg CO<sub>2</sub>, 0.846 mg H<sub>2</sub>O. — 2.414 mg Sbst.: 0.723 ccm N (17°, 708 mm).

3.742 mg der letzten Fraktion: 4.97 mg CO<sub>2</sub>, 1.05 mg H<sub>2</sub>O. — 3.700 mg derselben Fraktion: 4.94 mg CO<sub>2</sub>, 1.06 mg H<sub>2</sub>O. — 2.511 mg Sbst.: 0.743 ccm N (16°, 715 mm).

C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (169.0). Ber. C 35.49, H 2.98, N 33.16.

Gef. „ 35.73, 35.92, „ 3.18, 3.37, „ 32.84.

„ „ 36.22, 36.41, „ 3.14, 3.21, „ 32.88.

Auch hier zeigt jede der Fraktionen bei der Phosphorwolframsäure-Reaktion nur 2—4 % der Farb-Intensität, die eine gleiche Menge Harnsäure ergibt. Das Verhalten gegen Silbernitrat in Soda-Lösung, bei der Murexidreaktion usw. ist das für Leukopterin typische.

### 325. N. D. Zelinsky und M. A. Rakusin:

#### Adsorption von Quecksilberdämpfen mit aktivierter Holzkohle.

(Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Univ. Moskau, vorgetragen in d. Sitzung d. Gesellschaft d. Naturforscher in Moskau am 21. Mai 1925; eingegangen am 14. Juli 1926.)

Die hohe Adsorptionsfähigkeit der aktivierten Holzkohle gegenüber Gasen und Dämpfen wurde besonders während des letzten Krieges bekannt und bei der Herstellung von Gasmasken verwertet. Unter den kämpfenden Ländern hat Rußland als erstes bereits 1915 sich der aktivierten Holzkohle im Gaskampfe bedient.

Die mit der Adsorption von Metaldämpfen durch Holzkohle in Zusammenhang stehenden Fragen sind jedoch noch nicht studiert, und so sollen in der vorliegenden Mitteilung die ersten Versuche in dieser Richtung beschrieben werden.

In dem von der Pariser Akademie preisgekrönten Werke Duclaux' „Les colloïdes“ findet man<sup>1)</sup> folgende Erzählung über einen merkwürdigen Fall einer Quecksilber-Vergiftung, der uns Veranlassung zu den nachstehenden Versuchen gab: Im Jahre 1810 nahm das englische Schiff „The Triumph“ eine größere Ladung von Quecksilber an Bord. Das Metall floß

<sup>1)</sup> Duclaux: „Les colloïdes“, Russ. Übersetzung (Leningrad, 1924), S. 112.

aber aus den Ballons und Fässern auf das Schiffsverdeck aus. Im Laufe von 3 Wochen waren 200 Menschen an Speichel-Absonderung, Mund- und Zungen-Korrosionen, die von teilweisen Lähmungen und Darmstörungen begleitet wurden, erkrankt; alle an Bord vorhandenen Tiere kamen ausnahmslos um.

Zweifellos ist die Einatmung von Quecksilberdämpfen, obwohl diese bei gewöhnlicher Temperatur nur eine verschwindend kleine Tension aufweisen, als Ursache der von Duclaux beschriebenen Vergiftungen anzusprechen<sup>2)</sup>. Wir wollten uns deshalb überzeugen, ob man der Quecksilberdämpfe enthaltenden Luft das Quecksilber durch aktivierte Holzkohle entziehen kann, und ferner feststellen, wie groß diese Adsorption und der Sättigungsgrad der Kohle mit Quecksilberdämpfen ist, nachdem die Kohle gegenüber der Quecksilberdämpfe enthaltenden Luft den Gleichgewichts-Zustand erreicht hat.

Nehmen wir mit Duclaux die Tension<sup>3)</sup> des Quecksilberdampfes bei 15° zu 0.001 mm an, so enthält 1 cbm der bei dieser Temperatur mit Quecksilberdämpfen gesättigten Luft kaum 10 mg Hg. In einer solchen Atmosphäre würde ein Mensch im Laufe eines ganzen Tages etwa 0.1 g Hg einatmen. Es kam uns nun darauf an, experimentell zu prüfen, ob es im Falle einer genügenden Adsorptionsfähigkeit der aktivierten Kohle für Quecksilberdämpfe gelingen würde, eine solche Atmosphäre mittels Holzkohle unschädlich zu machen.

Unseren Adsorptionsversuch führten wir bei gewöhnlicher Temperatur in folgender Form aus: 4.6421 g Birkenkohle mit einer Aktivität von 42.5% in bezug auf Petroläther wurden in eine Glasschale mit flachem Boden gebracht, die mit der Kohle zusammen 43.1730 g wog. Die Schale mit Kohle wurde in eine andere Schale von wesentlich größeren Dimensionen gestellt, in welcher letztere eine bedeutende Menge Quecksilber eingegossen war. Zwischen dem Boden des Schälchens mit aktivierter Kohle und der Oberfläche des Quecksilbers befand sich ein Stück Filtrierpapier, damit am Boden des Schälchens nicht zufällig ein Quecksilbertröpfchen haften bleiben konnte. Beide Schalen wurden nun unter die Glocke eines leeren Exsiccators (also ohne Entwässerungsmittel) gestellt. Die zur Adsorption verwendete Kohle wurde vor Beginn des Versuchs in den Gleichgewichts-Zustand in bezug auf die umgebende Luft gebracht und die Gewichtszunahme täglich kontrolliert.

Beginn des Versuchs am 5. Oktober 1924; Anfangsgewicht der Schale einschl. Kohle 43.1730 g. Zunächst wurde täglich gewogen, jedoch betrug die Intervalle nicht immer 24 Stdn.; zuletzt wurden die Wägungen nur noch in Zwischenräumen von einigen Tagen vorgenommen. Die Gewichtszunahmen gestalteten sich wie folgt:

<sup>2)</sup> In einer sehr interessanten, uns erst während des Druckes dieser Abhandlung bekannt gewordenen Mitteilung „Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes“, beleuchtet Stock, Z. Ang. 39, 461 [1926], die Frage bezüglich der Vergiftung mit Quecksilberdämpfen im Laboratorium, an welcher er und seine Mitarbeiter einige Jahre hindurch zu leiden hatten. Stock weist mit Bezug auf die diesbezügliche Literatur darauf hin, daß Faraday und Pascal ihrerseits Opfer schleichender Quecksilber-Vergiftungen waren, die ganz ähnliche Symptome aufwiesen.

Unsere Beobachtungen zeigen, daß aktivierte Holzkohle 4.69% Quecksilberdämpfe irreversibel bindet, und daß sie daher zur Befreiung der Laboratoriums-Luft von Quecksilberdämpfen dienen kann, wie wir dies auch schon bei Beginn unserer Versuche annahmen.

<sup>3)</sup> Der Sättigungsdruck des Quecksilberdampfes (ausgeglichene Werte) beträgt, wie bekannt, bei 10° 0.00054, bei 20° 0.00131 mm.

Am Morgen des 6. Okt.: 43.1975 g (0.52 %)	am 15. Okt.: 43.3260 g (0.34 %)
(Adsorbiert. Hg-Menge in% vom Gewicht d. Kohle)	„ 19. „ : 43.3632 g (0.45 %)
am 7. Okt.: 43.2176 g (0.43 %)	„ 21. „ : 43.3750 g (0.25 %)
„ 8. „ : 43.2476 g (0.65 %)	„ 26. „ : 43.4085 g (0.72 %)
„ 9. „ : 43.2725 g (0.51 %)	„ 28. „ : 43.4120 g
„ 10. „ : 43.2900 g (0.37 %)	„ 2. Nov.: 43.4300 g
„ 11. „ : 43.2990 g (0.19 %)	„ 7. „ : 43.4354 g
„ 12. „ : 43.3160 g (0.36 %)	„ 20. „ : 43.4358 g
„ 13. „ : 43.3260 g (0.22 %)	„ 14. Dez.: 43.4354 g

(Am 7. Nov. betrug die Gesamtzunahme 5.65 %.)

Man sieht also, daß bereits nach 1 Monat die Kohle ins Gleichgewicht in bezug auf die mit Quecksilberdämpfen gesättigte Luft gekommen war, und daß dieser Zustand dann im Laufe des folgenden Monats aufrecht erhalten blieb.

Es war nun noch zu prüfen, ob auch der umgekehrte Prozeß, nämlich ein Entweichen des Quecksilbers aus dem Adsorptionsmittel, im besonderen, ob ein vollständiges Entweichen des Quecksilbers von der Oberfläche der Kohle, möglich ist. Zu diesem Behufe wurde die Schale mit dem Quecksilber aus der Glocke entfernt und das Schälchen mit der Kohle allein darunter gebracht.

Umgekehrter Prozeß: 14. Dez.: 43.4354 g, 22. Dez.: 43.4223 g, 25. Dez.: 43.4195 g, 2. Febr. 1925.: 43.3910 g, 14. April: 43.3910 g.

Die aktivierte Holzkohle adsorbierte somit 4.69 % Quecksilber, wonach sie dasselbe festzuhalten begann, indem sie an die quecksilber-freie Luft nichts mehr abgab. Bis zur Erreichung des Gleichgewichts-Zustandes betrug die Gesamtadsorption des Quecksilbers 5.65 %, von denen 0.96 % während des umgekehrten Prozesses wieder entwichen. Die angeführten Daten sind natürlich auch von toxikologischem Interesse.

Um zu beweisen, daß die Kohle tatsächlich das Quecksilber adsorbiert hat, wurde sie nach beendigtem Versuch in ein mit einer Vorlage verbundenes Kölbchen gebracht und im luftverdünnten Raum erwärmt; sowohl am Abflußröhrchen des Kölbchens als auch an der Wandung der Vorlage sammelten sich hierbei Tröpfchen abdestillierten Quecksilbers an, welches bei der Behandlung mit Jodtinktur Quecksilberjodid gab.

Schließlich möchten wir noch bemerken, daß die Tatsache des Verdampfens von Quecksilber schon bei niedriger Temperatur, trotz der so geringen Dampftension des Quecksilbers, längst bekannt ist. So hat Faraday die Flüchtigkeit des Quecksilbers selbst bei  $-6^{\circ}$  bewiesen, indem er ein Schälchen mit Quecksilber unter die Glocke eines mit Goldblättchen versehenen Elektroskops brachte und dabei eine Amalgamierung der Blättchen konstatierte. Aber die von uns beschriebenen Versuche demonstrieren das Verdampfen des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur ad oculos, sondern auch in zahlenmäßig ausgedrückten Daten, die außerhalb jeden Zweifels liegen.