

Bestandteile. Das Röhrengutti enthält durchschnittlich 77 Prozent (bis 86 Prozent) Harz-Gambogiasäure (Gummiguttgelb, nach Tschirch besteht dieses aus α -, β -, γ -Garcinolsäure), 15 Prozent (bis 27 Prozent) Gummi (arabinsaures Calcium-Magnesium), 5 Prozent Wasser und weniger als 1 Prozent Asche. Die Gambogiasäure $C_{20}H_{24}O_4$ bildet eine fast undurchsichtige kirschrote, geruch- und geschmacklose, sauer reagierende Masse, die erst bei 260° , ohne zu schmelzen, zersetzt wird. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Äther. Aus seiner rot gefärbten Lösung in Schwefelsäure wird es durch Wasser wieder gefällt. Verbindet sich mit Basen zu gelben amorphen Verbindungen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht eine dem Mangostin $C_{20}H_{22}O_5$ ähnliche kristallisierende Substanz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen viel Essigsäure, anscheinend Buttersäure, Phloroglucin, Brenzweinsäure und zwei durch Bleizucker fällbare Säuren, von denen die eine amorph ist, die andere, die Isuvitinsäure, $C_9H_8O_4$, in farblosen rhombischen Prismen kristallisiert.

Nach Eykman entsteht die Gambogiasäure in dem Saftte erst unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft.

Prüfung. Gutti kommt mit Reismehl, Sand und gepulverter Baumrinde verfälscht vor; die Verfälschungen erkennt man, wenn man das Gutti mit Wasser anreibt, absetzen läßt und den etwaigen Absatz auswäscht. Das Genauere ist dann ev. durch das Mikroskop festzustellen. Die ammoniakalische Lösung, mit etwas $AgNO_3$ versetzt und aufgeköcht, erleidet keine Reduktion, andernfalls liegt Verfälschung mit Dextrin vor, die bei der Sorte *in massis* beobachtet worden ist.

Zur Nachweisung des Gutti in Mischungen (z. B. Geheimmitteln) empfiehlt Hirschsohn, wenn eine Flüssigkeit vorliegt, diese mit Glaspulver einzutrocknen, zu verreiben und mit Petroleumäther zu behandeln. Ist der Auszug farblos, so wird die Extraktion unter Zusatz von HCl bis zur saueren Reaktion wiederholt, da bei Gegenwart von Seife Gutti sonst nicht aufgenommen wird.

Ist auch jetzt der Auszug farblos, so fehlt Gutti, andernfalls wird der Auszug mit Wasser und darauf mit einigen Tropfen Ammoniak geschüttelt; es wird, wenn Gutti vorliegt, die wässrige Schicht gelb gefärbt und der Petroleumäther farblos sein (vgl. Hirschsohn, Pharmazeutische Zeitung f. Rußland 1885, S. 610, und Beckurts, Jahresbericht der Pharmazie usw. 1885, S. 43).

Aufbewahrung. Gutti wird in Stücken und nicht gepulvert vorrätig gehalten, da die kleinen Mengen, die in der Rezeptur erfordert werden, sich leicht zerreiben lassen. Es gehört zu den Mitteln der Tab. C.

Im Handverkauf gebe man es nur als Malerfarbe und mit Vorsicht (gegen Giftschein) ab. **Anwendung.** Gutti schließt sich seiner Wirkung nach an die Koloquinthen an; es ist ebenso wie diese ein sog. Drastikum, das nur vorsichtig gebraucht werden darf. Der wirksame Bestandteil ist die Gambogiasäure, die bei Gegenwart von Galle, also im Darm, nicht aber im Magen, reizend auf Schleimhäute einwirkt. — Gegenwärtig wird Gutti nur selten gebraucht.

Auch in der Tierheilkunde wird Gutti nur in beschränktem Maße, bei Schweinen und Hunden, benutzt; Dosen 0,2–3,0 g.

Herba Absinthii. — Wermut.

Syn.: Summitates Absinthii.

Die getrockneten Blätter und blühenden Stengelspitzen von *Artemisia absinthium* Linné.

Die bodenständigen Blätter sind langgestielt, dreifachfiederteilig, mit schmallanzettlichen, spizen Zipfeln. Die unteren Stengelblätter sind doppelt-, die oberen einfach-fiederteilig. Die 3 mm dicken, nur Röhrenblüten enthaltenden, fast kugelförmigen Blütenköpfchen des rispigen Blütenstandes stehen meist einzeln in der Achsel eines lanzettförmigen oder spatelförmigen Deckblatts. Blättchen und Stengel sind, besonders bei den wildwachsenden Pflanzen, mattgrau bis silbergrau behaart. Wermut riecht würzig und schmeckt würzig und stark bitter.

Mikroskopische Untersuchung. Die Behaarung besteht aus dünnwandigen Haaren, die einen kurzen, oft mehrzelligen Stiel und eine lange, beiderseits zugespitzte, quergestellte Endzelle besitzen, ferner aus kurzen, mehrzelligen, kopfigen Drüsenhaaren. Der Blütenboden trägt lange, einzellige, flache Haare. Die Pollenkörner besitzen 3 Austrittsstellen.

Abgesehen von der erweiterten mikroskopischen Beschreibung sachlich unverändert.

Geschichtliches. Die Alten scheinen unter *Absinthium* nicht nur die officinelle Pflanze, sondern auch *Artemisia pontica* verstanden zu haben. In Deutschland ist die erstere wohl von jeher

benutzt worden; sie findet sich bereits in den ältesten medizinischen und botanischen Schriften meist an hervorragender Stelle. Die Ableitung des Wortes *Wermut* (früher *Wermuda*, *Wormäte*, *Wiermuda* usw.) ist unsicher, nach Pritzel-Jessen ist der Name gleichbedeutend mit „wärmend“, während Flückiger geneigt ist, ihn von „Vermis“ abzuleiten, da die Pflanze, besonders früher, wie jetzt noch fürs Vieh, als Wurmmittel für Menschen im Gebrauche war.

Abstammung und Beschreibung. Die vom Arzneibuche mit großer Genauigkeit beschriebene Stammpflanze *Artemisia absinthium* L., Familie der *Compositae*, Unterfamilie der *Tubuliflorae-Chrysantheminae*, ist von Nordafrika durch ganz Europa, das westliche und nördliche Asien bis Kamtschatka heimisch. Wird ganz allgemein in Bauerngärten und in größerem Maßstabe zum Arzneigebrauch bei Aken, im Spreewald, in Thüringen, am Harz, in Württemberg, Baden usw. kultiviert. Die Blütenköpfchen enthalten in der Mehrzahl gelbe, zwittrige Röhren-



Fig. 226. *Artemisia absinthium*. A Grundständiges Fiederblatt ($\frac{3}{4}$), B blühender Zweig ($\frac{3}{4}$), C junges Blütenköpfchen im Längsschnitt ($\frac{4}{1}$), D aufgeblühtes Köpfchen ($\frac{4}{1}$), E weibliche Randblüte ($\frac{6}{1}$), F zwittrige Scheibenblüte ($\frac{7}{1}$), G Pollenkörner ($\frac{200}{1}$), H T-förmiges Haar vom Blütenstand ($\frac{150}{1}$). (Gillg.)

blüten mit 5zähliger Korolle, außer ihnen sind in geringer Anzahl kürzere weibliche Randblüten vorhanden, deren Saum ganzrandig oder 2zählig ist. (Fig. 226). — Alle Blattorgane, mit Ausnahme der Blumenkrone, tragen eigentümliche T-förmige Haare, die aus einem 4—6 zelligen Stiel bestehen, dem eine lange, dünnwandige, leicht kollabierende Endzelle quer aufgelegt ist. An den Blättern, jungen Stengeln und Blütenteilen finden sich, tief in das Gewebe eingesenkt, auf einer flachen scheibigen Stielzelle Drüsenhaare mit 4—8 zelligen Köpfchen. (Fig. 227.)

Die Blätter und blühenden Spitzen der Pflanze werden im Juli und August gesammelt. 9—10 T. frisches Kraut geben 2 T. trockenes. Klima und Boden sind auf die Beschaffenheit der Droge von Einfluß. Der in Thüringen gebaute Absinth enthält z. B. nach Hager mehr Absinthiin als in Norddeutschland gesammelter, wildgewachsener, während nach Zeller im Norden gewachsener öreicher ist.

Bestandteile. Ätherisches Öl 0,5—2,0 Prozent (Flückiger), 0,3—0,4 Prozent (Schimmel & Co.), bis 0,5 Prozent (Hager). Dasselbe liefert einen unter 160° übergehenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, bei 195° siedendes Absinthol $C_{10}H_{16}O$ und bei 300°

reinblaues Öl, mit dem Absinthol wahrscheinlich isomer. Absinthiin $C_{20}H_{28}O_4$ bildet mikroskopische, gelbe, neutral reagierende Kristalle, die intensiv bitter schmecken. Schmelzpunkt 120° — 125° . Löslich in Alkohol, Äther, aus der alkoholischen Lösung durch Wasser in Flocken fällbar. Liefert mit verdünnter Schwefelsäure gekocht: ein ätherisches Öl, Traubenzucker und einen Körper $C_{21}H_{26}O_6$ vom Charakter einer Oxysäure. Asche 7 Prozent (früher als *Sal Absinthii* verwendet), die Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat und Chlorkalium enthält. Das trockene Kraut liefert nach Schulze 2,7 Prozent Salpeter. Von einer Seite ist der Anbau zur Potaschegewinnung empfohlen.

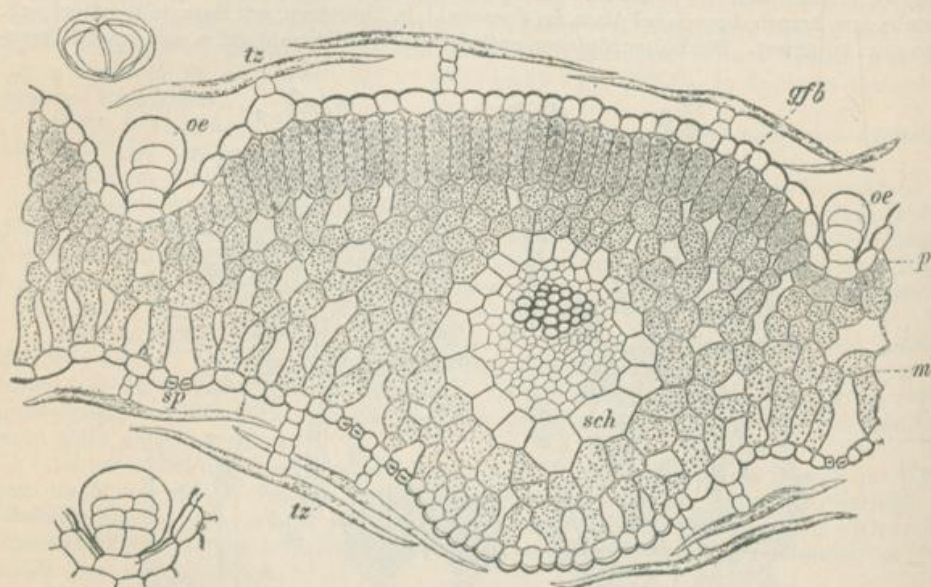


Fig. 227. Herba Absinthii, Querschnitt durch das Blatt an der Mittelrippe. *p* Palisadenparenchym, *m* Schwammparenchym, *gfb* Gefäßbündel mit Parenchymscheide (*sch*), *tz* T-förmige Haare, *oe* Drüsenhaare. (Tschirch.)

Verwechslungen sind wegen der großen Bitterkeit der Pflanze ausgeschlossen. In Südeuropa wird dem Wermut jedoch vielfach *Artemisia pontica* L. und *A. maritima* L. substituiert.

Anwendung. Wermut gehört infolge seines Gehaltes an dem Bitterstoff Absinthiin und an ätherischem Öl zu den bitter-aromatischen Mitteln und dient dementsprechend als sog. Stomachikum. — Die Blätter werden kaum benutzt, sondern meist die Präparate: Extrakt und Tinktur.

In der Tierheilkunde wird Wermut außer als Stomachikum auch als Exzitans und, wenn auch selten, als Mittel gegen Mastdarmschmarotzer (Oxyuren) und gegen Hautparasiten verordnet.

Herba Cardui benedicti. — Kardobenediktenkraut.

Die getrockneten Blätter und blühenden Zweige von *Cnicus benedictus* Linné.

Die bis 30 cm langen, grundständigen Blätter sind lineal- oder länglich-lanzettlich, spitz, in einen dreifantigen, geflügelten Blattstiel übergehend, schrotfägezählig oder fiederspaltig; die oberen Stengelblätter sind sitzend und am Stengel herablaufend. Alle Blätter sind an der Spitze und den Lappen mit einem Stachel versehen und zottig behaart. Die 3 cm langen, einzelfständigen Blütenköpfe besitzen gelbe Blüten und einen Hüllkelch, dessen äußere, eiförmige Blätter in einen einfachen, am Rande spinnwebig behaarten Stachel ausgehen, während die inneren, schmaleren mit gefiedertem Stachel versehen sind.

Kardobenediktenkraut schmeckt bitter.

Sachlich unverändert.

Geschichtliches. Die Pflanze erhielt den Namen *Carduus benedictus* (gesegnete Distel) wohl im 16. Jahrhundert, weil man sie für die besonders heilkräftige Akarna des Theophrast oder Atraktylis des Dioskorides ansah; es ist aber zweifelhaft, ob sie schon vor dieser Zeit (16. Jahrhundert) medizinisch verwendet wurde.

Abstammung und Beschreibung. *Cnicus benedictus* L. (*Carbenia benedicta* Benth. et Hook., *Centaurea benedicta* L., *Calcitrapa lanuginosa* Lam.), Familie der Compositae — Tubuliflorae — Cynareae — Carduinae, ist eine 1 jährige distelartige Pflanze, mit 40 cm langem, aufrechtem, oberwärts gespreizt ästigem, nebst den Blättern zottig und klebrig behaartem Stengel. Der Beschreibung des Arzneibuches ist noch hinzuzusetzen: Die Stengelblätter sind sitzend mit sattelförmiger Krümmung des Spreitengrundes. (Fig. 228 u. 229.) Die Hüllblätter der Blütenköpfe gehen in rechtwinklig zurückgebogene, kammartig mit 4—5 Stachelpaaren besetzte



Fig. 228. *Cnicus benedictus*. A Blühender Zweig, B Blütenköpfchen, C ein solches im Längsschnitt, D normale zwittrige Scheibenblüte, E geschlechtslose Randblüte. (Gilg.)

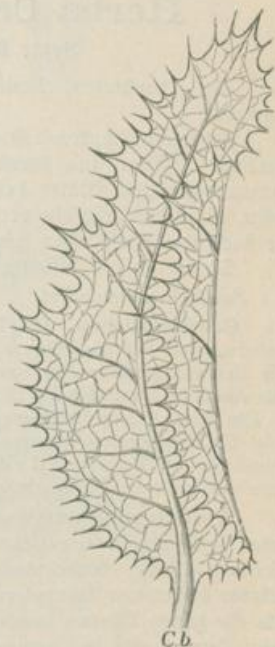


Fig. 229. Basalblatt von *Cnicus benedictus*.

Dornen aus. Die Randblüten mit 3spaltigem Saum sind unfruchtbar, die Scheibenblüten mit 5spaltigem Saum zwittrig. Der Pappus der zierlich gerippten Früchte besteht aus einem 10 spitzigen Krönchen und 2 Borstenreihen. — Die Pflanze ist einheimisch im Mittelmeergebiet, in den südkaukasischen Steppen, Persien und Syrien. Sie wird in Deutschland kultiviert bei Aken a. Elbe, am Harz, in Thüringen, Franken usw. — Auf den Blättern kommen lange Gliederhaare vor, deren leicht zusammenfallende Zellen nach oben an Breite ab- und an Länge zunehmen, außerdem auf jüngeren Blättern und den inneren Blättern des Hüllkelches Drüsenhaare, deren Kopf aus 8—10 in 4—5 Etagen angeordneten Zellen besteht.

Man sammelt während der Blütezeit (Juli bis August) die Blätter und blühenden Spitzen. 5 T. frisches Kraut geben 1 T. trockenes. Der im frischen Zustande vorhandene unangenehme Geruch verschwindet beim Trocknen, der Geschmack ist bitter und etwas salzig. Die Behaarung der kultivierten Pflanzen ist schwächer als die der wilden.

Bestandteile. Die Pflanze enthält zu 0,2 Prozent einen Bitterstoff Cnicin oder Centaurin $C_{42}H_{56}O_{15}$, der in seidenglänzenden Nadeln von neutraler Reaktion und sehr bitterem Geschmack kristallisiert. Ferner ergibt das trockene Kraut $\frac{1}{3}$ seines Gewichts wässriges, $\frac{1}{7}$ weingeistiges Extrakt, 5 Prozent harzartigen Stoff, 13 Prozent Schleim und Gummi, 0,3 Prozent flüchtiges Öl, 24 Prozent bitteren Extraktivstoff, 2,5 Prozent Kaliumacetat, 5 Prozent Kalium- und Calciumnitrat, 1,6 Prozent Calciummalat, 3,4 Prozent Calciumsulfat und andere Erdsalze, 37,5 Prozent Holzfaser mit Eiweißstoff, 8,5 Prozent Wasser (Hager).

Als Verwechslungen werden angeführt:

Cirsium oleraceum Scopoli, Gemüsedistel. Blätter glatt oder nur zerstreut fein behaart, schwach stachelig-gewimpert, die größeren fiederspaltig mit spitzen Lappen, die kleinen meist nur gezähnt, nicht bitter.

Onopordon acanthium Linn., Esels- oder Krebsdistel. Blätter spinnewebig-filzig (weiß-filzig), buchtig gezähnt.

Silybum marianum Gaertn. Blätter kahl und glänzend, weißgefleckt.

Anwendung. Kardobenediktenkraut gehört zu den einfachen Bittermitteln; große Dosen sollen Erbrechen erzeugen können. — Das Extrakt wird auch als Pillenkonstituens benutzt (s. d.).

Herba Centaurii. — Tausendgüldenkraut.

Syn.: Summitales Centaurii minoris. Roter Aurin.

Die getrockneten, oberirdischen Teile der blühenden Pflanze *Erythraea centaurium* (Linné) Persoon.

Tausendgüldenkraut ist kahl. Der Stengel ist kantig und bis 2 mm dick. Die kreuzgegenständigen Blätter sind sitzend, länglich oder schmal umgekehrt-eiförmig, drei- oder fünfnervig, ganzrandig. Die Blüten besitzen einen fünfzipfeligen Kelch, eine mit weißlicher Röhre und 5 roten, länglichen Zipfeln versehene Krone und 5 am Kronenschlund angeheftete Staubblätter, die nach dem Ausstäuben spiralförmig gedreht sind. Tausendgüldenkraut schmeckt kräftig bitter.

Die im nassen Zustande kugelförmigen Pollenkörner besitzen 3 schüsselförmige Austrittsstellen.

Sachlich unverändert.

Geschichtliches. Die Bezeichnung *Centaurium* findet sich bereits bei griechischen Schriftstellern, man hat die Pflanze nach dem als Arzt berühmten Kentauren Cheiron benannt. Die Erklärung aus *centum auri*, Hundert- resp. Tausendgüldenkraut, ist jünger. Der alte deutsche Name für die Pflanze ist Erdgalle, wegen ihrer Bitterkeit, bei Plinius *Fel terrae*. — Die Bezeichnung *Centaurium minus* findet sich ebenfalls schon im Altertum; als *Centaurium majus* galt die Komposit *Centaurea centaurium* L., die bei den alten deutschen Botanikern auch entsprechend Groß Tausendgüldenkraut heißt. Der Gattungsname *Erythraea* von *ἔρυθρός*, rot. Ihre medizinische Verwendung ist eine sehr alte.

Abstammung und Beschreibung. *Erythraea centaurium* (L.) Pers., Familie der *Gentianaceae*, Unterfamilie der *Gentianoideae-Erythraeinae*, ist ein 1- und 2jähriges Kraut mit einer dichten, doldig erscheinenden Rispe schön rosenroter 5zähliger Blüten. (Fig. 230.) Die Laubblätter bilden am Stengelgrunde eine Rosette aus verkehrt-eiförmigen, ganzrandigen, weichen, wie die ganze Pflanze haarlosen Spreiten von 4 cm Länge und 2 cm Breite. Am Grunde verschmälern sie sich in einen sehr kurzen, flachen Stiel. Die viel kleineren, nach oben an Größe abnehmenden Stengelblätter sind sitzend, paarig, meist spitzlich. Die Korolle hat eine enge zylindrische Röhre, deren verengtem Schlunde die rechts gedrehten, sich trichter- oder tellerförmig entfaltenden Lappen aufsitzen, die nach der Blütezeit sich über der Frucht (Kapsel) wieder zusammendrehen. Die dem oberen Ende der Kronröhre eingefügten, mit ihren Fäden aus dem Schlunde hervorragenden Staubblätter drehen ihre Staubbeutel nach dem Verstäuben nach rechts spiralförmig zusammen (Fig. 230 D). Heimisch auf lichten Waldstellen und Wiesen von Nordpersien durch Vorderasien, die Mittelmeerländer, den größten Teil Europas (bis ungefähr 59° n. Br.) und Nordamerikas.

Das Kraut schmeckt rein und stark bitter. 4 T. frisches Kraut geben 1 T. trocknes.

Von mikroskopischen charakteristischen Kennzeichen der Droge kommen die folgenden in Betracht: 1. die Kahlheit der Pflanze, 2. die Epidermiszellen der Oberseite der Blätter, deren Wände hügelig erhaben und mit radiär vom Gipfel herablaufenden Kutikularleisten versehen sind, 3. die Epidermiszellen der Außenseite des Kelches sind mit hohen, starkwandigen Ausstülpungen versehen, die kräftige Leisten haben. In die Ausstülpungen setzen sich die Lumina der Zellen nur als enger Kanal fort.

Bestandteile. Erythrocentaurin $C_{27}H_{24}O_8$ ($C_9H_{14}O_5$ nach Lendrich, 1892) (0,3 Prozent), eine farb- und geschmacklose, kristallisierende, am Lichte sich rötende Substanz von glykosidischem Charakter, Erytaurin, ein farbloses kristallinisches Glykosid, Zucker, Bitterstoff, Harz, Wachs, ätherisches Öl, Schleim, nicht über 4 Prozent Asche.

Verwechslungen. *Erythraea litoralis* Fries, in Norddeutschland und Holland, mit länglich spateligen Grund- und lineal-länglichen, gezähnelten rauhen Stengelblättern, die beide fein und scharf gewimpert sind.



Fig. 230. *Erythraea centaurium*. A oberer Teil, B unterer Teil der blühenden Pflanze, C Blüte im Längsschnitt, D Anthere nach dem Ausstäuben des Pollens, E Fruchtknoten mit Griffel und Narbe. A, B in natürl. Größe, C, D, E vergrößert. (Gilg.)

Erythraea pulchella Fries, ohne Grundblätter, Stengelblätter eiförmig bis länglich-eiförmig. Nur 10–12 cm hoch.

Beide sind im Geschmack der officinellen Pflanze gleich und dürften sich auch in der Wirkung nicht von ihr unterscheiden.

Silene armeria L., der officinellen Pflanze ähnlich aussehend, hat einen runden Stengel mit verdickten Knoten, der ebenso wie die Blätter bläulich bereift ist. Die Korolle mit 5 freien, langgenagelten Blumenblättern und 10 Staubgefäßen. Nicht bitter schmeckend.

Anwendung. Tausendgüldenkraut wird zu den einfachen Bittermitteln gerechnet.

Herba Lobeliae. — Lobelienkraut.**Syn.: Herba Lobeliae inflatae. Indianischer Tabak.**

Die getrockneten, gegen Ende der Blütezeit gesammelten, oberirdischen Teile von *Lobelia inflata* Linné.

Der furchig-kantige, im unteren Teile oft rotviolette Stengel ist rauhaarig. Die Blätter sind einfach, wechselständig, blaßgrün, fiedernervig, die unteren bis 7 cm lang, länglich, stumpf, in den kurzen Blattstiel verschmälert, die oberen kleiner, eiförmig bis lanzettlich, sitzend, alle ungleich kerbig gesägt und beiderseits zerstreut behaart. An der Spitze der Ähne tragen sie helle, drüsenähnliche Warzen. Die in beblätterten Trauben angeordneten Blüten sind etwa 7 mm lang, fünfzählig. Die Kelchabschnitte sind lineal oder pfriemenförmig, abstehend. Die weißliche oder hellbläuliche, fünfzipfelige Blumentrone ist zweilippig, die Oberlippe bis zum Grunde gespalten. Die Staubblätter sind im oberen Teile miteinander verwachsen und umschließen den Griffel. Die bis 5 mm dicken, unterständigen Kapseln sind häutig, umgekehrt-eiförmig, zehnrippig, zweifächerig und vom Kelchreste gekrönt. Sie enthalten zahlreiche, sehr kleine, braune, längliche Samen mit netzig-grubiger Oberfläche.

Lobelienkraut riecht schwach und schmeckt anfangs schwach, dann scharf und frägend.

Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,1 g. Größte Tagesgabe 0,3 g.

Die Beschreibung wurde schärfer gefaßt. Sonst sachlich unverändert.



Fig. 231. Herba Lobeliae. A blühende Pflanze von *Lobelia inflata* auf $\frac{1}{4}$ verkleinert, B blühender Zweig in natürlicher Größe, C Blattrand mit Haarborsten und den wasserausscheidenden Warzen. Vergr. $\frac{3}{1}$. (Gillg.)

Geschichtliches. Bei den Eingeborenen Amerikas wahrscheinlich seit lange im Gebrauch, wurde die Droge seit Anfang vorigen Jahrhunderts in Europa bekannt.

Abstammung und Beschreibung. *Lobelia inflata* L., Familie der *Campanulaceae*, Unterfamilie *Lobelioideae*, ist ein 1jähriges Kraut mit bis 60 cm hohem, gefurcht-kantigem, rauhaarigem, bei Verwundung milchendem Stengel. (Fig. 231). Die unteren Blätter sind kurz gestielt, länglich, bis 7 cm lang, ungleich kerbig gesägt; nach oben hin werden die Blätter kleiner und bis lanzettlich. Die Unterseite ist bei allen bedeutend heller; längs der Nerven derselben sind sie zerstreut behaart. Am Blattrande kleine weißliche Drüsen. Der traubenförmige Blütenstand

ist end- oder achselständig. Die Korolle blaßblau, getrocknet weißlich, zygomorph, 5zählig, mit auf dem Rücken gespaltener Röhre; die 5 Antheren sind zu einer den Griffel einschließenden Röhre verwachsen. Fruchtknoten unterständig, 2fächerig, sich zu einer 2fächerigen, am Scheitel fachspaltig-2klappig aufspringenden, vielsamigen Kapsel entwickelnd. Dieselbe ist braun, aufgeblasen, fast kugelig (5 mm), 10rippig, vom Kelche gekrönt. Die zahlreichen Samen sind länglich, braun, netzgrubig-punktiert. Die Pflanze ist in Nordamerika (im Gebiete der Hudsonbai und des Saskatchewan bis zum Mississippi) und in Kamtschatka heimisch.

Das normal gebaute Blatt hat im Siebteile der Gefäßbündel wenig auffallende, verzweigte Milchröhren, auf beiden Seiten 1zellige, stumpfkegelförmige Haare, die starkwandig und mit Kutikularwarzen versehen sind. Auf jedem Blattzahn findet sich eine Gruppe von etwa 12 großen, ähnlich wie Spaltöffnungen aussehenden Hydathoden (wasserausscheidende Organe), unter denen sich das Gefäßbündelende pinselartig ausbreitet.

Das wildwachsende oder kultivierte Kraut wird während oder nach der Blütezeit gesammelt und besonders aus New Lebanon im Staate New York in 4eckigen, stark gepreßten Paketen von Ziegelform in den Handel gebracht. In dem Haufwerk zerbrochener Pflanzenteile fallen meist die Früchte besonders auf.

Der Geschmack ist unangenehm scharf und kratzend.

Bestandteile. In der Lobelia, besonders aber im Samen, sind etwa 0,25 Prozent Alkaloide enthalten: Lobelin, amorph, farb- und geruchlos, nicht hygroskopisch, wenig in Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; wirkt stark brechennerregend. Inflatin, ohne arzneiliche Wirkung, in großen Kristallen, ist unlöslich in Wasser und Glycerin, löslich in Alkohol, Äther usw. Der Milchsaff soll eine eigentümliche Säure und ein Glykosid (Enders Lobelacrin) enthalten. Die Samen enthalten 30 Prozent fettes Öl. Der Aschengehalt soll nicht über 8 Prozent betragen.

Wirkung und Anwendung. Der indianische Tabak enthält das Alkaloid Lobelin; dieses besitzt eine eigenartige, lähmende Wirkung auf gewisse Lungenerven und auf das Atmungszentrum im verlängerten Mark. Hierauf kann die antiasthmatische Wirkung bezogen werden. — Außer gegen Asthma und eventuell noch Luftröhrenkatarrh wird Lobelienkraut kaum gebraucht.

Herba Meliloti. — Steinflee.

Syn.: *Summitates Meliloti citrini*.

Die getrockneten Blätter und blühenden Zweige von *Melilotus officinalis* (Linné) Desrousseaux und *Melilotus altissimus* Thuillier.

An den dreizähligen Blättern ist das 1 bis 4 cm lange Endblättchen etwas länger und auch länger gestielt als die seitlichen Blättchen; alle Blättchen sind länglich bis elliptisch, am oberen Ende gestutzt, mit sehr kleinem Endspitzchen, am Grunde keilförmig, am Rande spitz gezähnt. Die gelben Schmetterlingsblüten stehen in lockeren, achselständigen Trauben. Die eiförmigen, zugespitzten, querrunzeligen, geneigten, fahlen oder zerstreut behaarten Früchte schließen 1 bis 2 Samen ein.

Steinflee riecht kräftig nach Sumarin.

Während im Deutschen Arzneibuche IV nur *Melilotus officinalis* officinell war, wird jetzt ganz zutreffend auch *M. altissimus* genannt. Sonst sachlich unverändert.

Geschichtliches. *Melilotus*-Arten sind bereits vor Christi Geburt bei den Römern in Gebrauch gewesen und, wenn auch in nicht sehr ausgedehntem Maße, besonders in der Volksmedizin immer benutzt worden. Der Name *Melilotus* setzt sich zusammen aus μέλι, Honig, und λωτός = Klee; er kommt schon bei Theophrastos vor.

Abstammung und Beschreibung. *Melilotus officinalis* (L.) Desrousseaux (*Trifolium Melilotus officinalis* L.). Familie der Leguminosae — Papilionatae — Trifolieae, kahl oder oberwärts zerstreut behaart. Stengel aufsteigend oder niederliegend, bis 1 m hoch (Fig. 232). Flügel der goldgelben Blumenkrone so lang als die Fahne und länger als das Schiffchen. Hülse kahl, querrunzelig, wenig netzig-runzelig, gelbbraun, meist einsamig. Häufig an Wegen und Ackerrändern in Europa und einem Teile von Asien, wie die folgende bei Jena, Löbnitz und Schweinfurt kultiviert. *Melilotus altissimus* Thuillier (*Trifolium Melilotus officinalis* L.), 2jährig, kahl, bis 2 m hoch, Stengel aufrecht. Blüten goldgelb, Flügel und Schiffchen so lang als die Fahne. Hülse kurzhaarig, schwärzlich, deutlich netzig-runzelig, meist 2samig. — Die Blätter tragen kleine Köpfchenhaare



Fig. 232. *Melilotus officinalis*. A Blühender Zweig, B ganze Blüte von der Seite gesehen, C Fahne, D Flügel, E Schiffchen, F Kelch mit Staubblattsäule und Griffel, G reife Frucht. (Gill.)

mit 2 zelligem Kopf und sehr charakteristische 3 zellige Haare, deren unterste Zellen dünnwandig sind, während die obersten lang, englumig, starkwandig und mit kräftigen Kutikularknötchen versehen sind. Nach A. Meyer auf der Epidermis der Antheren lange Kutikularstacheln. Die Gefäßbündel von zahlreichen Kristallkammerfasern, deren Zellen große Oxalatkristalle enthalten, umgeben. Der Geruch beider Arten ist angenehm, an Tonkabohnen erinnernd, der Geschmack schleimig, bitterlich, etwas scharf.

Bestandteile. Cumarin $C_9H_8O_2$, in der Pflanze an Melilotsäure $C_9H_{10}O_3$ gebunden, außerdem Cumarinsäure, Melilotal $C_9H_8O_2$, ätherisches Öl, Harz, Gerbstoff, Kali- und Kalksalze. E. Dieterich fand im Pulver: Wasser 12,35 Prozent, Asche 6,15 Prozent.

Einsammlung. Das Kraut wird im Juli, auch im August gesammelt, von den dickeren Stengeln abgestreift (gerebelt), getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt. 4 T. frisches Kraut geben 1 T. trockenes.

Verwechslungen können vorkommen mit dem Kraute von *Melilotus albus* Desr. (*Melilotus vulgaris* Willd.). Blüten weiß, Hülse stumpf, stachelspitzig, kahl. Geruchlos. *Melilotus dentatus* Willd. Blüten gelb, Flügel kürzer als die Fahne. Geruchlos.

Anwendung. Steinklee ist wegen seines Gehaltes an Cumarin als Geruchskorrigens Bestandteil der Species emollientes; sonst nicht in Gebrauch.

Herba Serpylli. — Quendel.

Syn.: Wilder Thymian. Feldkümmel.

Die getrockneten, beblätterten, blühenden, ungefähr 1 mm dicken Zweige von *Thymus serpyllum* Linné.

Die Blätter sind kreuzgegenständig, kurz gestielt, rundlich-eiförmig bis schmal-lanzettlich, ungefähr 1 cm lang, bis 7 mm breit, am Grunde gewöhnlich gewimpert, sonst meist nur mit eingesenkten, dunklen Drüsenhöhlen besetzt. Die gestielten Blüten stehen in meist kopfig gedrückten Scheinquirlen. Sie besitzen einen behaarten, bis zur Hälfte in 2 Lippen gespaltenen, fünfzähligen, am Schlunde mit einem Kranze steifer Haare ausgekleideten Kelch und eine zweilippige, vierzählige, purpurne oder weißliche Blütenkrone.

Quendel riecht und schmeckt stark würzig.

Beschreibung scharfer gefast; sonst unverändert.

Geschichtliches. Die Verwendung des Quendel ist sehr alt; er war früher ganz besonders ein beliebtes Gewürz. Den Namen *Serpyllum* erhielt die Pflanze mit Bezug auf die niederliegenden, kriechenden Zweige (von *serpere*). Quendel, Quenela, Konele ist vielleicht auf eine Bezeichnung bei Plinius: *Cunila*, zurückzuführen, hängt aber vielleicht auch mit manchen Namen des „Kümmel“ zusammen.

Abstammung und Beschreibung. *Thymus serpyllum* L., Familie der Labiatae — Stachyoideae — Saturejeae — Thyminae, kleiner Halbstrauch mit über den Boden hin-

kriechenden, an den Knoten wurzelnden Haupttrieben, in den Achseln der Laubblätter mit höchstens fingerlangen, aufrechten, mit reichblütigen Köpfchen endigenden Seitentrieben. Blätter länglich, am Rande schwach umgerollt, in einen rinnig-flachen Stiel keilförmig verschmälert, fast lederartig. Kelch braunrot, Korolle meist hellpurpurn. Die Blüten sind entweder zwittrig mit großen Kronen oder weiblich mit verkümmerten Staubgefäßen und kleineren Korollen. (Fig. 233.) Heimisch auf trockenen Wiesen und sonnigen Waldplätzen in Europa, Asien, Nordamerika, auch in Abyssinien.



Fig. 233. *Thymus serpyllum*. A Stück einer blühenden Pflanze, B Blatt mit den ölabscheidenden Drüschuppen, C Blütenknospe, D Blüte, E Staubblatt von vorn, F von hinten gesehen, G Samen, H derselbe längs- und J quer durchschnitten. (Gillg.)

Das Blatt zeigt auf dem Querschnitt 2 Palisadenschichten, einfache 1—4 zellige Haare, die starkwandig, warzig und an den Seitenwänden angeschwollen sind, Köpfchenhaare mit einer Stielzelle und 1—2 Kopfzellen und tief eingesenkte Drüschuppen mit meist 12 zelligem Köpfchen.

Man sammelt das blühende Kraut im Juni oder Juli, trocknet im Schatten und bewahrt in gut verschlossenen Gefäßen auf. 7 T. frisches geben 1 T. trockenes Kraut.

Bestandteile. Herb. Serpylli enthält frisch 0,2, getrocknet bis 0,6 Prozent ätherisches Öl, das den Heilwert der Droge bedingt. In dem ätherischen Öl ist Thymol und Carvacrol enthalten. Sonst hat man Gerbstoff, Bitterstoff, Fett usw. nachgewiesen.

Anwendung. Quendel ist Bestandteil der Species aromaticae; sonst kaum gebraucht. — Das ätherische Öl besteht aus Cymol, Thymol, Carvacrol und einem Terpen.

Herba Thymi. — Thymian.

Syn.: Gartenthymian. Römischer Quendel.

Die getrockneten, abgestreiften Blätter und Blüten von *Thymus vulgaris* Linné.

Die Blätter sind kurz gestielt oder ungestielt, lineal-lanzettlich, elliptisch oder gerundet rhombisch, spitz, bis 9 mm lang, mehr oder weniger grau behaart, mit eingefenkten, dunklen Drüschuppen dicht besetzt, am Rande zurückgerollt. Die gestielten Blüten besitzen einen behaarten, bis zur Hälfte in 2 Lippen gespaltenen, fünfzähligen, am Schlunde mit einem Kranze steifer Haare ausgekleideten Kelch und eine zweilippige, vierzählige, blaßrötliche Blumenkrone.

Die graue Behaarung der Blätter wird von ein- bis dreizelligen, hakig gekrümmten Haaren gebildet.

Thymian riecht und schmeckt würzig.

Beschreibung etwas schärfer gefast, sonst unverändert.

Geschichtliches. Quendel und Thymian wurden schon bei den alten Schriftstellern auseinander gehalten und besonders der letztere reichlich verwendet. Im 16. Jahrhundert wurde er in Deutschland angebaut. 1725 beobachtete K a s p a r N e u m a n n das *Thymol*, zu dessen näherer Kenntnis besonders L a l l e m a n d (1853) beitrug.

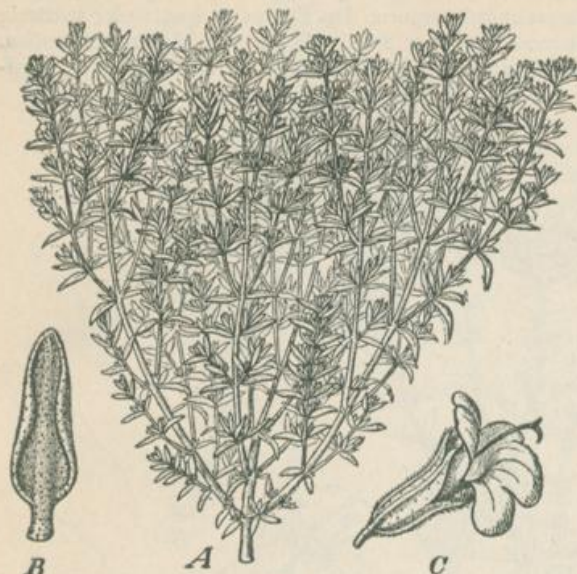


Fig. 234. *Thymus vulgaris*. A Blühende Pflanze, um die Hälfte verkleinert, B Blatt von unten gesehen, vergr. $\frac{4}{1}$, C Blüte von der Seite gesehen, vergr. $\frac{6}{1}$. (Gilg.)

Abstammung und Beschreibung. *Thymus vulgaris* L., Familie der *Labiatae* — *Stachyoideae* — *Saturejeae* — *Thyminae*, ist ein bis 30 cm hoher, immergrüner Halbstrauch, dessen 4 kantige, niemals am Boden wurzelnde Äste die vom Arzneibuch genau beschriebenen Blätter tragen (Fig. 234). Unterhalb der ährig oder kopfig zusammengerückten Blütenquirle entstehen gewöhnlich in den Laubblattachseln blattreiche Seitensprosse, charakteristische Blattbüschel bildend. Heimisch im nördlichen Mittelmeergebiet, vielfach angebaut in Deutschland bei Quedlinburg, Greußen, Schweinfurt, Jena, Löbnitz, Zano. In der Kultur wird die Pflanze kahler und oft 1 jährig. 3 T. frisches geben 1 T. trockenes Kraut.

Bestandteile. Etwa 1 (bis 2,6) Prozent ätherisches Öl, das

Thymol und Carvacrol, ferner Cymol und Bornylester enthält. — Siehe auch unter *Oleum Thymi* und *Thymolum*.

Anwendung. Thymian ist in den *Species aromaticae* enthalten; das Thymianöl ist Bestandteil mehrerer Linimente; sonst nicht in Gebrauch.

Herba *Violae tricoloris*. — Stiefmütterchen.

Syn.: Herba *Jaceae*. Freisamkraut. Dreifaltigkeitskraut.

Die getrockneten, oberirdischen Teile blühender, wildwachsender Pflanzen von *Viola tricolor* Linné.

Der Stengel ist kantig, hohl und trägt langgestielte, mit großen, fiederteiligen Nebenblättern versehene Blätter, deren Spreite an den unteren Blättern herzförmig bis eiförmig, an den oberen länglich bis lanzettlich und gefleckt ist. Die Blüten sind achselständig, gelblich oder hellviolett, langgestielt; das vordere Blatt der fünfblätterigen Blumenkrone trägt einen Sporn, das mittlere Blattpaar ist am Grunde gebartet.

Stiefmütterchen schmeckt etwas süß und schleimig.

Unverändert.

Geschichtliches. Das Stiefmütterchen war den alten deutschen Botanikern bekannt, doch war seine medizinische Verwendung bis zum vorigen Jahrhundert gering.

Abstammung und Beschreibung. *Viola tricolor* L., Familie der *Violaceae*, 1- oder 2jährig mit bald einfachem, bald ästigem, niederliegendem, aufsteigendem oder aufrechtem, scharfkantigem Stengel mit gestreckten Gliedern. (Fig. 235). Die Blätter nach der genauen Beschreibung des Arzneibuches. Die 4 paarigen Blätter der 5blätterigen Blumenkrone wenden sich in der entfaltenen Blüte nach aufwärts, während sich das fünfte, unpaare Kronblatt nach abwärts richtet. Die unteren Kronblätter am Grunde bärtig.

Man unterscheidet 2 Hauptformen:

a) *vulgaris* K o c h. Blumenblätter länger als der Kelch, die beiden oberen dunkelviolett, die beiden seitlichen hellviolett oder gelblich, das unpaare gelb mit violetten Streifen und violetter Spitze.

b) *arvensis* Murr. Blumenblätter kürzer als der Kelch, alle gelblichweiß, das untere dunkelgelb mit violetten Streifen, bisweilen die oberen teilweise hellviolett.

Wird im Frühjahr und Sommer blühend gesammelt; 10—11 T. frisches geben 2 T. trockenes Kraut.

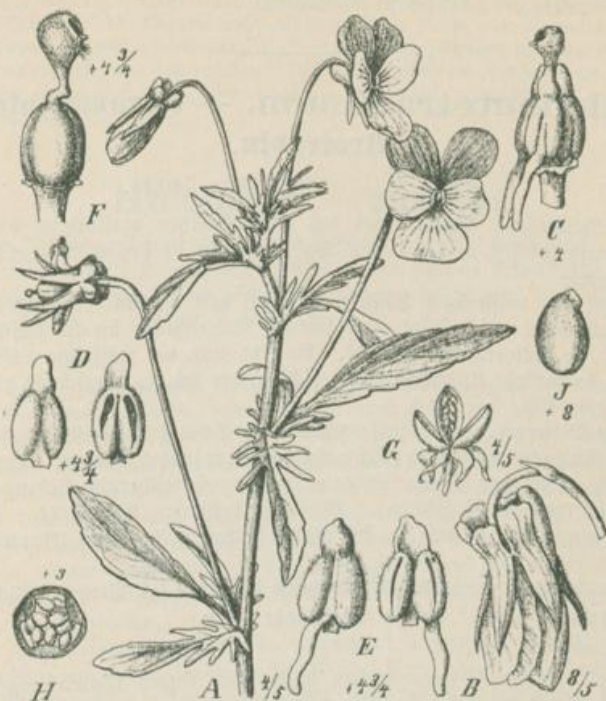


Fig. 235. *Viola tricolor*. A Blühender Zweig, B Knospe, C die um den Fruchtknoten fest anliegenden Antheren, zwei von ihnen mit Spornen versehen, D ungespörnte Antheren, E gespörnte Antheren, F Gynaeceum, G aufgesprungene Frucht, H Fruchtknotenquerschnitt, J Samen. (Gilg.)

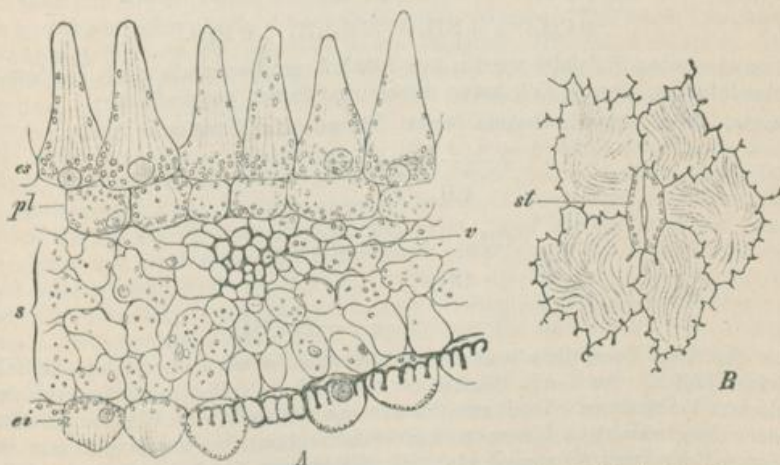


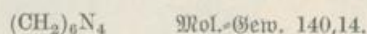
Fig. 236. Querschnitt durch ein Blumenblatt von *Viola tricolor*. A. es Epidermis der Oberseite, pl Palisadenparenchym, s Schwammparenchym, v Gefäßbündel, ei Epidermis der Unterseite, st von oben gesehen. (Strasburger.)

Charakteristisch für das Stiefmütterchen in mikroskopischer Hinsicht sind: 1. der Reichtum an Kristalldrüsen in allen Teilen der Pflanze; 2. auf den Blättern und Stengeln 1 zellige, derbwandige, kurze Haare, deren Außenseite gestreckte, in Reihen geordnete Kutikularwärtchen trägt; 3. auf den Blumenblättern starke Papillen. (Fig. 236.)

Bestandteile. Maudelin (1883) fand in der Varietät *arvensis* Salicylsäure, Violaquercitrin $C_{42}H_{42}O_{24}$, das mit Säuren in Quercitrin und gärungsfähigen Zucker zerfällt, und einen dritten Körper, der in alkalischer Lösung fluoresciert.

Anwendung. Stiefmütterchentee ist Volksmittel.

Hexamethylentetraminum. — Hexamethylentetramin. Urotropin.



Farbloses, kristallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen verflüchtigt ohne zu schmelzen. Hexamethylentetramin löst sich in 1,5 Teilen Wasser und in 10 Teilen Weingeist. Die Lösungen bläuen Lackmuspapier.

Beim Erhitzen der wässrigen Lösung (1 + 19) mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch des Formaldehyds auf. Fügt man hierauf Natronlauge im Überschuß hinzu und erwärmt von neuem, so entweicht Ammoniak. Versetzt man die wässrige Lösung (1 + 19) mit Silbernitratlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich im Überschuß von Hexamethylentetraminlösung wieder löst.

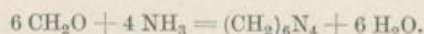
Die wässrige Lösung (1 + 19) darf weder durch Schwefelwasserstoffwasser (Schwermetallsalze), noch durch Baryumnitratlösung (Schwefelsäure) verändert werden. Die wässrige Lösung (1 + 99) darf nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt werden (Salzsäure). Wird die wässrige Lösung (1 + 19) mit Reßlers Reagens zum Sieden erhitzt, so darf sie sich weder färben noch trüben (Ammoniumsalze, Paraformaldehyd).

Hexamethylentetramin darf beim Verbrennen höchstens 0,1 Prozent Rückstand hinterlassen.

Größte Einzelgabe 1,0 g. Größte Tagesgabe 3,0 g.

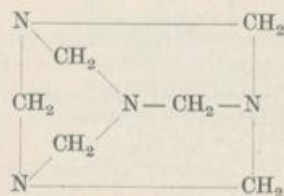
Neu aufgenommen.

Darstellung. Hexamethylentetramin bildet sich durch Einwirkung von 4 Mol. Ammoniak auf 6 Mol. Formaldehyd. Zur Darstellung dampft man entweder eine mit Ammoniak im Überschuß versetzte Lösung von Formaldehyd langsam auf dem Wasserbade ein, oder man leitet Ammoniakgas über erwärmten Paraformaldehyd. Die Vereinigung erfolgt nach der Formel



Die entstandenen Kristalle werden aus Alkohol, gegebenenfalls nach Kochen mit Tierkohle umkristallisiert, woraus sich kurze sechsseitige Säulen ausscheiden.

Chemie. Hexamethylentetramin besitzt folgende Konstitution



Es ist eine einsäurige Base, die mit Säuren gut kristallisierende Salze bildet; die Salze sind in Wasser leicht löslich. Auch mit Pikrinsäure vereinigt sich Hexamethylentetramin zu einer kristallinen Verbindung. Verdünnte Säuren spalten es in der Wärme vollständig, beim Kochen der reinen wässrigen Lösung tritt gleichfalls schon, aber nur in geringem Maße, Spaltung in Formaldehyd und Ammoniak ein. Mit Silbernitrat bildet sich ein weißer Niederschlag der Formel $2 C_6H_{12}N_4 \cdot 3 AgNO_3$, er löst sich in einem Überschuß von Hexamethylentetramin auf. Auf Zusatz von Salpetersäure scheidet sich der Niederschlag in feinen Nadelchen wieder aus. Bromwasser scheidet selbst aus sehr verdünnten Lösungen von Hexamethylentetramin einen gelben Niederschlag der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4Br_4$ aus. Man hat diese Reaktion zum Nachweis von Hexamethylentetramin im Harn empfohlen.

Charakteristisch für Hexamethylentetramin ist die bei Adeps suillus Seite 170 im Fleischbeschaugesetz beschriebene Fällung mit Quecksilberchlorid.

Zu den **Prüfungen** ist nur folgendes zu bemerken. Bei der Prüfung auf Salzsäure verwendet man nur sehr wenig, 2—3 Tropfen, Silbernitratlösung, da sonst die oben erwähnte Silberverbindung ausfällt.

Anwendung. Hexamethylentetramin, bekannter unter dem Namen Urotropin, ist sehr wenig giftig; nach Einführung in den Organismus soll es z. T. in Form von Formaldehyd im Urin ausgeschieden werden, was aber nicht bewiesen ist. Therapeutisch bewährt hat es sich gegen verschiedene Formen von Blasenkatarrh; der bei solchen Affektionen alkalisch reagierende, zersetzte Urin wird, wenigstens zeitweise, meist klar und wieder sauer. — Auch gegen Gicht wird es empfohlen; der Nutzen ist hier zweifelhaft.

Hirudines. — Blutegel.

Der deutsche Egel *Sanguisuga medicinalis Savigny* trägt auf dem Rücken auf meist grünem Grunde 6 rote, schwarzgefleckte Längsstreifen; auch seine hellgrüne Bauchfläche ist schwarz gefleckt.

Der ungarische Egel *Sanguisuga officinalis Savigny* besitzt eine ähnliche Rückenzeichnung, dabei aber eine hellgrüne, ungefleckte Bauchfläche.

Unverändert.

Geschichtliches. Die Benutzung der Blutegel zum Blutentziehen wird bereits bei den Alten (Plinius) erwähnt; sonst hat ihre Verwendung je nach den Anschauungen in der Medizin über die Nützlichkeit von Blutentziehungen sehr geschwankt; gegenwärtig ist sie sehr gering.

Beschreibung. *Hirudo* ist eine mit bezahnten Kiefern versehene Gattung der Familie der Kieferegel (*Gnathobdellidae*), Unterfamilie der *Discophora* oder *Hirudinea*. Als Blutegel im engeren Sinne bezeichnet man diejenigen Hirudines, bei denen die Zähne der Kiefer so fein und zahlreich vorhanden sind, daß sie beim Anbeißen eine nur seichte und leicht vernarbende Wunde verursachen. Andere Gattungen, die z. B. vermöge der viel größeren Zähne tiefere Wunden verursachen oder wegen der stumpferen oder ganz fehlenden Zähne überhaupt kein Blut saugen können, sind nicht zu verwenden.

Der Körper der Blutegel ist beiderseits zugespitzt, ausgedehnt bis 20 cm lang, mit etwa 95 deutlichen Ringeln, von denen die ersten 9—10 dem Kopf angehören, dessen 1., 2., 3., 5. und 8. Ringel auf der Rückenfläche je 2 schwarze Augen tragen. Die 4 vordersten Ringel bilden einen löffelförmigen Körper, der als Haftscheibe dient und in dessen Grund die 3strahlige Mundöffnung liegt, hinter der die 3 großen, weißen, halblinsenförmigen Kieferplatten liegen, die auf ihrer konvexen Seite mit 80—90 feinen, beweglichen Zähnen versehen sind. Der Verdauungskanal bildet ein geradegestrecktes Rohr, dessen als Magen bezeichneter Teil durch Einschnürungen in 11 Abteilungen zerfällt, die sich jederseits in einen länglichen Blindsack erweitern. Der Körper endet hinten in eine Haftscheibe, die mit der Kopfscheibe dem Tiere auf dem Trockenen zur Fortbewegung dient. Die Blutegel sind Zwitter, die sich wechselseitig begatten. Die männliche Geschlechtsöffnung liegt zwischen dem 24. und 25., die weibliche zwischen dem 29. und 30. Leibesringe. Die Blutegel kriechen zum Ablegen der Eier in feuchte Erde, formen aus Schleim usw. einen Kokon, der zirka 18 kleine Eier enthält, aus denen nach 6—8 Wochen die Jungen auskriechen, die erst nach 4 oder 5 Jahren ausgewachsen sind. Das Saugen geschieht dadurch, daß der Egel den Kopf gegen die betreffende Stelle drückt, einen Teil der Mundhöhle nach außen schiebt, wodurch eine genau anhaftende Scheibe sich bildet, durch die er die Kiefer nach vorne schiebt und durch wiederholte Bewegungen mit denselben eine Wunde macht. Das aus der Wunde austretende Blut wird durch Saugen bis in die entferntesten Ausstülpungen des Magens geleitet, bis das ganze Tier eine zylindrische Form angenommen hat und abfällt. Die Gerinnung des Blutes wird durch eine von der Mundhöhle des Egels sezernierte Substanz verhindert. Das aufgenommene Blut wird nach 5—12—18 Monaten verdaut, doch stellt sich die Saugfähigkeit schon nach 2—4 Monaten oder, nach künstlicher Entleerung des Blutes, in einigen Tagen wieder her. Die Menge des aufgesaugten Blutes kann bis zum 6fachen vom Gewicht des Egels betragen.

Die beiden vom Arzneibuch aufgeführten Arten sind wahrscheinlich nur Varietäten einer Art: *Sanguisuga medicinalis Savigny* (*Hirudo medicinalis* L.), die nicht nur in bezug auf die wechselnde Zeichnung, sondern auch in bezug auf ihr Kolorit manche Abweichungen zeigen. Die Grundfarbe ist schmutzig-gelbbraun, bald mehr grau, bald mehr grün, an den Seiten findet sich ein hellbrauner, schwarz gesäumter Streifen, auf dem Rücken 6 mehr oder weniger rostrote, bindenähnliche Längsstreifen. Der deutsche Blutegel (*Sanguisuga medicinalis* Sav.), Sangsue grise, Sprenkleed leech, lebt in Deutschland, Frankreich, England und im nördlichen Europa. Der ungarische Blutegel (*Sanguisuga officinalis* Sav.), Sangsue verte,

Green leech, kommt im südöstlichen und südlichen Europa vor (Fig. 237.) Nach Martiny hat der ungarische Egel auf jedem Kiefer nur etwa 70 Zähne, die aber länger und schärfer als beim deutschen Egel sind. Im allgemeinen saugt der deutsche Egel schneller an, bleibt aber kürzere Zeit sitzen und entleert weniger Blut. Der größte Teil der im Handel befindlichen Egel besteht gegenwärtig aus ungarischen. Man unterscheidet Mutter- oder Zuchtegel, die schlecht saugen, 8—15 g schwer, große Egel 2—3 g schwer, mittlere Egel 1—2 g schwer, kleine Egel oder Spitzen 0,5—1,0 g schwer. Von diesen entsprechen die mittleren Sorten den Anforderungen des Arzneibuchs. Die Spitzen finden allenfalls bei kleinen Kindern Verwendung oder wenn man das Entstehen einer sichtbaren Narbe vermeiden will.

Die Egel leben in stehenden oder ruhig fließenden Gewässern, die mit Pflanzen bewachsen sind; im Winter wühlen sie sich ziemlich tief in den Grund ein. Werden solche „wilden Egel“ in der Apotheke zum Kauf angeboten, da sie oft genug in einiger Menge in kleinen Teichen und Tümpeln gefangen werden, so hat sich der Apotheker durch genaue Betrachtung und Vergleichung mit der Beschreibung des Arzneibuchs zu überzeugen, daß er auch wirklich den officinellen Egel vor sich hat, wobei aber nicht außer acht zu lassen ist, daß die Grundfarbe und die Stärke der schwarzen Tüpfelung recht wechselnd sein kann. (Über andere Arten s. unten.)

Der größte Teil der Egel wird von Zuchtanstalten geliefert, die die Egel in bis 1,5 m tiefen Teichen halten, die stets Zufluß von frischem Wasser erhalten. Gerbsäure und Kalk ist von diesen Teichen fernzuhalten, wogegen Eisen nicht schadet. Alle 6 Monate werden hier die Egel gefüttert, indem man mit frischem Blut gefüllte Blasen in die Teiche hängt oder, besonders in Frankreich, roherweise in die Teiche alte Pferde treibt, die bei dem vielfachen Ansaugen häufig zugrunde gehen.

Die Händler versenden die Egel jetzt meist in angefeuchteten Beuteln oder in sogenannter Muttererde, in der sie leben. Den Bezug bei starker Kälte soll man möglichst vermeiden oder wenigstens die angekommenen Egel nicht sofort in ein geheiztes Lokal bringen. Eine Kälte von — 8° macht den Egel unbeweglich, tötet ihn aber nicht, wenn sie nicht zu lange anhält, wogegen er eine Kälte über — 10° meist nicht ohne Schaden erträgt. — Gute Egel sind leicht an ihrer Elastizität, ihrer Munterkeit und ihrem lebhaften Kolorit zu erkennen. Ihre Elastizität ist so groß, daß sie sich durch mäßiges Ziehen an beiden Enden auf das 3fache ihrer Länge ausdehnen lassen. Legt man den Egel in die offene Hand und schließt nun dieselbe mit sanftem Druck, so zieht sich ein guter Egel zur Gestalt einer Olive zusammen. Blutegel, die künstlich mit Blut gemästet sind, um ihr Gewicht zu vermehren, oder die vor kurzer Zeit an Menschen gesogen haben, sind walzenförmig; biegt man sie in der Mitte zusammen, indem man auf beide Hälften gegen den Beugungswinkel einen gelinden Druck ausübt, so nimmt man durch die Haut einen blaurötlichen Schein wahr. Mit Asche oder mit Salz bestreut oder an der Mundhöhle mit Essig betupft, färben sie Leinwand rot. Sie sind nach einer solchen Behandlung sofort mit reinem Wasser abzuspuhlen. Natürlich können frisch gefangene Egel eine geringe Menge Blut enthalten.

Andere Arten. Einige bei uns lebende Egelarten werden zuweilen in den Apotheken zum Kauf angeboten; es fehlen ihnen allen aber die farbigen Längslinien auf dem Rücken:

1. *Nephele tesselata* S. v. (*Hirudo octoculata* Berg m.), 3—6 cm lang, flach, glatt, grau-grünlich-, oder gelbbraun; 2. *Hirudo fusca* (*Pseudobdella* Blainville), glatt, grünlich oder

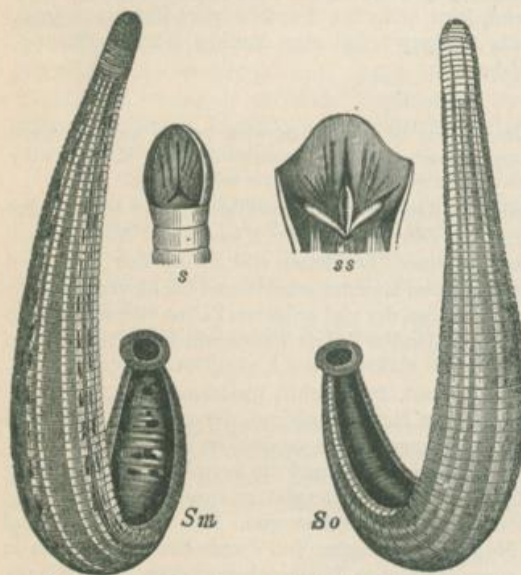


Fig. 237. Sm *Sanguisuga medicinalis*, So *Sanguisuga officinalis*, s Mundsaugnapf, ss derselbe aufgeschlitzt und ausgebreitet.

grünlich-schokoladenfarbig, auf dem Bauche grau- oder olivengrün, walzenförmig; 3. *Haemopsis sanguisorba* S a v. (*Hirudo sanguisuga* L.), Pferdeegel. Von der Größe des offizinellen Egels, Rücken schwarzgrün, Bauch gelbgrün, Seiten, zuweilen auch der Rücken, braun gefleckt. Eine Abart, *Haemopsis nigra* S a v., hat einen schwarzen Rücken und einen mehr oder weniger dunklen aschgrauen Bauch.

Einige andere Arten haben lokale Verwendung gefunden: *Hirudo* (*Sanguisuga*) *interrupta* M o q. T a n d., der Dr ag o n e r e g e l, mit 6 gelben oder orangefarbenen Rückenstreifen, von denen die 2 mittleren keine schwarzen Punkte zeigen. Heimisch in Algier, Italien und Spanien, zuweilen nach Frankreich, England, Südamerika und Deutschland importiert. *Hirudo mesomelas* V i r e y, der Rücken schwärzlich ohne Binden, oder olivengrün mit 3 gelben Binden, heimisch am Senegal, in Frankreich benutzt. *Hirudo verbana* C a s o n a, mit 2 rostfarbenen Rückenstreifen und undeutlichen braunen Querbänden, in Oberitalien. *Hirudo albopunctata* W a h l b g., unten schwarzbraun, mit 6 schwarzen Rückenstreifen und kleinen weißen Punkten, in Schweden. Soll den offizinellen Arten gleichwertig sein. *Hirudo decora*, in Nordamerika, *Hirudo granulosa* in Indien, *Hirudo quinquestrata* S c h m a r d a in Australien.

Aufbewahrung. Der Vorschriften zur Aufbewahrung der Egel in der Apotheke gibt es eine außerordentlich große Menge; man wird aber nicht vergessen dürfen, daß auch bei den besten Einrichtungen und der größten Sorgfalt man den Egel die natürlichen Bedingungen ihres Gedeihens immer nur zum Teil ersetzen kann.

Die einfachste Methode ist es, die Egel in einem reinen Topf oder Glasgefäß, das zu $\frac{2}{3}$ mit weichem Wasser (aber nicht Regenwasser) gefüllt ist, an einem Ort von möglichst gleichförmiger Temperatur (10° — 12°) aufzubewahren. Sobald das Wasser trübe wird oder herumschwimmende Schleimflocken zeigt, muß es gewechselt werden, wobei man die Egel herausnimmt, in einer Schale mit Wasser abspült, das Gefäß von innen anhaftendem Schleim befreit und die Blutegel dann wieder in das neue Wasser, das möglichst die Temperatur des alten haben sollte, hineinsetzt. Es ist wichtig, das Wasser nur zu wechseln, wenn es wirklich nötig ist, im Winter 1—2 mal, im Sommer bis 3 mal die Woche, da eine zu häufige Störung den Egel nicht bekommt. Da bei dieser Methode große Achtsamkeit verlangt wird, insofern der Zeitpunkt der Erneuerung des Wassers nicht verpaßt werden darf, und auch oft genug trotz aller Achtsamkeit die Egel doch erkranken, so hat man dem Wasser allerhand Zusätze gemacht: Karrageen, das prophylaktisch gegen die irritierende Wirkung zu harten Wassers wirken soll, Salicylsäure (0,02 Prozent) oder Kohlenstücke, die die Fäulnis des Schleimes verhindern sollen, Sand und Kies, die den Egel das Abstreifen des Schleimes und der alten Häute erleichtern sollen. Diese Methoden haben manches Gute und werden vielfach sehr gelobt, sie erleichtern aber dem Apotheker die Arbeit in nichts, besonders die, bei denen fremde Körper, die wiederholt benutzt werden sollen, wie Kies, mit in das Gefäß kommen. Man hat den Kies dann sehr sorgfältig mit zu reinigen. T s c h e r n i n g (1886) empfiehlt, das Glasgefäß mit den Egel dem Tageslicht auszusetzen; es bildet sich dann an der dem Licht zugekehrten Seite ein dicker Belag von grünen Algen, die durch Sauerstoffabscheidung ein Verderben des Wassers verhüten. Dieser Überzug darf nicht entfernt werden, und das Gefäß muß auch ferner am Licht aufbewahrt werden, da die Algen sonst absterben. Am besten halten sich Blutegel in feuchtem Torf, der von Zeit zu Zeit mit Wasser neu angefeuchtet wird.

Krankheiten der Egel, denen sie in der Gefangenschaft unterliegen, sind:

1. **Knotenkrankheit** (nodositas). Der Egel wird schlaff und zeigt beim Drücken kleine knotige Verhärtungen im Leibe, die allmählich zu ihn völlig verunstaltenden Knoten und Auftreibungen heranwachsen. Ursachen: starker Temperaturwechsel des Wassers, Unreinlichkeit, schlechtes Wasser, Übervölkerung des Reservoirs. Egel, die diese Krankheit zeigen, sind sofort zu entfernen, da jene ansteckend wirkt.

2. **Schleimkrankheit** (dysblennia) besteht in übermäßiger Schleimabsonderung, infolge deren die Egel an Entkräftung sterben. Ebenfalls ansteckend. Ursachen: zu warmes und zu stark kalkhaltiges Wasser.

3. **Hungertypus** (Gelbsucht) entsteht, wenn die Egel zu lange in der Gefangenschaft fasten müssen, obgleich sie auch meist ein Jahr lang ohne Nahrung aushalten. Die Farbe wird matt, das Tier erscheint an den Seiten gerunzelt, zieht sich beim Druck nicht mehr zusammen. Man setzt dann wohl einige Frösche den Egel zur Nahrung ins Gefäß.

4. **Ruhr** (dysenteria). Die Egel sondern durch Mund und After rotgefärbte Flüssigkeit ab. Die Krankheit geht meist in Schleimkrankheit über.

Sobald man Krankheitserscheinungen bemerkt, besonders, wenn nach und nach in einem Gefäße Blutegel sterben, hat man seine Bemühung auf die Beseitigung aller Um-

stände zu richten, die Krankheitsursachen sein können. Reinlichkeit in jeder Hinsicht, Wechseln der Gefäße, Verteilung der Blutegel in mehrere Gefäße, öfteres Darreichen eines reinen weichen Wassers, Vermeidung starken Temperaturwechsels sind zu beachten. In allen Krankheitsformen des Blutegels scheint eine gute gepulverte Holzkohle Heil- und Schutzmittel zu sein. Man scheuert damit nicht nur die Gefäße aus, man mischt sie auch in feiner Speciesform reichlich dem Wasser bei, und zwar stets mit bestem Erfolge. 0,1 g Salicylsäure auf 4—5 Liter Wasser soll ebenfalls ein Schutzmittel sein.

Dispensation. Es dürfen nur gesunde und zum Saugen fähige Blutegel dispensiert werden. Mit reinen Fingern oder einem für diesen Zweck bestimmten Sieblöffel aus Porzellan oder Horn nimmt man die Egel aus dem Vorratsgefäße, bringt sie in ein reines Salbentöpfchen und tektiert dasselbe mit reiner ausgewaschener Leinwand oder solchem Schirting. Auf die Egel in diesem Töpfchen noch Wasser zu gießen, ist gerade nicht notwendig. Es genügt, wenn sie gehörig feucht sind.

Es ist nichts Seltenes, daß die Blutegel in die Apotheke zurückgebracht werden, weil sie angeblich nicht saugen, obgleich sie tadellos sind. Viele Apotheker pflegen diese Blutegel mit frischem kaltem Wasser zu begießen und sie dann wieder zurückzugeben. Dieses Verfahren ist ganz richtig. Die abgematteten und vielleicht vielfach gequälten Tiere werden dadurch erfrischt und sauglustig. Ein frisches kaltes Wasserbad (von $+8^{\circ}$ — 10°) vor dem Ansaugen, eine völlig reine, mit warmem Wasser gereinigte und mit reiner Leinwand abgeriebene Hautstelle, sehr reine Hände oder feuchte Leinwand, an denen kein Seifenwasser haften darf, zum Anfassen des Blutegels sind wenige, aber notwendige Bedingungen, bei deren Erfüllung der Blutegel selten den Dienst versagt. Unter keinen Umständen aber darf der Apotheker Egel, die abgegeben sind, zurücknehmen, weil sie angeblich nicht benutzt sind, und von neuem verkaufen, da eine Übertragung von Krankheitsstoffen nicht ausgeschlossen ist.

Man hat verschiedene Reizmittel, die Blutegel sauglustig zu machen, aber keines derselben verdient Empfehlung.

Zur Stillung der Blutung nach Egelbissen dienen Feuerschwamm, dickes Filtrierpapier, Ferrichloridlösung usw. Verschluckte Blutegel tötet man durch Trinken von Kochsalzlösung.

Anwendung. Die in früheren Zeiten ungemein häufig vorgenommene Blutentziehung (mittels Aderlaß oder Blutegel) war eine Zeitlang ganz außer Gebrauch gekommen; neuerdings wird sie von einigen Klinikern wieder für manche Erkrankungen (z. B. Lungenentzündung, Bleichsucht) empfohlen. — Meist wird wohl aber für diese Zwecke der Aderlaß dem Ansetzen der Egel vorgezogen werden.

Homatropinum hydrobromicum. — Homatropinhydrobromid.

$C_{16}H_{21}O_3N \cdot HBr$ Mol.-Gew. 356,11.

Weißes, geruchloses, kristallinisches, leicht in Wasser, schwerer in Weingeist lösliches Pulver. Schmelzpunkt annähernd 214° .

In der wässerigen Lösung (1 + 19) bewirken Quecksilberchloridlösung sowie ein sehr geringer Überschuß von Kalilauge eine weiße, Silbernitratlösung eine gelbliche, Jodlösung eine braune Fällung. Die durch Kalilauge hervorgerufene Ausscheidung wird durch einen größeren Überschuß des Fällungsmittels wieder gelöst.

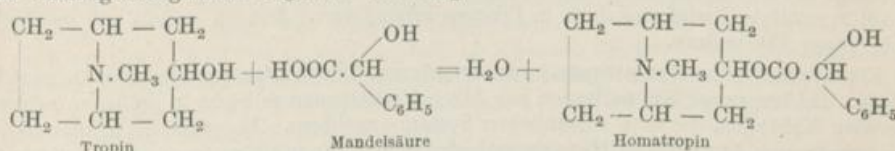
Wird 0,01 g Homatropinhydrobromid mit 5 Tropfen rauchender Salpetersäure in einem Porzellanschälchen auf dem Wasserbad eingedampft, so hinterbleibt ein kaum gelblich gefärbter Rückstand, der nach dem Erkalten beim Übergießen mit weingeistiger Kalilauge keine violette (Atropin), sondern eine rotgelbe Färbung annimmt.

Die wässerige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht verändern; sie darf durch Gerbsäurelösung und nach Zusatz von Salzsäure auch durch Platinchloridlösung nicht gefällt werden (fremde Alkaloide). Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure darf Homatropinhydrobromid nicht an Gewicht verlieren. Beim Verbrennen darf es höchstens 0,1 Prozent Rückstand hinterlassen.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,001 g. Größte Tagesgabe 0,003 g. Neu aufgenommen.

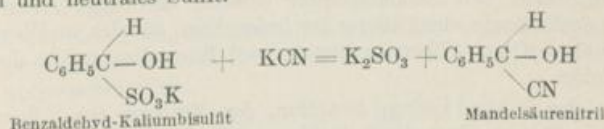
Geschichtliches. Das Homatropin wurde 1879 von Ladenburg gelegentlich seiner Arbeiten über das Atropin entdeckt. Fabrikmäßig stellte es auf seine Veranlassung zuerst E. Merck, Darmstadt, dar; die mydriatische Wirkung desselben hat Völkers zuerst festgestellt.

Bildung und Darstellung. Ebenso wie aus den Spaltungsprodukten des Atropins, dem Tropin und der Tropasäure das Atropin wieder aufgebaut werden kann, läßt sich auch das Tropin mit anderen Säuren verestern. Die so erhaltenen Verbindungen, von denen eine ganze Reihe dargestellt worden ist, Ester der Benzoesäure, Zimtsäure, Salicylsäure und Atrolactinsäure, haben deshalb ein besonderes Interesse erregt, weil sie die ersten Alkaloide waren, die auf künstlichem Wege erhalten wurden. Diese Tropinester werden Tropeine genannt. Das wichtigste derselben ist das aus racemischer Phenylglykolsäure, der Mandelsäure, und Tropin entstehende Homatropin (= Oxytoluyltropein), dessen bromwasserstoffsäures Salz officinell ist. Seine Bildung erfolgt nach folgender Gleichung:

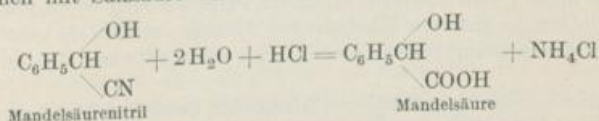


Beide Komponenten, das Tropin und die Mandelsäure, sind auf künstlichem Wege dargestellt worden. Synthese des Tropins siehe bei Atropinum sulfuricum.

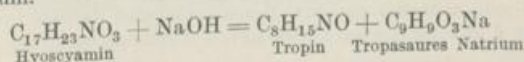
Zur Gewinnung der racemischen Mandelsäure kocht man die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds längere Zeit mit einer alkoholischen Lösung von Cyankali. Dabei bildet sich Mandelsäurenitril und neutrales Sulfit.



Durch Kochen mit Salzsäure wird dann das Mandelsäurenitril verseift.



Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Tropins bildet vorzugsweise das Roh-Hyoscyamin, das bei der Hydrolyse, neben einem Gemisch von l- und d + l-Tropasäure, Tropin liefert. Man erwärmt zu dem Zwecke das rohe Hyoscyamin mit überschüssiger verdünnter Natronlauge längere Zeit auf 70–75°. Dabei zerfällt es nach folgender Gleichung in Tropin und tropasäures Natrium.



Das Tropin wird dem Gemisch durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen und durch Destillation im Vakuum gereinigt.

Zur Darstellung des Homatropins erhitzt man eine möglichst konzentrierte Lösung von mandelsaurem Tropin mit dem gleichen Volumen 10–12%iger Salzsäure mehrere Tage unter Ersatz der verdampfenden Säure auf dem Wasserbade. Dabei geht ein Teil des mandelsauren Tropins in Homatropin über. Dieses von *Ladenburg* herrührende Verfahren liefert aber nur schlechte Ausbeute, da ein beträchtlicher Teil des mandelsauren Tropins nicht verändert wird.

Besser verfährt man nach *Täuber* (D. R. P. 95 853), indem man durch ein geschmolzenes, auf etwa 110–120° erwärmtes Gemisch von Mandelsäure und Tropin einen kräftigen Strom von Salzsäuregas leitet.

Die Trennung des Homatropins von unverändertem mandelsaurem Tropin erfolgt durch Fällen der klaren Lösung mit Ammoniak. Dabei fällt das Homatropin ölig aus und wird mit Chloroform aufgenommen. Die Chloroformlösung hinterläßt beim Abdestillieren das Alkaloid als braunen Sirup, der nach einiger Zeit kristallinisch erstarrt.

Durch Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure erhält man das bromwasserstoffsäure Salz, das durch Kristallisation aus Alkohol gereinigt wird.

Eigenschaften des Homatropins. Das reine Homatropin, das am besten aus seinem Bromhydrat dargestellt wird, kristallisiert aus Äther in farblosen durchsichtigen Prismen, die sich schwer in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Chloroform lösen. Schmelzpunkt 95,5–98,5°.

Es ist etwas hygroskopisch, in wässriger und verdünnt alkoholischer Lösung zersetzt es sich bald unter Rückbildung von mandelsaurem Tropin, ebenso erfolgt die Spaltung leicht durch Kochen der Base mit verdünnten Säuren und ätzenden Alkalien. Die Lösungen der Homatropinsalze sind weit haltbarer, immerhin findet auch bei ihnen bei längerem Aufbewahren eine Spaltung im gleichen Sinne statt. Das Homatropin ist eine starke Base, die mit Säuren neutral reagierende Salze liefert. Außer den vom Arzneibuch angegebenen Reaktionen geben die Homatropinsalze mit den meisten Alkaloidreagenzien Niederschläge, so mit Kaliumquecksilberjodid und Phosphorwolframsäure weiße, mit Phosphormolybdänsäure eine gelbe Fällung. Mit Goldchlorid entsteht in der salzsauren Lösung ein schwer löslicher, anfangs öligler Niederschlag, der bald kristallinisch wird und dann in Prismen kristallisiert. Ähnlich verhält sich das Homatropin gegen Pikrinsäure.

Eigenschaften des Homatropin. hydrobromicum. Das Salz des Handels bildet kleine weiße Kristalle. Bei langsamer Kristallisation aus Alkohol erhält man es leicht in größeren farblosen glänzenden Kristallen, die dem rhombischen System angehören. Homatropinhydrobromid ist im Gegensatz zum Atropin und Hyoscyaminhydrobromid, die in Chloroform leicht löslich sind, in diesem Lösungsmittel fast unlöslich, eine Verwechselung mit diesen Salzen läßt sich also durch dieses Verhalten leicht feststellen. Noch sicherer stellt man die freie Base dar, in derselben Weise, wie das beim Atropin geschieht, und bestimmt ihren Schmelzpunkt, der bei 95,5—98,5° liegt. Hyoscyamin schmilzt bei 108°, Atropin bei 115,5°.

Identitätsreaktionen. Mit Sublimatlösung entsteht eine ölige Fällung eines Quecksilberdoppelsalzes, mit Kalilauge eine Fällung der freien Base, die sich im Überschuß des Fällungsmittels wieder löst. Durch Silbernitratzusatz wird Bromsilber gefällt. Jodlösung gibt ein Perjodid des Alkaloides.

Prüfung. Zu der Vitalischen Reaktion, der Färbung des Rückstandes der abgedampften Lösung in Salpetersäure durch Kalilauge, ist zu bemerken, daß man bei der Ausführung dieser Probe unter Umständen eine schwache Violettfärbung beobachtet, die namentlich vom Rande her beim Eintrocknen der alkoholischen Lösung auftritt; sie geht aber meist rasch in Rotgelb über. In den meisten Fällen bemerkt man überhaupt nur eine orange bis braungelbe Färbung.

Durch Gerbsäure würden neben anderen Alkaloiden besonders Hyoscyamin und Atropinsalze gefällt werden; das Platindoppelsalz des Homatropins ist ebenso wie das des Atropins in Salzsäure leicht löslich, es tritt deshalb bei Salzsäureüberschuß überhaupt keine Fällung ein.

Aufbewahrung. Durch Feuchtigkeit und Luft wird das Homatropin zersetzt, es muß daher in kleinen, gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Anwendung. Die Wirkungsweise des Homatropins ist die gleiche wie die des Atropins, nur ist sie schwächer und geht schneller vorüber. Homatropin wird deshalb in der Augenheilkunde bevorzugt, wenn es darauf ankommt, eine kurzdauernde Pupillenerweiterung hervorzurufen, z. B. zu diagnostischen Zwecken.

Hydrargyrum. — Quecksilber.

Syn.: Mercurius vivus.

Hg Atom-Gew. 200,0.

Flüssiges, silberweißes Metall, das bei ungefähr — 39° erstarrt und bei ungefähr 357° siedet. Spezifisches Gewicht 13,56.

Quecksilber muß eine glänzende Oberfläche haben, die auch beim Schütteln mit Luft nicht verändert wird. Es muß sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen (fremde Metalle) und sich in Salpetersäure ohne Rückstand lösen (Zinn, Antimon).

Wesentlich erweitert hinsichtlich der Beschreibung und der Prüfungsvorschriften.

Geschichtliches. Metallisches Quecksilber wird zuerst um 300 v. Chr. erwähnt (Theophrast); der Name „Hydrargyrum“ stammt von Dioskorides. Längere Zeit wurde darüber gestritten, ob es zu den wahren Metallen gehöre, bis es Braune gelang, es durch Kälte (in Petersburg 1759) fest werden zu lassen. — Obgleich von den Alchimisten viel gebraucht, wurde Quecksilber und seine Präparate erst spät zur Heilung von Krankheiten herangezogen. Die alten griechischen und römischen Ärzte (auch Galen) hielten es schlechthin für schädlich; durch seine Schwere zerstöre es die inneren Organe. Von arabischen Ärzten wurde Quecksilber dagegen viel (besonders gegen Krätze, Läuse und verschiedenartige Hautausschläge) verwendet, und von diesen wurde es nach

den Kreuzzügen von europäischen Ärzten übernommen. — Als gegen die Wende des 15. Jahrhunderts die Syphilis sich verbreitete, wurde sie mit Quecksilberkuren behandelt, da man sie für eine Hautkrankheit hielt. — Zuerst hielt man eine innerliche Anwendung des Quecksilbers für zu gefährlich, um so mehr, da bei den damaligen Gewaltkuren auch die äußere Anwendung häufig den Tod herbeiführte. Der nordafrikanische Seeräuber Barbarossa soll zuerst ein brauchbares Pillenrezept angegeben haben, die eine Zeitlang berühmten *Pilulae Barbarossae* (späterhin Bellostpillen). — Später wurde Quecksilber außer gegen Lues auch noch gegen eine große Reihe von anderen Erkrankungen gebraucht.

Vorkommen. In größeren Mengen findet man Quecksilber und dessen Erze nur in wenigen Gegenden der Erde. Das in größten Mengen vorkommende Quecksilbererz ist Zinnober (Schwefelquecksilber = HgS), von untergeordneter Bedeutung ist das Vorkommen von gediegenem Quecksilber, als Tröpfchen im Zinnober führenden Gestein eingeschlossen. Interessante, aber praktisch gleichfalls nicht ins Gewicht fallende Erze sind: Quecksilberhornerz (HgCl), Amalgam (Silberamalgam), Selenquecksilberblei. Endlich ist Quecksilber ein Bestandteil vieler Fallerze.

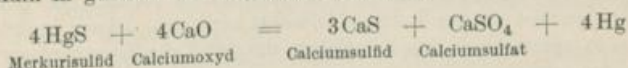
Die wichtigsten Fundstätten der Quecksilbererze sind: Almadén in Spanien, Idria in Österreich, Toskana, Mörsfeld und Moschellandsberg in Rheinbayern, die Provinz Kweichow im südwestlichen China, Huancavelica in Peru, Kalifornien. Die kalifornischen Quecksilberschätze wurden 1848 erschlossen. Einer Schätzung zufolge ist in den uns zugänglichen Teilen der Erdrinde etwa 3 mal so viel Quecksilber als Silber vorhanden.

Gewinnung. Die Gewinnung des Quecksilbers geschieht stets auf trockenem Wege, durch Rösten des Erzes im Luftstrom, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber destilliert und in Vorlagen aufgefangen wird.

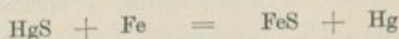


Das Abrösten und Destillieren geschieht heute meist in kontinuierlichen Betrieben, und zwar für gröbere Erzstücke in „Schachtöfen“, für Erzklein in „Schüttöfen“. Die Schachtöfen werden ähnlich den Hochöfen mit Erz und Brennstoff gemeinsam beschickt. Die Kondensation geschieht in stehenden „Schenkelröhren“ aus Steinzeug. Die in Almadén verwendeten „Aludeln“, d. h. tönernen Röhren, die ineinander gesteckt werden, kommen jetzt ab. Das verdichtete Quecksilber besteht nur zum Teil aus tropfbarer Flüssigkeit, zum großen Teile aus Stupp (= Staub), ein Gemenge von fein zerschlagenen Quecksilbertröpfchen, HgS , HgSO_4 , Ruß, Flugstaub und saurem Wasser. Man bindet das Wasser mit Kalk und preßt das Quecksilber aus. Die Preßrückstände gehen in den Ofen zurück.

Früher kamen noch zwei andere Darstellungsmethoden in Anwendung. Erstens durch Erhitzen mit Kalk in gußeisernen, liegenden Retorten:



zweitens durch Erhitzen von Zinnober mit Eisen (Hammerschlag):

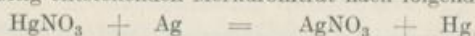


Handelssorten. Die Preislisten führen zwei Sorten von Quecksilber auf: *Hydrargyrum* (*Hydrarg. metallicum*) und *Hydrargyrum depuratum*. Das erstere enthält 1–2 Prozent fremde Metalle (Wismut, Blei, Kupfer, Antimon, Zinn, Silber), außerdem gewöhnlich Staub, Sand und andere Unreinigkeiten. *Hydrargyrum depuratum* ist die Sorte, die das Arzneibuch als „Hydrargyrum“ schlechthin versteht.

Reinigung des Quecksilbers. Diese kann eine mechanische oder chemische sein. Die erstere bezweckt, mehr mechanisch beigemengte Verunreinigungen zu entfernen und wird benutzt, um das gewöhnliche *Hydrargyrum metallicum* für die Darstellung der grauen Salbe oder des Quecksilberpflasters von den größten Verunreinigungen zu befreien. In ihrer einfachsten Form besteht sie darin, daß man das Quecksilber durch ein trocknes Filter aus starkem Fließpapier filtriert, das an seinem Grunde mit einer feinen Nadel von innen nach außen durchbohrt ist. Oder man kittet mit Hilfe von Siegellack in einen Glasrichter ein Stück Rohrstock ein und hält diese Vorrichtung als „Quecksilberfilter“ ein für allemal vorrätig.

Die chemische Reinigung liefert ein reines Quecksilbermetall, wie es zur Darstellung chemischer Präparate erforderlich ist. Es gibt mehrere Methoden, von denen die besseren hier erwähnt sein mögen.

1. Die Destillation aus einer gläsernen Retorte unterläßt man aus Rücksicht auf die Gesundheit. — 2. Etwa 1000 g Quecksilber, 20 g Ferrichloridflüssigkeit (1,280 spez. Gewicht) und 90 g Wasser werden in einer starkwandigen Glasflasche kräftig durcheinander geschüttelt, bis das Quecksilber eine völlige Verteilung erfahren hat, und die Mischung einen gleichmäßigen Brei darstellt. Man stellt die Mischung 1—2 Tage an einem kalten Orte beiseite, dekantiert die wässerige Flüssigkeit, wäscht das Metall mit verdünnter Salzsäure und zuletzt mit heißem Wasser ab, usw. Diese Methode gibt sehr gute Resultate, ist aber etwas zu umständlich und mit 3—4 Prozent Verlust verbunden, indem sich stets auch etwas Merkurochlorid bildet. Die fremden Metalle werden in Chloride verwandelt, während eine entsprechende Menge des Ferrichlorids in Ferrochlorid übergeht. Die Mischung des Quecksilbers mit der Ferrichloridlösung geht unter Schütteln sehr rasch vor sich und das Ganze bildet anfangs anscheinend ein graues feuchtes Pulver. — 3. Die leichteste und bequemste, obgleich weniger gute Methode ist die aus der ersten Ausgabe der Pharm. Germ., nach der 100 T. Quecksilber in einer starkwandigen Flasche mit 5 T. reiner Salpetersäure, die mit 5 T. Wasser verdünnt ist, kräftig durchschüttelt, an einen kalten Ort gestellt werden. Das Durchschütteln wird 4 Tage hindurch viele Male wiederholt, der Stopfen der Flasche aber nach jedem Durchschütteln beiseite gelegt, um den Gasen freien Austritt zu lassen. Man gießt dann die Säure ab und wäscht durch Aufgießen und Abgießen von Wasser das Quecksilber sorgsam ab und trocknet es mit Filtrierpapier. Die das Quecksilber verunreinigenden Metalle lösen sich teils in der Salpetersäure, teils setzen sie sich mit dem gleichzeitig entstehenden Merkuronitrat nach folgender Gleichung um:



4. Sind häufig größere Mengen zu reinigen, so geschieht dies am besten nach einem Verfahren von L. Meyer, indem man Quecksilber in sehr dünnem Strahle durch eine 1—1½ m hohe Schicht von Eisenchloridlösung oder von sehr verdünnter Salpetersäure tropfen läßt.

Vorsicht. Ist durch einen unglücklichen Zufall Quecksilber verschüttet worden, so verhindere man dessen Weiterrollen durch Vorlegen von Stanniol, nehme die Hauptmenge mit Hilfe von Besen und Schippe auf und tupfe den Rest mit Stanniol auf.

Eigenschaften. Reines Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur ein flüssiges, silberweißes, stark glänzendes Metall, das den metallischen Glanz auch in Berührung mit Luft behält. Quecksilber erstarrt bei -39° zu einer hämmerbaren, weißen, metallischen Masse, die aus Oktaedern besteht. Es siedet bei 357° und verwandelt sich dabei in einen farblosen Dampf. Doch verflüchtigt sich Quecksilber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbedeutlicher Menge. Im Dampfzustande besteht das Molekül des Quecksilbers aus 1 Atom. Wird Quecksilber etwas unterhalb seines Siedepunktes längere Zeit an der Luft erhitzt, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff der Luft zu rotem Quecksilberoxyd.

Durch Schütteln mit Flüssigkeiten, leichter noch durch Reiben mit pulvrigen Stoffen, läßt es sich zu einem matten grauen Pulver (*Aethiops*) zerteilen. Dieses besteht aus kleinen, mit bloßem Auge nicht unterscheidbaren Kügelchen, die durch die Zwischenlagerung von Teilen des damit vermischten fremden Körpers getrennt sind. Das feine Zerteilen des Quecksilbers in dieser Art nennt man das Töten (*mortificatio*) oder die Extinktion (*extinctio*) des Quecksilbers.

Von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird Quecksilber nicht angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd je nach den obwaltenden Bedingungen zu Merkurisulfat HgSO_4 oder zu Merkurosulfat Hg_2SO_4 . [$\text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{HgSO}_4$, ferner $2 \text{Hg} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{Hg}_2\text{SO}_4$.] Salpetersäure löst es in der Kälte zu Merkuronitrat HgNO_3 . Heiße konzentrierte Salpetersäure löst es unter Entwicklung von Stickstoffoxyden zu Merkurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Durch Königswasser wird es zu Merkurichlorid HgCl_2 gelöst. Mit Chlor, Brom, Jod vereinigt es sich direkt zu den entsprechenden Quecksilberhalogenverbindungen. Beim Zusammenreiben mit Schwefel verbindet es sich in der Kälte langsam, schneller beim Erhitzen zu Merkurisulfid. — Mit den meisten Metallen vereinigt sich das Quecksilber zu „Amalgamen“ genannten Legierungen, aus denen es durch bloßes Erhitzen wieder abgeschieden werden kann. Es verbindet sich z. B. selbst mit Aluminium.

Aufbewahrung und Dispensation. Im Handel gelangt das Quecksilber in schmiedeeisernen Gefäßen mit Verschraubung (sogenannten Quecksilberflaschen) mit etwa 40 kg Inhalt zur Versendung. Kleinere Mengen bewahrt der Apotheker in starkwandigen Glasflaschen oder in Buchsbaumgefäßen mit Stahlhahn, mittlere Mengen in Porzellanstandgefäßen mit Korkverschluß auf.

Beim Hantieren mit Quecksilber beachte man die allergrößte Vorsicht. Zunächst unterschätze man nicht das Gewicht der Vorratsgefäße (1 Liter Quecksilber wiegt 13,5 kg), damit sie beim Aufnehmen nicht der Hand entgleiten. Das Umfüllen aus einem Gefäße in das andere geschehe stets mittels eines Trichters, die ganze Operation nehme man in einer größeren Schale vor, um verspritzte Anteile sammeln zu können. — Man hüte sich auch, Quecksilberreste (z. B. aus Batteriegläsern) in Abläufe von Wasserleitungen zu gießen. Schon kleine Tröpfchen von Quecksilber amalgamieren sich mit den Bleiröhren und zerfressen diese an ihren tiefsten Stellen.

Die Abgabe von metallischem Quecksilber erfolgt in starken, gut überbundenen Flaschen. Kleine Mengen werden im Handverkaufe in Federspulen eingefüllt, die beiderseitig mit Wachs verschlossen werden, auch wohl in Papierkapseln.

Prüfung. Bei der Beschreibung des Quecksilbers hat das Arzneibuch die Angabe des Erstarrungspunktes, des Siedepunktes und des spez. Gewichts neu aufgenommen. Eine Prüfung wird sich jedoch darauf beschränken können, daß das Quecksilber eine blanke, metallische Oberfläche besitzt, und daß beim Schütteln mit Luft das Metall blank bleibt. Unreines Quecksilber ist an seiner Oberfläche in der Regel mit einem feinen, matten Häutchen bedeckt, oder es scheidet sich doch beim Schütteln eine matte, pulverige Masse ab, die aus den Oxyden der fremden Metalle, gemischt mit fein verteiltem Quecksilber, besteht. Unreines Quecksilber hinterläßt ferner beim Rollen über weißem Papier eine gefärbte Spur, und die letzten Anteile nehmen eine längliche oder gar platte Gestalt an. — Die vom Arzneibuche vorgesehene Prüfung auf völlige Flüchtigkeit führe man mit ganz geringen Mengen und nur im Freien aus. Das Erhitzen ist in einem Porzellantiegel auszuführen. — Sind Antimon und Zinn zugegen, so bleiben diese beim Lösen in Salpetersäure als Antimonsäure und Zinnsäure zurück.

Anwendung. Metallisches Quecksilber wird außer zur Bereitung der grauen Salbe und des Pflasters medicinal nicht mehr gebraucht.

Hydrargyrum bichloratum. — Quecksilberchlorid.

Sublimat.

Syn.: Hydrargyrum bichloratum corrosivum. Mercurius corrosivus.

HgCl_2 Mol.-Gew. 270,9.

Schwere, weiße, durchscheinende, rhombische Kristalle oder strahlig kristallinische Stücke.

Quecksilberchlorid löst sich in 16 Teilen Wasser von 15°, in 3 Teilen siedendem Wasser sowie in 3 Teilen Weingeist, in etwa 17 Teilen Äther, leichter in wasser- oder alkoholhaltigem Äther. Beim Erhitzen im Probierrohre schmilzt es und verflüchtigt sich vollständig.

Die wässrige Lösung (1 + 19) rötet Lackmuspapier; nach genügendem Zusatz von Natriumchlorid tritt jedoch keine Rötung mehr ein.

In der wässrigen Lösung von Quecksilberchlorid wird durch Silbernitratlösung ein weißer, durch Schwefelwasserstoffwasser im Überschuß ein schwarzer Niederschlag hervorgerufen.

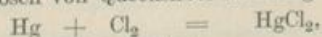
Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g. Größte Tagesgabe 0,06 g.

Geändert wurde die Angabe über die Löslichkeit in Äther.

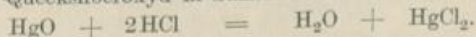
Geschichtliches. Im 8. Jahrhundert lehrte Geber die Darstellung des Ätzsublimates durch Sublimation eines Gemisches von Quecksilber, Eisenvitriol, Alaun, Kochsalz und Salpeter. Die arabischen Ärzte des 10. und 11. Jahrhunderts Rhazes und Avicenna erwähnen den Sublimat, der übrigens den Chinesen viel früher bekannt gewesen sein dürfte. van Swieten gab die rationelle therapeutische Verwendung des Sublimates an, der schon im 16. Jahrhundert als Arcanum gegen die Syphilis galt. Die Darstellung aus Merkursulfat und Kochsalz stammt von Kunkel (1716).

Bezüglich der Nomenklatur ist zu erwähnen, daß das Merkurichlorid den Vulgarnamen „der Sublimat“ oder „der Quecksilbersublimat“ oder „der Ätzsublimat“ führt (Mercurius corr. sublimatus).

Darstellung. Man erhält Merkurichlorid a) durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Quecksilber, b) durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser

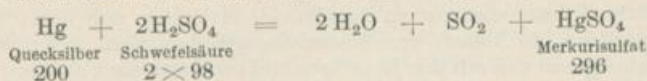


c) durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure



Fabrikmäßig wird es noch heute nach dem Prinzip der von Kunkel gegebenen Vorschrift, nämlich durch Sublimation eines Gemenges von Merkursulfat und Kochsalz dargestellt.

5 T. Quecksilber werden mit etwa 6—7 T. Schwefelsäure in gußeisernen Gefäßen so lange erhitzt, bis aus der wässrigen Lösung des entstandenen Salzes durch Salzsäure kein Niederschlag von Kalomel mehr gefällt wird, d. h. also, bis alles Quecksilber in Merkurisulfat übergeführt ist. Das entstandene Merkurisulfat wird hierauf zur Trockne eingedampft.



Je 1 Mol. (296 T.) des trocknen Merkurisulfates wird nun mit etwas mehr als 2 Mol. Chlornatrium ($2 \times 58,5$) vermischt und das Gemenge einer raschen Sublimation aus gläsernen Retorten unterworfen. Es findet Umsetzung zu Natriumsulfat und Merkurichlorid statt. Um die Bildung von Merkurochlorid zu vermeiden, wird der Mischung von Merkurisulfat und Chlornatrium in der Regel etwas Braunstein zugesetzt.



Das leicht flüchtige Merkurichlorid setzt sich an den oberen, kälteren Teilen des Sublimiergefäßes als kristallinisches Sublimat an, das nicht flüchtige Natriumsulfat hinterbleibt im Rückstande. Nach dem Zerschlagen der Retorte wird das gebildete Quecksilberchlorid gesammelt.

In den Handel gelangt Quecksilberchlorid entweder in Form des Sublimats als strahlig-kristallinische Krusten oder in rhombischen Kristallen, die aus den Krusten durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gewonnen wurden. Beide liefern ein rein weißes Pulver.

Eigenschaften. In Krusten sublimiertes Quecksilberchlorid ist den Krusten des Kalomels sehr ähnlich. Beide unterscheiden sich, abgesehen von den chemischen Reaktionen, dadurch, daß Kalomel beim Ritzen mit dem Daumnagel einen gelben Strich, bzw. beim Zerreiben ein gelbliches Pulver liefert, während Quecksilberchlorid unter den gleichen Bedingungen einen weißen Strich bzw. ein weißes Pulver gibt.

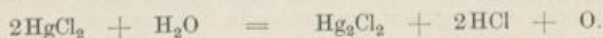
Quecksilberchlorid ist geruchlos, von widerlichem, ätzend scharfem Metallgeschmack. Über die Löslichkeit im Wasser bei verschiedenen Temperaturen macht Poggiale folgende Angaben:

100 T. Wasser¹⁾ lösen:

bei	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
T. HgCl ₂	5,73	6,57	7,39	8,43	9,62	11,34	13,86	17,29	24,3	37,05	53,96

Die Löslichkeit des Quecksilberchlorids in Äther wird jetzt zu etwa 17 T. Äther angegeben, und zwar ist damit natürlich der wasserfreie Äther des Arzneibuchs gemeint. Nach Strömholm soll die Löslichkeit durch Zusatz von Wasser auf mehr als das Doppelte steigen, ebenso durch Zusatz von Alkohol.

Die wässrige Lösung von Sublimat enthält die Ione Hg⁺⁺ und Cl⁻; sie reagiert sauer, weil die Merkurisalze — noch mehr als die Merkursalze — hydrolytisch gespalten sind. Auf genügenden Zusatz von Alkalichloriden verschwindet die saure Reaktion, weil durch die Masswirkung des Chlor-Ions die Dissoziation des Sublimats zurückgedrängt wird, besonders aber weil außerdem Komplexsalze entstehen. In der Lösung besteht ein Teil der Salze nebeneinander, ein anderer ist zu komplexen Verbindungen zusammengetreten, in denen die Quecksilbersalze der Anionen HgCl₃⁻ und HgCl₄²⁻ anzunehmen sind. Da die Giftwirkung der Quecksilbersalze der Konzentration des vorhandenen Merkurii-Ions proportional ist und durch Zusatz von Alkalichloriden die Konzentration des Merkurii-Ions vermindert wird, so ergibt sich daraus, daß durch Zusatz von Chlornatrium zum Sublimat bei gleichem Gehalt an Quecksilber gegenüber einer reinen Sublimatlösung die Giftwirkung stets verkleinert wird. In Substanz wird Quecksilberchlorid durch den Einfluß des Lichtes nicht verändert. Seine wässrigen Lösungen jedoch werden im Lichte zersetzt unter Bildung von Chlorwasserstoff, Abscheidung von Quecksilberchlorür und Freiwerden von Sauerstoff:



Anwesenheit von organischen Substanzen begünstigt die Reduktion des Quecksilberchlorides zu Quecksilberchlorür, d. h. des Merkurichlorides zu Merkurochlorid.

¹⁾ Bei der Herstellung von Lösungen in der Wärme oder beim Verdampfen von solchen beachte man, daß Quecksilberchlorid mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist.

Quecksilberchlorid schmilzt bei 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, bei 307° verwandelt es sich in einen farblosen, spezifisch schweren Dampf. Das spez. Gewicht des festen Quecksilberchlorides ist 5,3—5,4.

Als Identitätsreaktionen auf das Cl⁻-Ion und Hg⁺⁺-Ion gibt das Arzneibuch an, daß Silbernitrat weißes, käsiges Chlorsilber fällen soll, das in Salpetersäure unlöslich ist; ferner fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Quecksilberchloridlösung zuerst als weißer Niederschlag ein Doppelsalz: $3\text{HgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = [\text{HgCl}_2 + 2\text{HgS}] + 4\text{HCl}$. Bei weiterem Zusatz werden die Niederschläge gelb, braun und gehen schließlich völlig in schwarzes Quecksilbersulfid über: $[\text{HgCl}_2 + 2\text{HgS}] + \text{H}_2\text{S} = 3\text{HgS} + 2\text{HCl}$.

Im übrigen zeigt die wässrige Lösung des Quecksilberchlorides alle Reaktionen, die für die Lösungen von Quecksilberoxydsalzen (Merkurisalzen) bekannt sind:

Kali- oder Natronlauge im Überschuß fällen gelbes Quecksilberoxyd, Ammoniak weißen Quecksilberpräzipitat. — Natriumcarbonat fällt rotbraunes Quecksilberoxychlorid $x\text{HgCl}_2 + y\text{HgO}$. Jodkalium fällt rotes Merkurijodid, das im Überschuß von Jodkalium leicht löslich ist. — Phosphorige Säure, schweflige Säure reduzieren das Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür, Stannochlorid sukzessive zu Quecksilberchlorür und zu Quecksilber. — Auf Kupfer, Gold scheidet sich aus den Lösungen des Quecksilberchlorides Quecksilber aus, namentlich, wenn man die benetzten Stellen mit einem Zinkstückchen in Berührung bringt.

Fügt man zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid Eiweißlösung, so entsteht ein weißer Niederschlag von Quecksilberalbuminat, der in Natriumchloridlösung unter Bildung von Natrium-Quecksilberalbuminat löslich ist.

Mit vielen Alkaloiden und Alkaloidsalzen gibt Quecksilberchlorid schwer lösliche bzw. unlösliche Niederschläge oder Doppelsalze.

Prüfung. Abgesehen von den Identitätsprüfungen läßt das Arzneibuch Quecksilberchlorid nur durch seine Löslichkeit prüfen. Ein Gehalt an Kalomel und etwa an Merkurarseniat müßte sich hierbei zu erkennen geben. — Die Prüfung auf Reinheit könnte durch folgende Angaben ergänzt werden: Wird die wässrige Lösung (1 + 49) mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, schwach erwärmt und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, so soll ein farbloses Filtrat entstehen, das beim Verdampfen keinen Rückstand hinterläßt, der aus Salzen der Alkalien und alkalischen Erden bestehen könnte. Man lasse sich nicht durch ausgeschiedenen Schwefel täuschen. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag soll nach verschiedenen Schwefel tauschen. Der auf dem Filter zurückgebliebene Niederschlag soll nach dem Auswaschen und nach Schütteln mit verdünnter (1 + 1) Ammoniakflüssigkeit ein Filtrat ergeben, das auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure sich weder gelb färben noch einen gelben Niederschlag geben darf. Bei Gegenwart von Arsen fällt Schwefelwasserstoff neben Quecksilbersulfid gelbes Arsensulfid. Das Einleiten muß warm geschehen, um auch das als Arsensäure vorhandene Arsen mit Sicherheit als Arsensulfid zu fällen. Quecksilbersulfid ist in Ammoniak unlöslich, Arsentrisulfid ist dagegen löslich und wird durch Salzsäure wieder abgeschieden.

Aufbewahrung und Dispensation. Quecksilberchlorid ist sehr vorsichtig, unter den direkten Giften, in der Abteilung „Mercurialia“ aufzubewahren. In Substanz wird es, wie schon erwähnt, vom Lichte kaum verändert, seine wässrigen oder alkoholischen Lösungen dagegen werden durch den Einfluß des Lichtes unter Abscheidung von Merkurchlorid (Kalomel) zersetzt. Das Pulvern von Quecksilberchlorid bewerkstelligt man, zur Verhütung des Stäubens, unter Zusatz einiger Tropfen Weingeist.

Sollte Quecksilberchlorid in Substanz in Form abgeteilter Pulver verordnet werden, so gebe man diese niemals in Papierkapseln, sondern stets in Präparatengläsern ab, deren jedes mit der Aufschrift „Gift“ signiert ist.

Sublimatverbandstoffe enthalten in der Regel 0,1 Prozent Sublimat. Ihr Gehalt an löslichen Quecksilberverbindungen geht während der Aufbewahrung rasch zurück.

Sublimatlösung zum Desinfizieren der Hände, Instrumente, bei chirurgischen und bakteriologischen Arbeiten, ferner zum Desinfizieren der Speinäpfe der Phthisiker, ferner der Nachstühle der Typhuskranken, Cholera-kranken usw.: 1 T. Sublimat 1000 T. Wasser. Zur Bereitung dieser Lösung ist stets destilliertes Wasser zu benutzen.

Anwendung. Innerlich wird gegenwärtig Sublimat nur gegen Syphilis benutzt. — Außerlich dient es manchmal, in stärkerer Lösung, als Atzmittel, besonders bei syphilitischen Wucherungen und Geschwüren. — Sublimat ist ein sehr starkes Antiseptikum, besitzt aber keine Tiefenwirkung, da es mit dem Eiweiß der Oberfläche unlösliche Verbindungen eingeht. Als Wunddesinficiens ist es deshalb und wegen seiner hohen Giftigkeit nicht brauchbar; ebenso sind Spülungen mit Sublimatlösungen nicht mehr in Gebrauch; auch zur Desinfektion von Metallinstrumenten kann

es kaum benutzt werden, da es diese oberflächlich amalgamiert. — Es wurde früher besonders zur Desinfektion der Hände des Operateurs und der Haut des Operationsfeldes benutzt; doch ist auch hierbei sein Gebrauch eingeschränkt worden, da es häufig Hautentzündung verursacht. — Da Sublimat durch die Haut dringt, ist auch bei äußerlicher Anwendung eine Vergiftung nicht ausgeschlossen.

In der Tierheilkunde wird Sublimat als Desinficiens bei Operationen, zu Spülungen usw. noch viel benutzt; manchmal auch noch zur Desinfektion von Stallungen. Ferner braucht man es als Atzmittel (Lösung 1:10) und als Mittel gegen verschiedene Hautparasiten (1:100—1:500).

Hydrargyrum bijodatum. — Quecksilberjodid.

Syn.: Hydrargyrum jodatum rubrum.

HgJ₂ Mol.-Gew. 453,8.

Quecksilberchlorid	4 Teile
Kaliumjodid	5 Teile
Wasser	95 Teile.

Das Quecksilberchlorid wird in 80 Teilen Wasser, das Kaliumjodid in 15 Teilen Wasser gelöst. Die Kaliumjodidlösung wird alsdann unter Umrühren zu der Quecksilberchloridlösung hinzugefügt, der entstandene Niederschlag abfiltriert, so lange mit Wasser gewaschen, bis eine Probe der Waschlöslichkeit durch Silbernitratlösung nur noch schwach opalisierend getrübt wird, und darauf bei etwa 70° getrocknet.

Scharlachrotes Pulver, das beim Erhitzen im Probierrohre zuerst gelb wird, dann schmilzt und bei fortgesetztem Erhitzen sich vollständig verflüchtigt und ein gelbes Sublimat bildet. Die gelbe Farbe dieses Sublimats ist nur bei höherer Temperatur beständig, beim Abkühlen geht sie in Scharlachrot über. Quecksilberjodid löst sich in etwa 250 Teilen Weingeist von 15° und in etwa 40 Teilen siedendem Weingeist; in Wasser ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Kaliumjodidlösung.

Die erkaltete weingeistige Lösung muß farblos sein und darf Lackmuspapier beim Verdunsten des Alkohols nicht röten (Quecksilberchlorid).

Mit Quecksilberjodid geschütteltes Wasser darf nach dem Abfiltrieren durch Schwefelwasserstoffwasser nur schwach dunkel gefärbt und durch Silbernitratlösung nur schwach opalisierend getrübt werden (Quecksilberchlorid).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

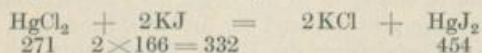
Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g. Größte Tagesgabe 0,06 g.

Neu ist die Herstellungsvorschrift, geändert wurde die Löslichkeit in Alkohol.

Geschichtliches. Jodquecksilber wurde 1813 von Colin zuerst dargestellt; als Mittel gegen Lues wurde es um 1820 von französischen Ärzten eingeführt.

Darstellung. Das Arzneibuch hat, da die Beschaffenheit des Präparates, seine Korngröße wesentlich von der Art der Darstellung abhängt, die Darstellungsvorschrift der Pharm. Germ. II wieder aufgenommen, zu der wenig hinzuzusetzen ist. Statt die Kaliumjodidlösung in die Quecksilberchloridlösung zu gießen, ist es besser, beide Lösungen gleichzeitig in dünnem Strahle unter Umrühren in 100 T. kaltes Wasser zu gießen. Das Quecksilberjodid ist dann viel feiner verteilt. Arbeitet man nach der Angabe des Arzneibuches, so könnte sich, da Quecksilberchloridlösung zuerst in Überschuß ist, etwas Quecksilberjodidchlorid bilden. Diese komplexe Verbindung entsteht beim Auflösen von Quecksilberjodid in Quecksilberchloridlösung. Nach der Umsetzung darf auch Kaliumjodid nicht im Überschuß sein, da dieses etwas Quecksilberjodid zu Kaliumquecksilberjodid lösen würde.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:



Daraus ist zu entnehmen, daß 4 T. Quecksilberchlorid theoretisch 4,9 T. Kaliumjodid beanspruchen. Da das Kaliumjodid immer etwas Feuchtigkeit enthält, so sind an Stelle von 4,9 T. hier 5 T. gesetzt worden.

Das Trocknen des feuchten Niederschlags soll nicht bei 100° wie früher, sondern bei 70° geschehen, weil die höhere Temperatur die rote Farbe des Präparates abschwächt.

Eigenschaften. Das officinelle Quecksilberjodid ist ein feines, kristallinisches, spezifisch schweres, lebhaft rotes Pulver ohne Geruch und Geschmack. Es ist in Wasser fast unlöslich (1 T. löst sich in 6—7000 T. Wasser), dagegen löst es sich in 250 T. kaltem oder in 40 T. siedendem

Weingeist, auch in 60 T. Äther. Es ist ferner löslich in Jodwasserstoffsäure, in Lösungen von vielen Chlor- und Jodsalzen, Ammoniaksalzen, Chloroform, Glycerin, Eisessig, heißer Salpetersäure, heißer Salzsäure. In fetten Ölen löst es sich ebenfalls, im Mandel- und Olivenöl im Verhältnis 4:1000, in Schweinefett 4,5:1000, in Vaseline 2,5:1000; durch Zusatz von Jodkalium wird die Löslichkeit erhöht.

Quecksilberjodid gehört zu den enantiotropen Stoffen, es ist in zwei Formen bekannt, beide Formen sind beständig, jede in ihrem Temperaturgebiet, und beide sind im anderen Temperaturgebiet unbeständig. Die Übergangstemperatur, die die beiden Beständigkeitsgebiete voneinander trennt, liegt nach Gernoz bei 126°, nach Reindenz bei 129,5°. Erwärmt man also rote Quadratoctaeder des Quecksilberjodids über diese Temperatur, so gehen sie in die gelbe Form über. Bei 238° schmilzt Quecksilberjodid und sublimiert bei weiterem Erhitzen in gelben rhombischen Prismen, die beim Abkühlen, schneller beim Ritzen wieder in die rote Modifikation übergehen. Stellt man festes Quecksilberjodid auf irgendeine Weise bei niedriger Temperatur dar, so tritt auch hier zuerst immer die gelbe Form auf, ein Beweis für die allgemeine Regel, daß die unbeständige Form immer zuerst erscheint.

Im zerstreuten Tageslicht verändert sich das Präparat kaum, in direktem Sonnenlichte wird es dagegen heller.

Quecksilberjodid ist eine sehr beständige Verbindung, die nur wenig in ihre Ionen zerfällt und daher von verdünnten Lösungen der gewöhnlichen Reagenzien kaum angegriffen wird. Seine Löslichkeit in Chlor- und Jodverbindungen beruht auf Bildung von komplexen Salzen und ist unter „Darstellung“ schon erwähnt worden.

Übergießt man Quecksilberjodid mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit, so färbt es sich zunächst weiß, indem Quecksilberjodid-Ammoniak $\text{HgJ}_2 \cdot \text{NH}_3$ gebildet wird. Allmählich löst sich die weiße Verbindung unter Zurücklassung eines rotbraunen Pulvers. In der ammoniakalischen Lösung befindet sich Ammoniumjodid und Quecksilberjodid-Ammoniak, das braune Pulver ist Oxydimerkuriumammoniumjodid, $\text{HgJ}(\text{NH}_2) \cdot \text{HgO}$, auf dessen Bildung die Benutzung des Neblerschen Reagens beruht.

Durch Einwirkung von kalter verdünnter Kali- oder Natronlauge auf Quecksilberjodid wird ein Gemenge von Quecksilberoxyd Hg_2O mit Quecksilberoxyd abgeschieden.

Prüfung. Die Identität des Quecksilberjodids ergibt sich aus dessen physikalischen Eigenschaften: hohes spez. Gewicht, eigentümlich leuchtend rote Farbe, ferner aus dem eigentümlichen Verhalten beim Erhitzen (s. vorher). Zu den Prüfungen auf Verunreinigungen ist folgendes hinzuzufügen:

Bei der Lösung in Weingeist könnten nicht lösliche Anteile Quecksilberjodür, Quecksilberoxyd, Quecksilberarseniat sein, beim Verdunsten des Alkohols wird bei Gegenwart von Quecksilberchlorid eine saure Reaktion des Lackmuspapiers auftreten. — Bei der Prüfung mit Schwefelwasserstoff und Silbernitrat wird man schwache Reaktionen erhalten, weil Quecksilberjodid selbst schließlich doch etwas in Wasser löslich ist. Eine Trübung mit Silbernitrat könnte außer durch Quecksilberchlorid natürlich auch durch Alkalichloride oder -jodide hervorgerufen sein.

Neblers Reagenz. In eine Lösung von 2 g Jodkalium in 5 ccm Wasser trägt man fein zerriebenes Quecksilberjodid bis zur Sättigung (etwa 3,2 g) ein und gibt eine Auflösung von 13,4 g Kalihydrat in 46,6 ccm Wasser hinzu. Nach dem Absetzen wird durch Asbest filtriert. Vor Licht geschützt aufzubewahren (Gadamer, Toxikologie).

Anwendung. Quecksilberjodid wird innerlich (gegen Syphilis) kaum mehr angewendet; äußerlich noch manchmal in Salbenform gegen verschiedenartige Geschwüre.

In der Tierheilkunde wird Quecksilberjodid ebenfalls äußerlich als „scharfe“ Einreibung gegen chronische Entzündungszustände gebraucht.

Hydrargyrum chloratum. — Quecksilberchlorür.

Salomel.

Syn.: Hydrargyrum chloratum mite laevigatum.

Hg_2Cl_2 Mol.-Gew. 470,9.

Aus sublimiertem Quecksilberchlorür hergestelltes, feinst geschlämmtes, bei hundertfacher Vergrößerung deutlich kristallinisches, gelblichweißes Pulver, das sich am Lichte zersetzt und beim Erhitzen im Probierrohr, ohne vorher zu schmelzen, flüchtig ist.

Übergießt man Quecksilberchlorür mit Ammoniakflüssigkeit, so zerfällt es sich unter Schwärzung. In dem Filtrate bringt nach Übersättigen mit Salpetersäure Silbernitrat einen weißen Niederschlag hervor. Quecksilberchlorür ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Beim Erwärmen von 1 g Quecksilberchlorür mit Natronlauge darf kein Ammoniakgeruch auftreten (Quecksilberstickstoffverbindungen).

Wird 1 g Quecksilberchlorür mit 10 ccm verdünntem Weingeist geschüttelt und die Flüssigkeit durch ein doppeltes, angefeuchtetes Filter filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt (Salzsäure) und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Vorsichtig aufzubewahren.

Sachlich unverändert.

Anwendung. Kalomel wird gegen Syphilis sowohl innerlich, als auch (in Gummi, Öl usw. suspendiert) in Form der intramuskulären Injektion gebraucht. — Als Darmdesinficiens (von zweifelhaftem Wert) dient es bei der Diarrhöe der Kinder und in großer Dosis bei Typhus abdominalis. — Auch als Abführmittel wird Kalomel sehr viel verordnet; es wirkt wie alle Quecksilberverbindungen durch direkte Reizung der Darmwandung und Vermehrung des Darmsaftes erregend auf die Peristaltik. — Die geringen Mengen, die bei der innerlichen Einführung resorbiert werden, erzeugen ohne Reizung der Nieren eine Vermehrung der Harnabsonderung; Kalomel wird deshalb bei Wassersucht (wenn die Nieren nicht schwer affiziert sind) angewendet. — Außerlich wird Kalomel bei verschiedenen Affektionen des äußeren Auges und besonders bei syphilitischen Schleimhautgeschwüren, Kondylomen usw. in der fein verteilten Form aufgestäubt.

In der Tierheilkunde wird Kalomel hauptsächlich als Abführ- und Darmdesinfektionsmittel gegeben; die Dosen für große Tiere sind 1—5 g, für kleine 0,01—0,5 g.

Hydrargyrum chloratum vapore paratum. — Durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür.

Hg_2Cl_2 Mol.-Gew. 470,9.

Durch schnelles Abkühlen des Quecksilberchlorürdampfes hergestelltes, weißes, bei starkem Reiben gelblich werdendes Pulver, das bei hundertfacher Vergrößerung nur vereinzelte Kriställchen zeigt. Es zerfällt sich am Lichte und ist beim Erhitzen im Probierrohr, ohne vorher zu schmelzen, flüchtig.

Übergießt man durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür mit Ammoniakflüssigkeit, so zerfällt es sich unter Schwärzung. In dem Filtrate bringt nach Übersättigen mit Salpetersäure Silbernitrat einen weißen Niederschlag hervor. Durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür ist in Wasser und Weingeist unlöslich.

Beim Erwärmen von 1 g durch Dampf bereitetem Quecksilberchlorür mit Natronlauge darf kein Ammoniakgeruch auftreten (Quecksilberstickstoffverbindungen).

Wird 1 g durch Dampf bereitetes Quecksilberchlorür mit 10 ccm verdünntem Weingeist geschüttelt und die Flüssigkeit durch ein doppeltes, angefeuchtetes Filter filtriert, so darf das Filtrat durch Silbernitratlösung höchstens schwach opalisierend getrübt (Salzsäure) und durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Vorsichtig aufzubewahren.

Sachlich unverändert.

Geschichtliches. Vorschriften zur Darstellung des Quecksilberchlorürs (Kalomels) wurden 1608 von Oswald Kroll und 1609 von Beguin gegeben, doch dürfte das Präparat schon früher bekannt gewesen sein. Die noch gegenwärtig übliche Darstellungsweise: Sublimation eines Gemisches von 4 T. Quecksilberchlorid und 3 T. Quecksilber, ist zuerst 1735 in der *Pharmacopoea Edinburgensis* aufgeführt. Scheele lehrte 1778 die Darstellung des Kalomels auf nassem Wege. Die Zusammensetzung des Kalomels klärte Davy 1809 auf; die Bereitung des Dampfkalomels lehrte im 19. Jahrhundert Josiah Jewell.

Der Name „Kalomel“ stammt von *καλός* (von *καλός* schön und *μέλας* schwarz) und ist vielleicht mit Rücksicht auf die Schwärzung des Präparates durch Alkalien entstanden.

Handelssorten. Im Handel werden folgende Sorten unterschieden: 1. *Hydrargyrum chloratum praeparatum* seu *laevigatum* d. i. Quecksilberchlorür, das durch Sublimation gewonnen und hierauf durch Pulvern und Schlämmen in ein feines Pulver verwandelt worden ist. Es ist das *Hydrargyrum chloratum* des Arzneibuches. 2. *Hydrargyrum chloratum via*

humida paratum oder *praecipitatum* ist das durch Umsetzung von Merkurinitrat mit Natriumchlorid in wässriger Lösung erhaltene Präparat. Es ist nicht offizinell. 3. *Hydrargyrum chloratum vapore paratum*, das noch zu besprechende, durch Dampf zu bereitende Quecksilberchlorür des Arzneibuches.

Das am feinsten verteilte Präparat ist von diesen das Hydrargyrum chloratum via humida paratum, ihm steht am nächsten das Hydrargyrum chloratum vapore paratum, das am wenigsten fein verteilte Präparat ist das Hydrargyrum chloratum praeparatum oder laevigatum.

Darstellung. Sie erfolgt fabrikmäßig; indessen ist die Darstellung kleinerer Mengen von Kalomel im pharmazeutischen Laboratorium als Übungspräparat zu empfehlen:

4 T. Quecksilberchlorid werden — unter Befeuchten mit etwas Weingeist, um das Stäuben zu verhüten — in einem Porzellanmörser gepulvert und mit 3 T. metallischem Quecksilber so lange verrieben, bis Quecksilberkügelchen mit bloßem Auge nicht mehr wahrzunehmen sind.

Das feuchte, graue Gemisch gibt man in eine flache Porzellanschale, stellt diese in ein Sandbad und erhitzt allmählich und unter bisweiligem Umrühren, bis nach Verjagung der Feuchtigkeit die Mischung hellgelb aussieht und ein darüber gehaltener Kolben an seinem Boden weiß beschlägt. Diese Operation, die wegen der giftigen Quecksilberdämpfe an einem zugigen Orte vorgenommen wird, erspart eine zweite Sublimation, denn durch sie entfernt man neben der Feuchtigkeit auch überschüssiges Quecksilber und Ätzsublimat, die das Präparat verunreinigen und eine zweite Sublimation nötig machen.

Das wieder erhaltene Gemisch, das schon aus Kalomel besteht, wird gepulvert und nun erst der eigentlichen Sublimation unterworfen. Als Sublimiergefäße benutzt man Kolben oder



Präparierter Kalomel
150fach vergr.



Fig. 238.
Dampf-Kalomel
150 fach vergr.



Gefällter Kalomel
150fach vergr.

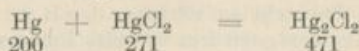
Arzneigläser. Man füllt sie zu etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{4}$ mit dem zu sublimierenden Pulver an, bettet sie so weit in ein Sandbad ein, daß die Sandschicht noch etwas über dem Pulver steht, und verschließt die Öffnungen mit lose passenden Stopfen aus Kreide. Das Sandbad wird alsdann allmählich, aber kräftig erhitzt, bis der Boden der Sublimationsgefäße gänzlich oder fast leer ist. Das sublimierte Kalomel hat sich an den oberen Teilen der Sublimiergefäße als kompakte Masse abgelagert.

Man zieht die Gefäße aus dem Sandbade heraus, sprengt ihren unteren Teil durch Überfahren mit kaltem Wasser ab und stellt die oberen Hälften der Sublimationsgefäße, die den Kalomel enthalten, einige Tage beiseite, worauf die Krusten sich freiwillig von der Glaswandung trennen.

Der so erhaltene sublimierte Kalomel ist nicht rein, sondern enthält noch erhebliche Mengen von Merkurichlorid, von dem er durch „Lävigation“ oder Schlämmen zu befreien ist. In einem von Merkurichlorid, von dem er durch „Lävigation“ oder Schlämmen zu befreien ist. In einem innen rauhen Porzellanmörser werden die Kalomelstücke unter Zusatz von destilliertem Wasser 1—2 Stunden lang fein zerrieben. Der Mörser wird dann zu etwa $\frac{1}{2}$ mit destilliertem Wasser angefüllt, die Mischung umgerührt, nach kurzem Absetzen der fein verteilte Kalomel auf ein Filter oder Koliertuch gespült und die Operation so lange wiederholt, bis kein größerer Rückstand mehr vorhanden ist. Das Filter wird mit Wasser, zuletzt mit Alkohol so lange zur Entfernung von beigemengtem Quecksilberchlorid ausgewaschen, bis im Filtrat weder durch Silberlösung noch durch Schwefelwasserstoff eine Trübung oder Schwärzung mehr hervorgerufen wird. Der Kalomel wird schließlich unter Abschluß von Licht bei mäßiger Wärme getrocknet.

Reibschalen aus Marmor, Serpentin, weicher Steinmasse, Glas sind zum Schlämmen ungeeignet, weil sich von ihnen stets kleine Mengen abreiben, die das Präparat verunreinigen.

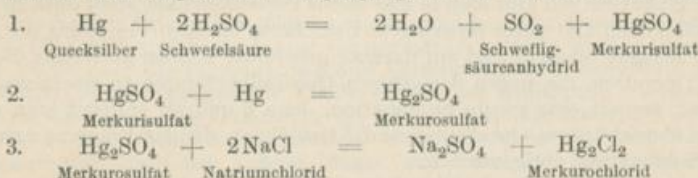
Der Vorgang bei der Kalomelbildung ist so zu verstehen, daß Quecksilber und Merkurichlorid sich zu Merkurochlorid vereinigen:



Demnach würden auf 4 T. Quecksilberchlorid = 2,9 T. metallisches Quecksilber anzuwenden sein; in der Praxis nimmt man rund 3 T. Quecksilber.

Im Fabrikbetriebe pflegt man an Stelle von Quecksilberchlorid Quecksilbersulfat (Merkurisulfat) anzuwenden, dieses durch Verreiben mit Quecksilber in Merkurosulfat überzuführen und mit Chlornatrium zu sublimieren.

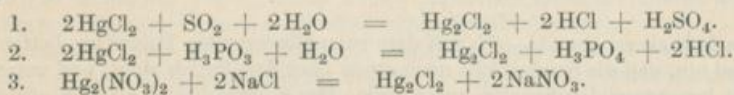
Die hierbei sich abspielenden Vorgänge geben die nachstehenden Gleichungen wieder:



Die Darstellung des als Dampf niedergeschlagenen Kalomels oder Dampfkalomels erfolgt in der Weise, daß man in einem Raume Kalomeldämpfe und Wasserdämpfe sich begegnen läßt oder aber daß man Kalomeldämpfe durch einen heißen Luftstrom fortführt und in größeren Räumen sich verdichten läßt. Der auf diese Weise fein verteilte Kalomel wird wie oben mit Wasser und Alkohol gewaschen, um kleine Mengen von Quecksilberchlorid zu entfernen, und dann getrocknet.

Gefälltes Quecksilberchlorür. Dieses nicht offizinelle Präparat kann erhalten werden durch Einleiten von Schwefligsäure-Anhydrid in erwärmte Quecksilberchloridlösung oder durch Versetzen einer durch Salzsäure stark angesäuerten Quecksilberchloridlösung mit phosphoriger Säure. Nach beiden Methoden fallen die Präparate mehr oder weniger kristallinisch aus.

Am zweckmäßigsten bereitet man es durch Eingießen einer filtrierten Lösung aus 10 T. Merkuronitrat, 2 T. Salpetersäure und 88 T. Wasser in eine Lösung von 3 T. Natriumchlorid in 20 T. Wasser. (Um die Bildung von basischem Merkuronitrat zu vermeiden, muß ein Überschuß von Natriumchlorid angewendet und die Quecksilberlösung in die Natriumchloridlösung — nicht umgekehrt — eingegossen werden.) — Dies letztere Präparat ist höchst fein verteilt und amorph.



Eigenschaften. Der sublimierte Kalomel bildet ziemlich weiße, vierseitige, pyramidale Säulen, gewöhnlich aber derbe schlüsselförmige, glänzende Stücke von kristallinischem Gefüge, radial-faserigem Bruche und gelbem Strich (Unterschied vom Quecksilberchlorid). Fein zerrieben stellt er ein höchst feines gelblich weißes, schweres Pulver dar, das, unter dem Mikroskop betrachtet, aus durchscheinenden, größeren und kleineren Kristallbruchstücken besteht. Dieser lävigerte Kalomel hat wie der präzipitierte die Eigentümlichkeit, klümperig zu werden, weshalb er nicht zum Einstreuen verwendbar ist.

Der als Dampf niedergeschlagene Kalomel bildet ein völlig weißes, zartes, trockenes Pulver, das durch Erhitzen oder durch Schlagen zwischen zwei harten Körpern oder beim Reiben im Porzellanmörser gelblich wird. Unter dem Mikroskop erscheint er fast in undurchsichtigen, kleinen, unregelmäßigen Stücken, die höchstens an den Kanten durchscheinend und mit einigen durchscheinenden Kristallen vermischt sind. Da er nicht klümperig zusammenballt, eignet er allein sich zum Einstreuen. Der auf nassem Wege mit Chlornatrium gefällte Kalomel ist dem als Dampf niedergeschlagenen ähnlich, jedoch sind, unter dem Mikroskop betrachtet, seine Teilchen noch etwas kleiner, daher ist dieses Präparat in der Wirkung das kräftigste. Die Formen des durch Schwefeldioxyd oder phosphorige Säure gefällten Kalomels wechseln ganz nach der Konzentration und der Temperatur der Lösungen.

In der Hitze wird der Kalomel gelb und verflüchtigt sich alsdann nahe der Rotglut, ohne zu schmelzen, in schweren weißen Dämpfen. Durch mehrmals wiederholte Sublimation wird er teilweise in Merkurichlorid und Metall zerlegt. Spez. Gewicht des sublimierten Kalomels ist 6,99. Sonnenlicht zersetzt ihn unter Bildung von Merkurichlorid und Metall; er nimmt dadurch einen grauen Ton an. Wasser und Weingeist lösen ihn nicht auf, zersetzen ihn aber bei ihrer Siedehitze unter Bildung von Merkurichlorid und Quecksilber, so daß das Abfiltrierte infolge eines Merkurichloridgehalts durch Schwefelammonium schwarz oder durch Ätzammon weiß getrübt wird. Ähnlich, besonders in der Wärme, wird er auch zersetzt durch die Einwirkung von Chlormetallen, wie Salmiak, Kochsalz. Chlorwasserstoffsäure löst ihn unter Abscheidung von Quecksilber bei anhaltendem Kochen zu Merkurichlorid auf. Salpetersäure löst ihn ebenfalls beim Kochen unter Stickoxydentwicklung auf. Erhitzte Schwefelsäure erzeugt mit ihm unter Entwicklung von schwefliger Säure Merkursulfat und Merkurichlorid. Wird Kalomel mit einer hinreichenden Menge kohlensaurem Alkali, Ätzelauge oder Kalkwasser geschüttelt, so wird er schwarz unter Bildung von Merkurooxyd. Gebrannte Magnesia wirkt ähnlich. Kohlen-saure Erden wirken ähnlich, aber weit langsamer. Goldschwefel und Kermes (*Stibium sulfuratum aurantiacum* und *rubrum*) zerlegen ihn etwas schon beim Zusammenreiben, vollständiger in der Wärme bei Gegenwart von Wasser unter Bildung von Antimonchlorid und Schwefelquecksilber. Durch schwarzen Schwefelantimon und auch durch Schwefel wird er nicht verändert. Jod verwandelt ihn in ein Gemenge von Merkurichlorid, Merkurojodid und Merkurijodid. Cyanwasserstoff und cyanwasserstoffhaltige Stoffe zersetzen ihn allmählich unter Bildung von Merkurichlorid und Merkuricyanid. Organische Basen wirken zersetzend ein, so z. B. auch Antipyrin. Zucker bewirkt bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine allmähliche Umsetzung in Merkurichlorid. Aus diesem Grunde sind Pulvermischungen von Kalomel und Zucker nicht vorrätig zu halten.

Für Merkurochlorid ist die Formel Hg_2Cl_2 aufgestellt worden, weil nach Versuchen von Baker die Dampfdichte des absolut trocknen Kalomels zu 217,4 ($H = 1$) gefunden wurde. Feuchtigkeit beschleunigt katalytisch die Dissoziation des Dampfes in Quecksilberchlorid- und Quecksilberdampf.

Prüfung. Für die Unterscheidung der beiden Kalomelsorten, die oben besprochen worden sind, wird die mikroskopische Untersuchung allein ausschlaggebend sein. In chemischer Beziehung sind die Identitäts-Reaktionen der beiden Präparate übereinstimmend. Beide werden durch Ätzammonflüssigkeit und Ammoniumcarbonat in ein schwarzgraues Pulver verwandelt, das nach Kane aus Merkurochlorid und Merkuroamid, Merkuroammoniumchlorid ($= HgCl + HgNH_2$) besteht und früher unter dem Namen *Mercurius cinereus Saundersi* als Medikament gebraucht wurde. $Hg_2Cl_2 + 2NH_4OH = NH_2.Hg_2Cl + NH_4Cl + 2H_2O$. Im Filtrat, das das Chlor des Kalomels als Chlor-Ion enthält, fällt nach Ansäuern mit Salpetersäure Silbernitrat weißes Chlorsilber.

Auf Verunreinigungen werden beide Präparate des Arzneibuches in gleicher Weise geprüft: Die Erwähnung der Flüchtigkeitsprobe ist nicht nur rein beschreibender Natur, nicht flüchtige Verbindungen wie Bleichlorid, Silberchlorid, Natriumchlorid, Kieselsäure u. dgl. müßten hier hinterbleiben. Zu Anfang des Erhitzens achte man auf das Auftreten etwaiger Gase oder Dämpfe: ammoniakalische Dämpfe rühren von weißem auf das Auftreten etwaiger Gase oder Dämpfe ev. von Merkuronitrat. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit erleidet Präzipitat her, saure Dämpfe ev. von Merkuronitrat. Auf Salpetersäure schließe man also Kalomel eine Zersetzung unter Abspaltung von Salzsäure. Auf Salpetersäure schließe man also nur, wenn beim Erhitzen braun gefärbte Stickoxyde auftreten. — Bei der Prüfung auf Quecksilberstickstoffverbindungen schwärzt sich Kalomel beim Übergießen mit Natronlauge unter Bildung von Merkurooxyd. Beim Erwärmen dieser Mischung darf kein Ammoniak auftreten, das man am Geruch und an der Bläuung von feuchtem Lackmuspapier erkennen kann. Es wird sich dabei meist um einen Gehalt an weißem Quecksilberpräzipitat handeln.

Zum Nachweis von Salzsäure, worunter Chlor-Ionen resp. Quecksilberchlorid zu verstehen ist, soll Kalomel mit verdünntem Weingeist ausgezogen werden, weil Quecksilberchlorid darin erheblich leichter löslich ist als in Wasser. Beim Filtrieren durch ein doppeltes, gut genäßtes Filter wird man mehrere Male zurückgießen müssen, ehe man ein blankes Filtrat erhält. In diesem darf Silbernitrat eine schwache Opaleszenz hervorrufen, da es der Technik nicht möglich ist, einen völlig quecksilberchloridfreien Kalomel zu liefern.

Aufbewahrung. Kalomel wird, weil er durch Einwirkung des Tages- oder Sonnenlichtes zersetzt wird, vor Licht geschützt aufbewahrt. Die Zersetzung des Kalomels in Merkuri-

chlorid und Quecksilber erfolgt auch durch Einwirkung von organischen Substanzen, insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Feuchtigkeit. Es ergibt sich hieraus die Mahnung, Kalomel enthaltende Arzneien (z. B. Kalomelpulver) nicht vorrätig zu halten, weil die Gefahr nahe liegt, daß in solchen Mischungen der milde wirkende Kalomel zu einem erheblichen Teile in den energisch giftigen Sublimat übergegangen ist. Schon nach 8 Tagen enthalten Mischungen von Kalomel Spuren von Merkurichlorid.

Zu beachten ist, daß viele französische Ärzte den Kalomel als „Précipité blanc“ bezeichnen.

Höchste Gaben sind für den Kalomel nicht vorgeschrieben.

Anwendung. Dampfkalomel ist infolge der feineren Verteilung stärker reaktionsfähig als der gewöhnliche Kalomel. — Das Anwendungsgebiet ist das gleiche wie bei diesem.

Hydrargyrum cyanatum. — Quecksilbercyanid.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ Mol.-Gew. 252,0.

Farblose, durchscheinende, säulenförmige Kristalle. Beim schwachen Erhitzen eines Gemisches von 1 Teil Quecksilbercyanid und 1 Teil Jod im Probierrohr entsteht zuerst ein gelbes, später rot werdendes und darüber ein weißes, aus nadelförmigen Kristallen bestehendes Sublimat.

Quecksilbercyanid löst sich in etwa 13 Teilen Wasser von 15°, in 3 Teilen siedendem Wasser und in 12 Teilen Weingeist von 15°; in Äther ist es schwer löslich.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht röten (Quecksilberchlorid) und nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitratlösung keinen Niederschlag geben (Salzsäure).

0,1 g Quecksilbercyanid muß sich beim Erhitzen im Probierrohr vollständig verflüchtigen.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,01 g. Größte Tagesgabe 0,03 g.

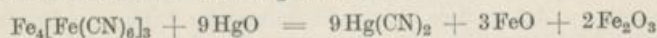
Sachlich kaum geändert; dagegen wurden die Maximaldosen auf 0,01 und 0,03 herabgesetzt.

Geschichtliches. Mercuricyanid wurde zuerst von Scheele 1783 dargestellt. Defosses und Döbereiner gaben Vorschriften zur Darstellung; Brera in Mailand wandte es zu Anfang des 19. Jahrhunderts zuerst gegen Syphilis an.

Darstellung. Wegen der verschwindend kleinen Dissoziation wird sich Quecksilbercyanid überall bilden, wo die Ionen Cyan und Quecksilber, wenn auch in sehr geringer Konzentration, zusammentreffen. So wird es erhalten 1. durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Cyanwasserstoffsäure, die man sich durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure herstellt;



2. durch Umsetzen von Berlinerblau und Quecksilberoxyd. Das sich bildende Quecksilbercyanid wird in Wasser aufgenommen, vom Eisenoxyd und Eisenoxyduloxyd abfiltriert und durch Kristallisation gewonnen;



3. aus Cyannatrium und Merkurisulfat nach Rupp. Das dabei sich abscheidende Gemisch von Quecksilbercyanid und Natriumsulfat wird mit heißem Alkohol ausgezogen und das Quecksilbercyanid nach dem Abdestillieren des Alkohols aus Wasser umkristallisiert.



Eigenschaften. Mercuricyanid, das äußerst giftig ist, bildet weiße, mehr oder weniger durchsichtige, quadratische Säulen und Pyramiden. Es ist ohne Geruch, aber von scharfem, ekelhaft metallischem Geschmacke.

Es ist das einzige leichtlösliche Salz, das die Cyanwasserstoffsäure mit Schwermetallen bildet. In wässriger Lösung ist es nicht elektrolytisch dissoziiert, zeigt deshalb weder die Reaktion des Cyan-Ions noch die des Merkur-Ions:

Die wässrige Lösung wird weder durch ätzende, noch durch kohlen saure Alkalien zerlegt. Verdünnte Sauerstoffsäuren, z. B. verdünnte Schwefelsäure, zersetzen die Lösung des Mercuricyanides in der Kälte gar nicht, in der Hitze nur unvollständig. (Daher wird beim Destillieren von Cyanquecksilber mit verdünnter Schwefelsäure nur ein Teil des Cyanwasserstoffes gewonnen.) Durch Silbernitrat entsteht auch in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung kein

Niederschlag. Dagegen wirken die Halogenwasserstoffsäuren (HCl, HBr, HI) stärker zersetzend. Durch Einwirkung von Salzsäure z. B. entsteht Merkurichlorid und Cyanwasserstoff. $\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{HCl} = \text{HgCl}_2 + 2\text{HCN}$. — Ferner fällt Schwefelwasserstoff aus der wässrigen Lösung schwarzes Schwefelquecksilber und Kaliumjodid rotes Merkurijodid, das natürlich in einem Überschuß von Kaliumjodid leicht löslich ist.

Werden die Kristalle im Probierrohre erhitzt, so zerspringen sie, schmelzen dann und zersetzen sich schließlich unter Bildung von metallischem Quecksilber und Cyangas. Ein Teil des Cyans scheidet sich hierbei immer im polymerisierten Zustande als ein schwarzbraunes Pulver von Paracyan ab



Mischt man Cyanquecksilber mit einem gleichen Gewicht Jod und erhitzt diese Mischung in einem Glühröhrchen, so erhält man ein gelbes, allmählich rot werdendes Sublimat von Merkurijodid HgJ_2 und über diesem ein anderes, aus farblosen Nadelchen bestehendes Sublimat von Jod-Cyan JCN.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergibt sich schon durch die äußere Beschaffenheit und Löslichkeit. Als Hauptverunreinigung könnte sich Quecksilberchlorid finden, das wegen hydrolytischer Spaltung sauer reagiert und die Chlorreaktion mit Silbernitrat gibt.

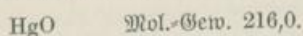
Eine Gehaltsbestimmung wird man vorteilhaft nach Rupp und Lehmann, Pharmaz. Zeitung 1907, Seite 1020, ausführen.

Anwendung. Hydrargyrum cyanat. wird fast nur in Form der subkutanen Injektion gegen Syphilis verwendet.

Hydrargyrum oxydatum. — Quecksilberoxyd.

Rotes Quecksilberoxyd.

Syn.: Hydrargyrum oxydatum rubrum. Mercurius praecipitatus ruber. Roter Präcipitat.



Gelblichrotes, feinst geschlämmtes, kristallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen im Probierrohre unter Abscheidung von Quecksilber verflüchtigt.

Quecksilberoxyd ist in Wasser fast unlöslich. In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht zu einer klaren, in verdünnter Salzsäure zu einer höchstens schwach getrübbten Flüssigkeit.

Wird 1 g Quecksilberoxyd mit 10 ccm Oxalsäurelösung 1 Stunde lang unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen, so darf es keine wesentliche Farbenveränderung erleiden (gelbes Quecksilberoxyd). Wird eine Mischung von 1 g Quecksilberoxyd, 2 ccm Wasser und 2 ccm Schwefelsäure nach dem Erkalten mit 1 ccm Ferrosulfatlösung überschichtet, so darf sich zwischen den beiden Flüssigkeiten keine gefärbte Zone bilden (Salpetersäure). Die mit Hilfe von Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1 + 49) darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure).

Quecksilberoxyd darf beim Erhitzen höchstens 0,1 Prozent Rückstand hinterlassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g. Größte Tagesgabe 0,06 g.

Der Nachweis von gelbem Quecksilberoxyd wurde verschärft.

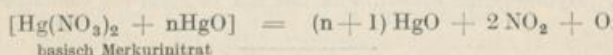
Geschichtliches. Rotes Quecksilberoxyd war schon im 8. Jahrhundert bekannt. Ra im und Lullius (13. Jahrhundert) erwähnt es und seine Bereitung aus dem salpetersauren Quecksilber durch Erhitzen. Gegen Ende des 17. Jahrhunderts stellte man es durch andauerndes Erhitzen in offenen, lang- und äußerst enghalsigen Kolben dar und nannte es „für sich niedergeschlagenes Quecksilber“, *Mercurius praecipitatus per se*. Diese letztere Darstellungsweise war langwierig, wenig ergiebig und wegen der andauernden Heizung kostspielig, weshalb sie keinen Eingang in das pharm. Laboratorium fand.

Die Darstellung des roten Quecksilberoxydes oder Merkurioxydes in pharmazeutischen Laboratorien bietet nur geringen materiellen Vorteil, jedoch ist sie anzuraten, um ein tadelloses Präparat zu erhalten.

100 T. gereinigtes Quecksilber werden in einem Kolben in 180 T. Salpetersäure (1,185 spez. Gewicht) auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung wird an einem luftigen Orte in einer Porzellan- schale, zuletzt, um das Spritzen zu verhindern, unter Umrühren mit einem Porzellanstabe, zur Trockne eingedampft, der trockne Rückstand in einem Porzellanmörser zu Pulver zerrieben und

mit 100 T. gereinigtem Quecksilber unter schwachem Besprengen mit Wasser (um das Stäuben zu verhüten) zusammengerieben, bis alle Quecksilberkügelchen verschwunden sind. Diese Operation ist in sehr kurzer Zeit beendet. Das Pulver breitet man in einer flachen Porzellanschale in 1 cm hoher Schicht aus, bedeckt die Schale mit einer anderen größeren Porzellanschale, so daß die konvexe Seite sich etwa 1 cm über der Salzmasse befindet, und erhitzt auf einem Sandbade unter zeitweiligem Umrühren und Zerreiben so lange, bis die Entwicklung gefärbter Stickoxyde aufgehört hat und das Absetzen eines schwachen grauen Beschlages an der als Deckel dienenden Porzellanschale die beginnende Zersetzung des Quecksilberoxydes anzeigt. Sobald dieser Punkt erreicht ist, wird die Schale vom Feuer entfernt. Das nach dem Erkalten rotgelbe Pulver wird in geteilten Portionen in einem Mixturmörser mit etwas stark verdünnter Ätzkali- oder Ätznatronlauge feingerieben, in eine Flasche gespült, in dieser noch mit warmem destillierten Wasser gemischt und unter bisweiligem Umschütteln einen Tag beiseite gestellt. Man wäscht endlich durch Auf- und Abgießen von destilliertem Wasser einige Male aus, gibt das Oxyd auf ein über Leinwand gespanntes, an den Rändern befeuchtetes, doppeltes Papierfilter, wäscht es in diesem vollständig mit destilliertem Wasser aus und trocknet es bei gelinder Wärme (25°–30°) unter Lichtabschluß.

Beim Auflösen des Quecksilbers in Salpetersäure erhält man unter Entwicklung von Stickoxyd (NO) eine Lösung von Merkuro- und Merkurinitrat, die beim Eindampfen hauptsächlich basisches Merkurinitrat bilden. Beim Erhitzen für sich allein zerfällt dieses in Quecksilberoxyd, Stickstoffdioxid und Sauerstoff.



Um diesen freien Sauerstoff nutzbar zu machen, verreibt man das Pulver vor dem Erhitzen mit metallischem Quecksilber, wodurch basisches Merkurinitrat gebildet wird, das schließlich unter Abgabe von Stickstoffdioxid in Quecksilberoxyd übergeht.

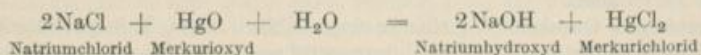


Da das Erhitzen nicht bis zum schwachen Glühen gesteigert werden darf, weil alsdann eine Zersetzung des Oxydes in Quecksilber und Sauerstoff eintreten würde, so finden sich in der pulvrigen Masse kleine Mengen von schwer löslichen basischen Quecksilbernitratverbindungen. Um diese zu zersetzen und die Salpetersäure zu beseitigen, geschieht das Anreiben mit verdünnter Ätzkallilösung.

Eigenschaften. Das geschlämmte Präparat des Arzneibuches bildet ein rotgelbes, glanzloses, schweres Pulver ohne Geruch, aber von schwachem, ekelhaft metallischem Geschmacke. Spez. Gewicht = 11,1. In Salpetersäure wie in Salzsäure ist es löslich unter Bildung von Merkurinitrat bzw. Merkurichlorid. Unter dem Einfluß des Lichtes färbt es sich schwärzlich, indem es in Sauerstoff und metallisches Quecksilber zerfällt. In Wasser ist es in Spuren löslich (1:20 000); diese wässrige Lösung soll kaum alkalische Reaktion besitzen, durch Schwefelwasserstoff wird sie gebräunt.

Beim jedesmaligen Erhitzen wird das Quecksilberoxyd schwarzrot, ins Bläuliche spielend, fast schwarz, beim Erkalten aber nimmt es seine ursprüngliche, gelbrote Färbung wieder an. Über 400° hinaus erhitzt, zerfällt es in dampfförmiges Quecksilber und in Sauerstoff. An leicht oxydierbare Substanzen gibt es beim Erhitzen seinen Sauerstoff ab. Mit Kohle oder Schwefel gemengt, verpufft es beim Erhitzen heftig, mit Phosphor schon durch Stoß oder Schlag. Von wässriger schwefliger Säure oder phosphoriger Säure wird es beim Erhitzen zu metallischem Quecksilber reduziert unter Bildung von Schwefelsäure bzw. Phosphorsäure. Ähnlich wirken auch organische Substanzen, z. B. Fett, Gummi, Zucker, Pflanzenpulver usw. Dies ist der Grund dafür, weshalb schwache, mit Fett bereitete Salben von rotem Quecksilberoxyd nach kurzer Zeit entfärbt bzw. grau gefärbt werden.

Quecksilberoxyd ist eine starke Base; wenn man es mit den konzentrierten Lösungen der Chloride der Alkalien zusammenbringt, so nimmt die Mischung alkalische Reaktion an, und unter Bildung von Ätzkali entsteht Merkurichlorid



Die Chloride der alkalischen Erden (Ca, Sr, Ba) werden nicht zersetzt. Aus den Chloriden des Magnesiums, Zinks, Nickels, Eisens, Kobalts, Kupfers scheidet das Merkurioxyd unter Bildung

von Merkurichlorid die betreffenden Metallhydroxyde aus. Die Bromide und auch die Jodide jener Metalle verhalten sich gleich.

Läßt man einen Überschuß von Kaliumjodid auf Quecksilberoxyd einwirken, so entsteht analog der vorstehenden Gleichung zunächst Merkurijodid, das aber in überschüssigem Kaliumjodid löslich ist. Hieraus erklärt sich die Tatsache, daß Quecksilberoxyd in Kaliumjodidlösung löslich ist.

Auf das Verhalten des Quecksilberoxydes gegen Alkalichloride dürfte die Heilwirkung des Quecksilberoxydes bei äußerlicher Anwendung zurückzuführen sein, da Alkalichloride in allen Gewebssäften des tierischen Organismus enthalten sind.

Prüfung. Ist das käufliche Merkurioxyd nicht geschlämmt worden, so wird es rot und nicht, wie vorgeschrieben, gelblichrot aussehen und basisches Merkurinitrat enthalten, auf dessen Gegenwart durch die Schichtprobe mit Ferrosulfat geprüft wird.

Das Arzneibuch verlangt eine klare Lösung des Pulvers in Salpetersäure, Spuren von Antimon oder Zinn könnten eine Trübung hervorrufen. Die salzsaure Lösung darf schwach getrübt sein, weil Merkurioxyd immer etwas Merkurooxyd enthält, das mit Salzsäure unlöslichen Kalomel bildet.

Die Prüfung mit Oxalsäurelösung soll feststellen, ob die rote Form des Quecksilberoxydes vorliegt, die durch Oxalsäurelösung nicht in weißes Merkurioxalat umgewandelt wird, wie dies bei der gelben Form der Fall ist (s. *Hydr. oxyd. via hum. par.*).

Ein Gehalt an Salzsäure könnte dadurch in das Präparat gelangen, daß salzsäurehaltige Salpetersäure angewendet wurde. Die Prüfung ist kalt auszuführen, da konzentrierte heiße Lösungen von Merkurinitrat erhebliche Mengen von Chlorsilber in Lösung halten, das beim Erkalten wieder ausfällt.

Kleine Mengen nicht flüchtiger Stoffe können aus den Schlämmegefäßen her-rühren oder wohl gar auf einer Verfälschung mit Zinnober, Bleioxyd u. a. beruhen. Fremde Metalle kommen zum Teil dadurch hinein, daß die Fabrikanten das käufliche Quecksilber zur Darstellung benutzen.

Anwendung. Quecksilberoxyd wird hauptsächlich in Form der officinellen Augensalbe verwendet; manchmal wird es, in Öl, Paraffin oder dgl. aufgeschwemmt, gegen Lues intramuskulär eingespritzt.

In der Tierheilkunde wird die Salbe gegen Augenaaffektionen, zu leichter Ätzung von Geschwüren und gegen chronisches Ekzem gebraucht.

Hydrargyrum oxydatum via humida paratum. — Gelbes Quecksilberoxyd.

Syn.: Hydrargyrum oxydatum flavum.

HgO Mol.-Gew. 216,0.

Quecksilberchlorid	1 Teil
Natronlauge	3 Teile
Wasser	25 Teile.

Das Quecksilberchlorid wird in 20 Teilen warmem Wasser gelöst und die auf annähernd 30° abgekühlte Lösung allmählich unter Umrühren in eine Mischung der Natronlauge mit 5 Teilen Wasser eingegossen. Diese Mischung wird unter häufigem Umrühren vor Licht geschützt etwa 1 Stunde lang stehen gelassen, der Niederschlag mit Wasser von annähernd 30° ausgewaschen, bis das Waschwasser durch Silbernitratlösung höchstens noch opalisierend getrübt wird, und vor Licht geschützt bei annähernd 30° getrocknet.

Gelbes, amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen im Probierrohr unter Abcheidung von Quecksilber verflüchtigt. Gelbes Quecksilberoxyd ist in Wasser fast unlöslich, dagegen in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich. Gelbes Quecksilberoxyd muß sich beim Schütteln mit Oxalsäurelösung allmählich in ein weißes, kristallinisches Pulver umwandeln (rotes Quecksilberoxyd). Die mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure hergestellte wässrige Lösung (1 + 49) darf durch Silbernitratlösung höchstens opalisierend getrübt werden (Salzsäure).

Gelbes Quecksilberoxyd darf beim Erhitzen höchstens 0,1 Prozent Rückstand hinterlassen.

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g. Größte Tagesgabe 0,06 g.

Die Darstellungsvorschrift wurde durch Temperaturangaben ergänzt. Beim Trocknen des Präparates sind Temperaturen über 30° zu vermeiden.

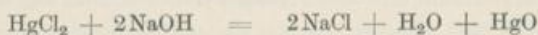
Geschichtliches. Gelbes Quecksilberoxyd, das man früher für das Hydroxyd des Quecksilbers hielt, wurde gegen 1860 von Pagenstecher besonders zu Einreibungen und Einstreuungen an Stelle des roten Quecksilberoxydes empfohlen, weil es leichter als dieses resorbiert wird, daher auch energischer wirkt.

Darstellung. Da die Darstellungsmethode des Arzneibuches in der neuen Ausgabe ausführlicher beschrieben worden ist, ist ihr nur wenig hinzuzufügen. Bei der Fällung, die man zweckmäßig in hohen Glaszylindern vornimmt, ist die Quecksilberchloridlösung in die Natronlauge (nicht umgekehrt) unter Umrühren einzugießen, um die Bildung von Quecksilberoxychlorid $\text{HgCl}_2 \cdot x\text{HgO}$ zu vermeiden.

Die Fällungsflüssigkeiten sollen auf etwa 30° abgekühlt werden, um eine möglichst feine Verteilung des Niederschlages zu gewährleisten und weil der Niederschlag in der Wärme eine mehr gelbrote Farbe annimmt.

Die Vorschrift des Arzneibuches läßt einen Überschuß von Natronhydrat anwenden, ferner die Fällungsflüssigkeit unter Umrühren 1 Stunde bei mäßiger Wärme stehen, um die Zersetzung des Quecksilberchlorids völlig zu führen, d. h. die Bildung von Quecksilberoxychlorid, zu vermeiden, oder etwa gebildetes Quecksilberoxychlorid möglichst zu zersetzen.

Versetzt man eine Merkurisalzlösung, z. B. Merkurichlorid, mit Kali- oder Natronlauge, so entsteht nicht das zu erwartende Merkurihydroxyd, sondern im Augenblicke des Entstehens zerfällt es in Wasser und Merkurioxyd, das sich in der Kälte als gelber, in der Wärme als gelbroter Niederschlag absetzt.



Eigenschaften. Quecksilberoxyd ist in zwei Formen bekannt. 1. Das rote Quecksilberoxyd, das sich Seite 683 abgehandelt findet, und 2. das gelbe Quecksilberoxyd, bis jetzt für amorph gehalten, nach Schöch mikrokristallinisch. Es wird „auf nassem Wege“ bereitet, d. h. durch Fällung von Merkurisalzösungen mit ätzenden Alkalien, KOH, NaOH (nicht NH_3).

Prinzipiell unterscheiden sich die beiden Formen durch chemische Reaktionen nicht, infolge ihrer verschiedenen Korngröße weichen sie aber in bezug auf ihre Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich voneinander ab. Wie die Wirkung der gelben Form auf den Organismus infolge ihrer äußerst feinen Verteilung eine ungleich heftigere ist, als die des roten Quecksilberoxydes, so treten auch die chemischen Reaktionen bei ihr schneller ein. Hauptsächlich finden sich folgende Unterschiede zwischen rotem und gelbem Quecksilberoxyd.

a) Rotes Quecksilberoxyd. Rote Kristallschuppen, oder gelbrotes kristallinisches, glanzloses Pulver, durch Einwirkung von Licht mäßig leicht zersetzlich. Wird durch wässrige Oxalsäurelösung nicht in weißes Merkurioxalat übergeführt. Wird beim Erwärmen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung nicht sofort (erst nach längerer Zeit) in schwarzes Quecksilberoxychlorid übergeführt. Wird in der Kälte von trockenem Chlorgas nur wenig verändert. Unter dem Mikroskop lassen sich Kristallfragmente erkennen.

b) Gelbes Quecksilberoxyd. Gelbes, sehr fein verteiltes Pulver, durch Einwirkung von Licht sehr viel leichter zersetzlich wie a. Wird durch wässrige Oxalsäurelösung allmählich in weißes Merkurioxalat übergeführt. Geht beim Erwärmen mit alkoholischer Merkurichloridlösung sofort in schwarzes Quecksilberoxychlorid über. Durch Einwirkung von trockenem Chlorgas entstehen Quecksilberoxychlorid und Unterchlorigsäureanhydrid. Zeigt unter dem Mikroskope erst bei über 1000facher Vergrößerung quadratische Tafeln.

Prüfung. Sie stimmt mit der des roten Quecksilberoxydes überein, nur soll das gelbe Merkurioxyd durch Oxalsäurelösung allmählich in weißes Merkurioxalat umgewandelt werden. Man reibt dazu am besten das Quecksilberoxyd mit der Oxalsäurelösung an und bringt die Mischung in ein Probierglas. — Unter dem Mikroskope soll sich bei nicht allzu starker Vergrößerung nichts Kristallinisches erkennen lassen.

Für die Anwendung des gelben Quecksilberoxyds gilt das vom roten Oxyd Gesagte; das gelbe ist feiner verteilt und daher reaktionsfähiger.

Hydrargyrum praecipitatum album. — Weißer Quecksilberpräcipitat.

Syn.: Weißer Präcipitat.¹⁾ Mercuriammoniumchlorid. Hydrargyrum amidato-bichloratum
Hydrargyrum bichloratum ammoniatum. Mercurius praecipitatus albus.

Quecksilberchlorid	2 Teile
Ammoniakflüssigkeit	nach Bedarf
Wasser	58 Teile.

Das Quecksilberchlorid wird in 40 Teilen warmem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten unter Umrühren langsam mit so viel Ammoniakflüssigkeit vermischt, daß diese ein wenig vorwaltet. Hierzu sind in der Regel etwa 3 Teile erforderlich. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Abfließen der Flüssigkeit allmählich mit 18 Teilen Wasser ausgewaschen und vor Licht geschützt bei 30° getrocknet.

Weißer Stübe oder weißes, amorphes Pulver, das in Wasser fast unlöslich ist und sich in Salpetersäure beim Erwärmen löst. Wird weißer Quecksilberpräcipitat mit Natronlauge erwärmt, so scheidet sich unter Entwicklung von Ammoniak gelbes Quecksilberoxyd ab.

Übergießt man 0,2 g fein gepulverten weißen Quecksilberpräcipitat mit 10 ccm verdünnter Essigsäure, läßt unter öfterem Umschütteln ungefähr 10 Minuten lang stehen und erwärmt hierauf langsam auf annähernd 30°, so muß eine klare Lösung entstehen (Quecksilberchlorür).

Beim Erhitzen im Probierrohre muß sich weißer Quecksilberpräcipitat, ohne zu schmelzen, unter Zersetzung vollständig verflüchtigen (schmelzbarer Präcipitat).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Sehr vorsichtig aufzubewahren.

Die Prüfung auf Kalomel wurde genauer gefaßt.

Geschichtliches. Ein dem weißen Präcipitat ähnliches Präparat wurde im 13. Jahrhundert von Raimund Lullius durch Fällung einer Lösung von Merkurinitrat und Ammoniumchlorid mittels Kaliumcarbonat erhalten. Die Zusammensetzung des weißen Präcipitates stellten Kane (1836) und Uilgreen fest.

Darstellung. Durch Zusammenbringen von Quecksilberchlorid und Ammoniakflüssigkeit werden weiße Niederschläge erhalten, die sich zwar äußerlich sehr ähnlich sehen, deren Zusammensetzung aber eine verschiedene ist. Sie hängt ab von der Konzentration und Temperatur der Fällungsflüssigkeit, davon, ob man die Ammoniakflüssigkeit in die Quecksilberchloridlösung eingießt oder umgekehrt verfährt, ferner ob der entstandene Niederschlag mit kaltem oder warmem Wasser ausgewaschen wird, endlich ist auch die Menge des zum Auswaschen verwendeten Wassers auf die Zusammensetzung von Einfluß.

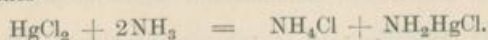
Um daher einen weißen Präcipitat von den geforderten Eigenschaften zu erhalten, ist es notwendig, die Vorschrift des Arzneibuches auf das peinlichste einzuhalten. Jede Abweichung, selbst in scheinbar unwesentlichen Punkten, hat einen Einfluß auf die Zusammensetzung des Endproduktes. Das Auswaschen des Niederschlages mit den vorgeschriebenen 18 T. Wasser wird am wirksamsten in der Weise ausgeführt, daß man die Flüssigkeit auf dem Filter fast ganz ablaufen läßt, dann von neuem auffüllt und diese ganze Menge wieder fast ganz ablaufen läßt, ehe man neue Waschflüssigkeit hinzubringt. Da ein Präcipitat mit 10 Prozent Wassergehalt ebenso trocken erscheint als ein solcher mit 1 Prozent Wasser, so ist dem Trocknen Sorgfalt zuzuwenden. Theoretisch liefern 2 T. Merkurichlorid = 1,85 T. Präcipitat. Es empfiehlt sich daher, das Trocknen so lange fortzusetzen, bis für 2 T. des in Arbeit genommenen Merkurichlorides 1,87—1,85 T. Präcipitat erhalten werden. Liegt der durch Pressung vom größeren Teile seiner Feuchtigkeit befreite Präcipitat in dicker Lage vor, so muß er mittels Glas- oder Hornmessers in dünne Scheiben zerteilt werden, um die Austrocknung zu erleichtern.

Chemie. Merkurverbindungen (und Merkuroverbindungen) geben mit Ammoniak komplexe Verbindungen, über deren Konstitution noch nicht völlige Klarheit herrscht. So liefert Quecksilberchlorid mit Ammoniak besonders zwei Verbindungen, die pharmazeutisches Interesse haben.

1. Das Mercuriammoniumchlorid NH_2HgCl , der unschmelzbare, weiße Präcipitat. Es kann aufgefaßt werden als Chlorid des komplexen Kation NH_2Hg^+ , Mercuriammonium. Man kann es sich entstanden denken aus 1 Mol. Chlorammonium

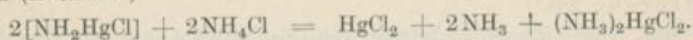
¹⁾ Man beachte, daß viele französische Ärzte unter „Préipité blanc“ den „Calomel via humida paratum“ verstehen.

HN_4Cl , in dem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind. Pesci u. a. fassen die Verbindung als Doppelsalz des Dimerkuriammoniumchlorids mit 1 Mol. Chlorammonium auf: $\text{NHg}_2\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$. — Die Verbindung entsteht durch Eingießen einer Quecksilberchloridlösung in wässriges Ammoniak und bildet annähernd das Präparat des Arzneibuches

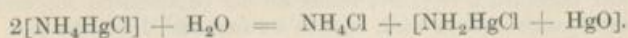


2. Das Merkuridiammoniumchlorid $\{(\text{NH}_3)_2\text{HgCl}_2$, das schmelzbare weiße Präcipitat, kann aufgefaßt werden als Chlorid des komplexen Kations $(\text{NH}_3)_2\text{Hg}^+$, Merkuridiammonium. Man kann es sich entstanden denken aus 2 Mol. Chlorammonium, in denen 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiwertigen Quecksilbers ersetzt sind. Pesci u. a. fassen die Verbindung als Doppelsalz des Dimerkurioammoniumchlorids mit 3 Mol. Chlorammonium auf: $\text{NHg}_2\text{Cl} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$. — Die Verbindung bildet sich beim Erwärmen von Merkuriammoniumchlorid mit Chlorammoniumlösung oder dadurch, daß man in ein kochendes, wässriges Gemisch von Ammoniak und Chlorammonium so lange Quecksilberchloridlösung eintropft, als sich der dabei entstehende Niederschlag wieder löst. Beim Erkalten kristallisiert der schmelzbare Präcipitat aus. Das früher arzneilich verwendete Präparat, das keine ganz einheitliche Substanz ist, wird erhalten, wenn man zu einer Auflösung gleicher Gewichtsteile Quecksilberchlorid und Ammoniumchlorid so lange Natriumcarbonatlösung zusetzt, als noch eine Fällung entsteht. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag wird getrocknet. Ein weißes oder gelbliches, schmelzbares Pulver, daher der Name „schmelzbares Präcipitat“.

Eigenschaften. Der officinelle weiße Quecksilberpräcipitat bildet ein völlig weißes, lockeres und zugleich schweres Pulver oder ebensolche leicht zerreibliche Stücke. Er ist in Wasser und Weingeist fast unlöslich, erteilt aber der Lösung einen metallischen Geschmack. In verdünnten Säuren löst er sich auf, indem das entsprechende Ammonium- und Merkurisalz entsteht. Ammoniumsalzlösungen verwandeln ihn unter Entwicklung von Ammoniak in Merkuridiammoniumchlorid (s. Chemie)



Durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser, schneller durch heißes, ebenso auch durch Behandeln mit Kali- oder Natronlauge, durch Kalk- oder Barytwasser, wird Merkuriammoniumchlorid zerlegt in Chlorammonium und in gelbrotes basisches Merkuriammoniumchlorid.



Beim Erhitzen verflüchtigt sich der weiße Präcipitat, ohne vorher zu schmelzen, und zwar zerfällt er bei raschem Erhitzen in Quecksilberchlorür, Stickstoff und Ammoniak $6[\text{NH}_2\text{HgCl}] = 3\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + 4\text{NH}_3$.

Mischt man 10 T. trockenen Präcipitat (4 Mol.) mit 3,8 T. Jod (3 Atome) selbst unter starkem Reiben zusammen, so erfolgt keine Einwirkung. Läßt man die Mischung an der Luft stehen, so verpufft sie schließlich freiwillig. Würde man die obige Mischung mit Wasser befeuchten, so erfolgt unter langandauerndem Knistern Umsetzung, bzw. Zersetzung; würde man obige Mischung gar mit Weingeist befeuchten, so erfolgt sehr rasch heftige Explosion. Diese Erscheinungen sind wahrscheinlich auf die bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder Weingeist stattfindende Bildung und darauf folgende Zersetzung von Jodstickstoff zurückzuführen. Es ergibt sich daraus aber die Lehre, daß man vermeiden soll, weißen Präcipitat etwa mit Jod und Weingeist oder mit Jodtinktur zusammenzumischen. Chlor und Brom wirken in ähnlicher Weise energisch ein; Kaliumjodidlösung verwandelt den Präcipitat in Quecksilberbijdodid unter Bildung von Ammoniak, Kaliumchlorid und Kaliumhydroxyd.

Prüfung. Die Prüfung auf schmelzbaren Präcipitat ist oben erläutert worden. Bei dem Nachweis des Quecksilberchlorürs ist einem viel geäußerten Wunsche der Fachpresse zufolge die Lösung in Essigsäure genauer beschrieben worden. Nach J. D. Riedel wird die Probe der Löslichkeit in warmer Essigsäure oft falsch angestellt. Weißer Präcipitat zersetzt sich bei sorglosem Kochen mit der Säure völlig und scheidet Kalomel ab. Die Prüfung gelingt aber stets, wenn sie folgendermaßen ausgeführt wird: Man erhitzt 10 ccm verdünnter Essigsäure auf 70°, setzt 0,2 g des feinst geriebenen Präcipitates zu und schüttelt um, ohne weiter zu erhitzen. In kurzer Zeit geht der Präcipitat vollkommen in Lösung; nach Verlauf

von etwa 15 Minuten aber beginnt die Lösung sich zu trüben und Kalomel als weißen Niederschlag abzuscheiden. Das ist normal.

Eine acidimetrische Gehaltsbestimmung läßt sich leicht nach der Vorschrift von Rupp und Lehmann, Pharm. Zeitung 1907, S. 1014, ausführen.

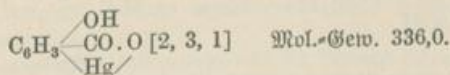
Aufbewahrung. Sonnenlicht wirkt reduzierend auf den weißen Präcipitat, er wird unter teilweiser Bildung von Merkurochlorid gelblich oder grau. Er ist daher vor Licht geschützt aufzubewahren.

Anwendung. Das weiße Quecksilberpräcipitat wird nur in Form der Salbe bei Augenaffectationen und bei Hautausschlägen, auch nicht-syphilitischen, gebraucht.

In der Tierheilkunde wird es ebenfalls gegen chronische Ekzeme und auch gegen parasitäre Hautleiden benutzt.

Hydrargyrum salicylicum. — Mercurisalicylsäure.

Syn.: Acidum mercurisalicylicum.



Gehalt annähernd 92 Prozent Mercurisalicylsäure, entsprechend 54,7 Prozent Quecksilber.

Weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das in Wasser und in Weingeist fast unlöslich ist. Es löst sich jedoch klar in Natronlauge und in Natriumcarbonatlösung bei 15° und in gesättigter Natriumchloridlösung beim Erwärmen. Wird 0,1 g Mercurisalicylsäure mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 + 9) in Berührung gebracht, so entsteht eine grünliche Färbung, die bei Zugabe von Wasser tief violett wird.

Erhitzt man etwa 0,1 g Mercurisalicylsäure in einem sehr engen Probierrohr unter Beifügung eines Körnchens Jod, so bildet sich ein Sublimat von Quecksilberjodid. Je 0,1 g Mercurisalicylsäure müssen in 1 cem Natronlauge vollständig, in 10 cem $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung bis auf wenige Flocken löslich sein.

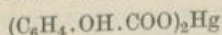
Gehaltsbestimmung. 0,3 g Mercurisalicylsäure werden in verdünnter Natronlauge gelöst, die Lösung wird mit Essigsäure angesäuert und hierauf mit 25 cem $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung verjagt. Das Gemisch wird in einem verschlossenen Glase unter zeitweiligem Umschwenken 3 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Zur Bindung des freien Jodes dürfen alsdann höchstens 8,6 cem $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 54,7 Prozent Quecksilber entspricht (1 cem $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung = 0,0100 g Quecksilber, Stärkelösung als Indikator).

Sehr vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzelgabe 0,02 g.

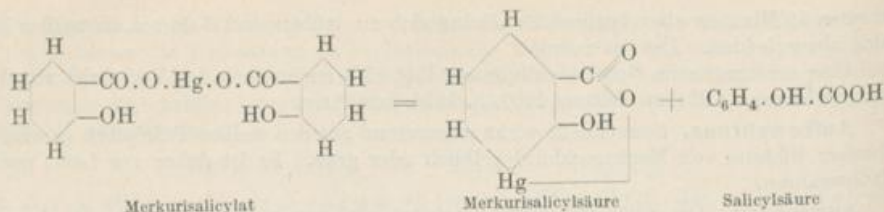
Die Forderungen hinsichtlich der Reinheit wurden erhöht. Der vorgeschriebene Gehalt, der nunmehr maßanalytisch ermittelt wird, bezieht sich lediglich auf organisch gebundenes Quecksilber.

Darstellung. Man löst 27 T. Quecksilberchlorid in 540 T. lauwarmem destilliertem Wasser, läßt auf 15° abkühlen und filtriert diese Lösung unter Umrühren in eine kalte Mischung von 81 T. Natronlauge und 200 T. Wasser. Nach dem Absetzen wird der Niederschlag zunächst durch Abgießen, später auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Man spült ihn alsdann in einen Kolben, verteilt ihn in diesem mit so viel Wasser, daß ein dünner Brei entsteht, fügt auf einmal 15 T. Salicylsäure hinzu, verteilt diese wiederum durch Schütteln gut und erhitzt nun den Kolben auf einem voll-heißen Dampfbade unter fleißigem Durchschütteln. Nach einiger Zeit ist die gelbe Farbe des Quecksilberoxydes in die schneeweiße des Quecksilbersalicylates übergegangen. Man bringt das Quecksilbersalicylat auf ein Filter und wäscht es zur Entfernung der überschüssigen Salicylsäure mit warmem Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagiert. Man wäscht schließlich mit Alkohol, läßt alsdann abtropfen und trocknet das Präparat zunächst bei mäßiger Wärme, schließlich bei 100° (Kranzfeld, Pieszecek).

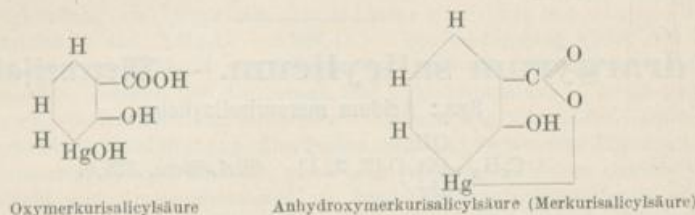
Chemie. Das gewöhnliche Quecksilbersalz der Salicylsäure von der Formel



geht beim Erhitzen in eine Verbindung über, die die letzte Ausgabe des Arzneibuches unter dem Namen Quecksilbersalicylat aufnahm. Da die Umsetzung nach folgender Gleichung vor sich geht,



so ist die neu entstandene Verbindung nicht als ein basisches Merkurisalz der Salicylsäure, sondern nach Dimroth als ein Anhydrid der Oxymerkurisalicylsäure aufzufassen:



Das neue Arzneibuch hat zwar den bisher gebrauchten lateinischen Namen Hydrargyrum salicylicum stehen lassen, als deutschen Namen aber den kürzeren, zweckentsprechenderen Namen Merkurisalicylsäure eingeführt.

Das Präparat bildet sich auch, wie oben beschrieben, wenn ein Gemenge gleicher Mole von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und Salicylsäure mit Wasser längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wird. Daß kein Quecksilbersalz der Salicylsäure vorliegt, erkennt man daran, daß Natronlauge kein Quecksilberoxyd fällt, sondern die Verbindung in Lösung bringt, ferner daß Schwefelwasserstoff erst in der Wärme zersetzend wirkt. Das Quecksilber muß also direkt am Kohlenstoff gebunden sein. Durch Einwirkung von Jod erhält man ortho-Jodsalicylsäure; dies ist ein Beweis, daß das Quecksilber in Orthostellung zur Hydroxylgruppe getreten ist.

Merkurisalicylsäure ist in Wasser und Weingeist fast unlöslich, sie ist beständig gegen organische Säuren wie Kohlensäure, Weinsäure, Essigsäure und wird erst durch konzentrierte Säuren, z. B. durch konzentrierte Salzsäure, in Salicylsäure und Merkurichlorid zerlegt. Löslich ist sie in Natronlauge unter Bildung des Natriumsalzes der Oxymerkurisalicylsäure. Ebenso wird sie von Natriumcarbonatlösung unter schwacher Kohlensäureentwicklung gelöst. Aus beiden Lösungen scheidet sich die ursprüngliche Verbindung auf Zusatz von Säuren, z. B. Essigsäure, unverändert wieder ab.

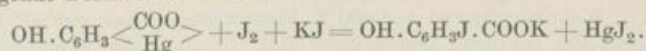
Eine andere Eigentümlichkeit ist die, daß Merkurisalicylsäure mit den wässrigen Lösungen der Halogenalkalisalze in der Kälte gallertartig aufquillt; beim Erwärmen entstehen Lösungen, die während des Erkaltes vermutlich Doppelsalze abscheiden von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{COONa}) \cdot \text{HgCl}$.

Prüfung. Die Identität der Merkurisalicylsäure wird festgestellt durch den Nachweis des Quecksilbers und der Salicylsäure. Erhitzt man Merkurisalicylsäure in einem Glühröhr mit einem Körnchen Jod, so erhält man ein gelbes Sublimat von Merkurijodid, das beim Reiben mit einem Glasstabe in die rote Modifikation übergeht. — Bringt man 0,1 g Merkurisalicylsäure mit 1 Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung in Berührung, so entsteht eine grünliche Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser tief violett wird.

In Natronlauge löst sich die Merkurisalicylsäure als Natriumsalz der Säure vollständig auf, etwa vorhandenes neutrales Merkurisalicylat wird durch Natronlauge in Quecksilberoxyd und Salicylsäure zerlegt, wobei dann das Oxyd ausfällt. Beim Lösen in Normal-Jodlösung dürfen nur wenige Flocken, die von freier Salicylsäure herrühren, ungelöst bleiben. Bei schlechtem Auswaschen könnte sich mehr freie Salicylsäure finden.

Gehaltsbestimmung. Die von dem Arzneibuch IV vorgeschriebene Methode hatte den Nachteil, daß nur bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die heiße Lösung der Merkurisalicylsäure die Fällung des schwarzen Schwefelquecksilbers vollständig wurde. Die neue Methode beruht auf einer Arbeit von E. Rupp; sie hat den Vorzug, daß durch sie nur das im Kern gebundene Quecksilber quantitativ ermittelt wird, und daß das als gewöhnliches, ionisierbares salicylsaures Quecksilber vorhandene Salz nicht bestimmt wird. Darin beruht der große Gegensatz zur früheren Methode, die das Gesamt-Quecksilber ermitteln ließ.

Zu der Gehaltsbestimmung wird die Merkurisalicylsäure zum Zwecke der feinen Verteilung und der leichteren Angreifbarkeit durch die Jodlösung in Natronlauge gelöst und mit Essigsäure (möglichst wenig) wieder ausgefällt. Da die Umsetzung mit Jod in saurer Lösung langsamer verläuft als in neutraler (nach der ursprünglichen R u p p s c h e n Methode genügt 1 Stunde zur Umsetzung), so hat das Arzneibuch dafür eine Dauer von 3 Stunden festgesetzt, was vollständig genügt. Die Reaktion zwischen Merkurisalicylsäure und Jodjodkalium läßt sich durch folgende Formel ausdrücken



Etwa vorhandenes normales Quecksilbersalicylat würde nur mit Jodkalium, nicht aber mit Jod reagieren.

Die R u p p s c h e Methode liefert keine theoretisch genauen Werte, es macht sich immer ein „analytischer Unterwert“ geltend, aber diesen Nachteil kann man gegen den therapeutisch wichtigen Vorteil in Kauf nehmen, daß sie einen sicheren Maßstab nur für das milde wirkende Präparat gibt. Die Ausdrucksweise des Arzneibuchs, „was einem Mindestgehalte von 54,7 Prozent Quecksilber entspricht“, könnte somit verdeutlicht werden durch „Prozent aromatisch gebundenem Quecksilber“.

Das Präparat des Arzneibuchs soll mindestens 92 Prozent Merkurisalicylsäure enthalten, der Rest darf nur aus normalem Quecksilbersalicylat bestehen.

Aufbewahrung. Sehr vorsichtig. Lichtschutz ist nicht erforderlich, auch nicht vorgeschrieben.

Anwendung. Hydrargyrum salicylicum wird innerlich, meist in Pillenform, gegen Lues gegeben; häufiger aber wird es (in Paraffin suspendiert) intramuskulär injiziert.

Als Höchstgabe ist nur die größte Einzelgabe von 0,02 g vorgeschrieben, die natürlich auch für die Injektion gilt.

Hydrargyrum sulfuratum rubrum. — Notes Quecksilbersulfid.

Zinnober.

HgS Mol.-Gew. 232,1.

Ein lebhaft rotes Pulver, das sich beim Erhitzen an der Luft zerlegt indem der Schwefel mit kaum sichtbarer, blauer Flamme verbrennt und das Quecksilber sich verflüchtigt. Notes Quecksilbersulfid ist in Wasser, Weingeist, Salzsäure, Salpetersäure und verdünnter Kalilauge unlöslich, in Königswasser dagegen löslich.

Beim Schütteln mit Salpetersäure darf rotes Quecksilbersulfid seine Farbe nicht verändern (Mennige). Wird ein Gemisch von 0,5 g rotem Quecksilbersulfid, 10 cem Salpetersäure und 10 cem Wasser unter gelindem Erwärmen geschüttelt und die Flüssigkeit abfiltriert, so darf das Filtrat nach dem Hinzufügen von Ammoniakflüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert werden (Schwermetallsalze).

Wird ein Gemisch von 0,5 g rotem Quecksilbersulfid, 10 cem Kalilauge und 10 cem Wasser erwärmt, geschüttelt und die Flüssigkeit abfiltriert, so darf das Filtrat auf Zusatz von überschüssiger Salzsäure weder getrübt noch gefärbt werden (Arsen-, Antimonverbindungen) und keinen Schwefelwasserstoff entwickeln (Schwefel).

Vor Licht geschützt aufzubewahren.

Wegen der Verwendung zu Decoctum Zittmanni wieder aufgenommen.

Geschichtliches. Das rote Schwefelquecksilber wurde schon im Altertum in Form des natürlich vorkommenden Zinnobers technisch verwendet, Abu Mansur erwähnt auch schon seine Anwendung als Heilmittel. Im 8. Jahrhundert beschreibt Geber seine künstliche Darstellung auf trockenem Wege, 1687 wurde die Bildung auf nassem Wege von G. Schulz beschrieben, Versuche, die später Kirchhoff, Brunner und Döbereiner zu praktischen Darstellungsmethoden ausbauten. Durch die Untersuchungen von Proust und Seguin wurde festgestellt, daß Zinnober keinen Sauerstoff, sondern nur Quecksilber und Schwefel enthält. Fuchs stellte 1832 fest, daß das schwarze HgS sich im amorphen, das rote im kristallinen Zustande befindet.

Vorkommen. Zinnober, das wichtigste aller Quecksilbererze, kommt in Gesteinen vor oder mit Bitumen gemischt auch als Quecksilberlebererz, Korallenherz, Idrialit bezeichnet. Es findet sich besonders bei Idria in Krain, bei Almaden in Spanien, in Nevada und Utah (Vereinigte Staaten), in Kalifornien, Mexiko, China, Japan usw.

Darstellung. Der natürlich vorkommende Zinnober ist nicht so rein, als daß er direkt

als Malerfarbe oder als Arzneimittel Verwendung finden könnte. Man stellt ihn daher künstlich auf folgende zwei Weisen dar:

1. Auf trockenem Wege (Idria, China): Gleiche Atome Quecksilber und Schwefel werden in Rührtrommeln gemischt und die braunschwarze Mischung aus gußeisernen Retorten sublimiert; anfangs sublimiert Schwefel, später kommt roter Zinnober als faserig kristallinisches Sublimat, das durch Auskochen mit Pottaschelösung raffiniert und dann gemahlen wird.

2. Auf nassem Wege. 300 T. Quecksilber werden mit 114 T. Schwefel innig verrieben und mit 75 T. Kaliumhydroxyd und 400 T. Wasser längere Zeit auf 50° erwärmt; nach einigen Stunden geht das schwarze Quecksilbersulfid plötzlich oder allmählich in die rote Form über. — Der Zusatz des Kaliumhydroxyds hat den Zweck, den überschüssigen Schwefel zu lösen; das hierdurch entstehende Alkalisulfid hat die Fähigkeit, die schwarze Form in die rote überzuführen. Wie sich schon daraus entnehmen läßt, daß die schwarze Modifikation zuerst entsteht, ist diese die unbeständigere Form, die gemäß der allgemeinen Regel in allen Lösungsmitteln löslicher sein muß. Ist die Alkalisulfidlösung in bezug auf schwarzes Schwefelquecksilber gesättigt, so ist sie für die rote Form übersättigt. Ist also etwas von der roten Form vorhanden, so muß sich diese ausscheiden. Die Fällung und Lösung wiederholt sich dann immer wieder, bis die unbeständige Form nicht mehr vorhanden ist.

Eigenschaften. Das reine natürliche Zinnober kristallisiert hexagonal in rotgrauen, metallglänzenden Massen. Zuweilen erhält man auch den auf trockenem Wege dargestellten Zinnober in der gleichen Kristallform. In den Handel kommt er gewöhnlich zerrieben als schön scharlachrotes, geruchloses und geschmackloses Pulver, das ein spezifisches Gewicht von etwa 8,0 besitzt. Die Dampfdichte bei 700° gemessen entspricht nicht der Formel des Quecksilbersulfids, weil bei dieser Temperatur das Präparat sich schon in Quecksilber- und Schwefeldampf dissoziiert. Beim Erhitzen färbt sich Zinnober vorübergehend dunkler, bei Luftabschluß sublimiert er ohne vorher zu schmelzen. An der Luft erhitzt, zerfällt er in Schwefel, der mit kleiner blauer Flamme zu Schwefeldioxyd verbrennt und in Quecksilberdampf. Auch bei den reinsten Sorten bleibt hierbei ein geringer Rückstand, der meist aus Eisenoxyd oder Kieselsäure, die beim Mahlen sich abgerieben haben, besteht.

In Wasser und Weingeist ist Zinnober unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren, auch in Salpetersäure. Konzentrierte Salzsäure, besser Königswasser und alle freies Chlor entwickelnden Reagenzien wirken lösend unter Bildung der Halogenquecksilberverbindungen und Abscheidung von Schwefel. — Ammoniakalische Silbernitratlösung färbt roten Zinnober und die damit gefärbten Gegenstände schwarz unter Bildung von Silbersulfid. — Beim Kochen mit fein verteilten Metallen, wie Kupfer, Eisen, Zink, wird dem Zinnober Schwefel entzogen, und Quecksilber bleibt zurück.

Prüfung. Die lebhaft rote Farbe zusammen mit der Flüchtigkeit geben schon eine gewisse Gewähr für ein gutes Präparat. Zu prüfen ist jedoch auf fremde Schwermetalle, besonders Blei, Arsen und Antimonverbindungen und Schwefel.

Bei Gegenwart von Mennige würde sich beim Schütteln mit Salpetersäure die Farbe ändern, weil braunes Bleisuperoxyd abgeschieden würde. Blei und andere Schwermetalle würden sich ferner durch Schwefelwasserstoff nachweisen lassen. Man macht die Lösung vorher ammoniakalisch, da in salpetersaurer Lösung Schwefel ausfällt.

Gelbes Schwefelarsen und rotes Schwefelantimon würden sich in Kalilauge lösen und im Filtrat durch Salzsäure wieder ausgefällt werden. Freier Schwefel würde sich zu Kaliumsulfid lösen, das auf Zusatz von Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, der am Geruch und an der Bräunung von feuchtem Bleipapier erkannt werden kann.

Aufbewahrung. Zinnober ist vor Licht geschützt aufzubewahren, weil es am Lichte allmählich verblaßt und sich im direkten Sonnenlichte (besonders unter Wasser) sogar merklich schnell zersetzt.

Anwendung. Der therapeutisch kaum sonst noch verwendete Zinnober wurde in das Arzneibuch aufgenommen, weil es einen Bestandteil des Decoctum Zittmannii bildet.

Hydrastininum hydrochloricum. — Hydrastininhydrochlorid.

$C_{11}H_{11}O_2N.HCl$ Mol.-Gew. 225,57.

Schwach gelbliche, nadelförmige Kristalle oder ein gelblich-weißes, kristallinisches, geruchloses Pulver von bitterem Geschmack, leicht löslich in Wasser und in Weingeist, schwer löslich in Äther und in Chloroform.

Schmelzpunkt nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure annähernd 210°.

Die wässrige Lösung (1 + 19) ist schwach gelb gefärbt und zeigt blaue Fluorescenz, die besonders bei starker Verdünnung mit Wasser hervortritt. Kaliumdichromat- und Platinchloridlösung rufen in je 5 ccm der wässrigen Lösung (1 + 19) gelbe, kristallinische Niederschläge hervor; der durch Kaliumdichromatlösung hervorgerufene Niederschlag verschwindet beim Erwärmen wieder, der durch Platinchloridlösung erzeugte geht erst nach Zusatz von 15 ccm Wasser beim Erhitzen wieder in Lösung. Beim Erkalten scheiden sich aus beiden Lösungen gelbrote, nadelartige Kristalle aus.

Die wässrige Lösung (1 + 19) darf Lackmuspapier nicht verändern und durch Ammoniakflüssigkeit nicht getrübt werden (Hydrastin und andere Alkaloide). Der durch Bromwasser in der wässrigen Lösung (1 + 19) erzeugte gelbe Niederschlag muß sich in Ammoniakflüssigkeit vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit lösen (Hydrastin).

Fügt man zu der Lösung von 0,1 g Hydrastininhydrochlorid in 3 ccm Wasser 5 Tropfen Natronlauge hinzu, so muß eine weiße Trübung auftreten, die beim Umschütteln wieder vollständig verschwindet. Bei längerem Schütteln dieser Lösung oder beim Umrühren mit einem Glasstabe scheiden sich rein weiße Kristalle aus; die überstehende Flüssigkeit muß vollkommen klar und darf nur schwach gelblich gefärbt sein (fremde Alkaloide).

Hydrastininhydrochlorid darf beim Verbrennen höchstens 0,1 Prozent Rückstand hinterlassen.

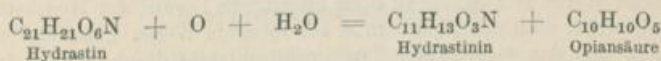
Vorsichtig aufzubewahren. Größte Einzeldosis 0,03 g. Größte Tagesgabe 0,1 g.

Sachlich unverändert.

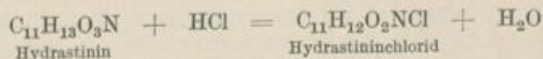
Geschichtliches. Das Hydrastinin wurde 1886 von Freund und Will und fast gleichzeitig von E. Schmidt bei der Oxydation des Hydrastins aufgefunden. Das Hydrohydrastinin, dessen Überführbarkeit in Hydrastinin Freund bereits 1887 gezeigt hatte, wurde 1895 von Fritsch synthetisch erhalten.

Das Hydrastinin wurde 1890 von E. Falk in den Arzneischatz eingeführt.

Darstellung. Das Hydrastinin entsteht aus dem Hydrastin, einem in dem Hydrastirhizom enthaltenen Alkaloide durch Einwirkung oxydierender Agenzien, z. B. Salpetersäure, Kaliumpermanganat u. a. Zweckmäßig erwärmt man 10 g Hydrastin mit 50 ccm Salpetersäure von 47,5 Prozent und 25 ccm Wasser vorsichtig auf 50°–60° so lange, bis eine Probe mit Ammoniak keine Fällung mehr gibt. Aus der erkalteten Lösung kristallisiert zunächst eine reichliche Menge von Opiansäure aus. Im Filtrate davon entsteht durch Übersättigen mit konz. Kalilauge eine weiße, kristallinisch erstarrende Fällung. Durch Umkristallisieren aus Benzol, Essigester oder Ligroin erhält man das Hydrastinin in gut ausgebildeten Kristallen.



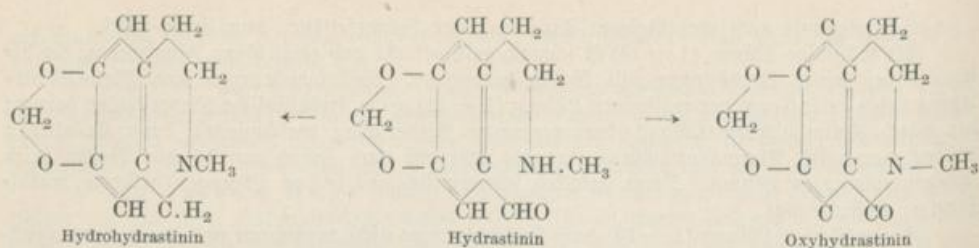
Zur Darstellung des salzsauren Salzes dampft man die freie Base mit Salzsäure ein, löst den Rückstand in Alkohol und gibt Äther bis zur Trübung zu. So erhält man das Salz als feine Kristallnadeln, die man über Schwefelsäure trocknet. Die Salzbildung findet unter Abspaltung von Wasser statt:



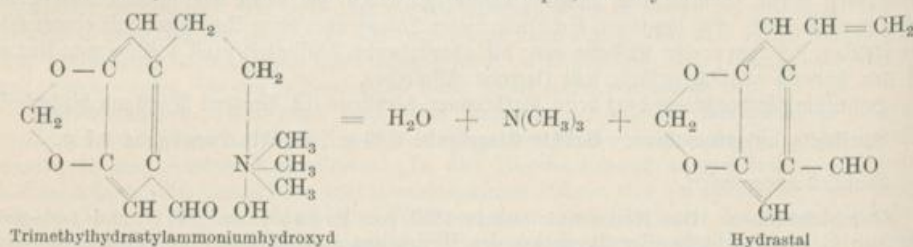
Konstitution. Das Hydrastinin ist eine sekundäre Base, die am Stickstoff eine Methylgruppe enthält. Als sekundäre Base liefert sie ein Acetyl und ein Benzoylderivat. Außerdem ist darin eine Aldehydgruppe vorhanden, was aus der Bildung eines Oxims bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf die Base hervorgeht. Bei der Oxydation des Hydrastinins mit Permanganat entsteht zunächst eine schwache tertiäre Base $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, die Oxyhydrastinin genannt wird; bei weiterer Oxydation entsteht Hydrastininsäure $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}$.

Bei der Reduktion wird das Hydrastinin in Hydrohydrastinin $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$ übergeführt, das ebenfalls eine tertiäre Base darstellt.

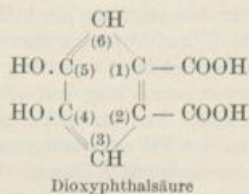
Beim Erhitzen mit Ätzkali liefert das Hydrastinin ein Gemisch von Oxyhydrastinin und Hydrastinin, eine Reaktion, die sehr an die analoge Umwandlung des Benzaldehyds in Benzoesäure und Benzylalkohol erinnert. In der Tat stehen auch Hydrohydrastinin, Hydrastinin und Oxyhydrastinin im Verhältnis von Alkohol, Aldehyd und Säure zu einander, nur werden die Verhältnisse dadurch etwas kompliziert, daß beim Hydrohydrastinin und beim Oxyhydrastinin unter Wasserabspaltung Ringschluß eingetreten ist.



Durch den Abbau des Hydrastinins zur 4.5-Dioxyphthalsäure wurden diese Formeln für das Hydrastinin bestätigt. Bei der Methylierung nimmt das Hydrastinin 2 Methylgruppen auf und liefert das Trimethylhydrastylammoniumjodid. Dieses zerfällt beim Erhitzen mit Ätzalkali in Trimethylamin und einen stickstofffreien Körper, das Hydrastal.

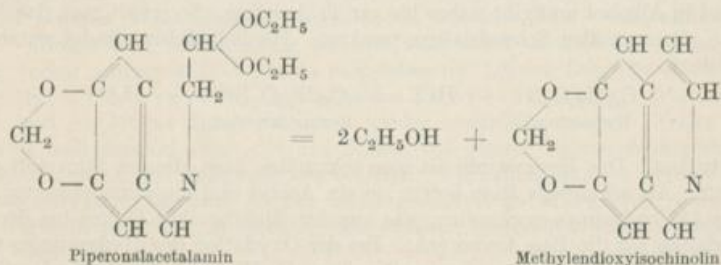


Bei der Oxydation gibt das Hydrastal die Hydrastsäure, deren Konstitution als Methylenäther der 4.5-Dioxyphthalsäure durch die Arbeiten von E. Schmidt, M. Freund und Schülern aufgeklärt ist.



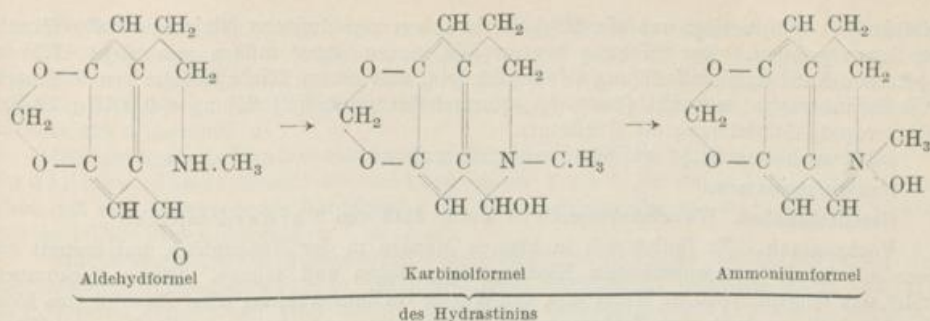
Aus diesem Abbau ergibt sich die schon oben angeführte Formel des Hydrastinins.

Synthetisch erhält man das Hydrastinin auf folgende Weise. Piperonal wird mit Acetalamin kondensiert und das so erhaltene Piperonalacetalamin durch Behandeln mit Salzsäure in schwefelsaurer Lösung in Methylendioxyisochinolin übergeführt.



Das Jodmethylat dieser Base liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure das Methylendioxy-n-methyltetrahydroisochinolin, das Hydrohydrastinin, aus dem man durch vorsichtige Oxydation das Hydrastinin selbst erhalten kann.

Das Hydrastinin ist eine tautomere Verbindung. In indifferenten Lösungsmitteln, trockenem Äther oder Chloroform, gelöst, besitzt es, wie Dobbie aus seinem Absorptionsspektrum schloß, folgende Karbinolformel, vermutlich handelt es sich dabei um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Aldehyd- und der Karbinolform. In wässriger oder alkoholischer Lösung, in denen sie sich mit gelblicher Farbe löst, geht diese sogenannte Pseudoammoniumbase in eine Ammoniumbase über, von der sich auch die Salze des Hydrastinins ableiten.



Bei der Salzbildung wird die Hydroxylgruppe der Ammoniumformel durch Säurereste ersetzt. Das Hydrastininchlorid entspricht also ganz dem NaCl oder KCl; seine Formel wäre deshalb besser $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}$ zu schreiben.

Eigenschaften. Das freie Hydrastinin bildet farblose oder schwach gelbliche Kristalle, die in Alkohol, Äther und Chloroform sehr leicht, in heißem Wasser schwerer löslich sind. Schmelzpunkt 116° — 117° . Das reine salzsaure Salz schmilzt bei 212° .

Identitätsreaktionen. Die Fluoreszenz seiner Salzlösungen ist charakteristisch für das Hydrastinin. Der Niederschlag mit Kaliumdichromat besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, der Niederschlag mit Platinchlorid $(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$.

Prüfung. Als Ammoniumbase wird Hydrastinin durch Ammoniak nicht gefällt. Der durch Bromwasser in Hydrastininlösungen erzeugte Niederschlag löst sich nicht in Ammoniak.

Durch ätzende Alkalien werden Hydrastininlösungen erst allmählich gefällt, da die zuerst entstehende Ammoniumbase sich langsam in die Pseudoammoniumbase umlagert.

Wirkung und Anwendung. Hydrastinin verursacht, wie sich im Tierexperiment nachweisen läßt, eine Zusammenziehung der kleinen Blutgefäße; diese Gefäßkontraktion ist andauernder als die ähnliche vom Hydrastin erzeugte (s. auch bei Extr. Hydrastis fluid.).—Von manchen Autoren wird auch eine direkte Einwirkung auf die Gebärmuttermuskulatur behauptet.—Angewendet wird Hydrastinin innerlich gegen verschiedene Frauenleiden, besonders gegen Gebärmutterblutungen; gegen sonstige Blutungen aus inneren Organen wird es kaum gebraucht.

Hydrogenium peroxydatum solutum. — Wasserstoffsuperoxydlösung.

Syn.: Wasserstoffperoxydlösung.

Gehalt mindestens 3 Gewichtsprozent Wasserstoffsuperoxyd (H_2O_2 , Mol.-Gew. 34,016).

Klare, farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende Flüssigkeit, die Lackmuspapier schwach rötet und sich bei Zimmertemperatur sehr langsam, beim Kochen oder bei Berührung mit gewissen Stoffen, wie Braunstein, sehr rasch unter Entwicklung von Sauerstoff zerlegt.

Berührt man Wasserstoffsuperoxydlösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und einigen Kubikzentimetern Kaliumpermanganatlösung, so braust die Mischung auf, und die Farbe der Permanganatlösung verschwindet. Schüttelt man 1 cem der mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wasserstoffsuperoxydlösung mit etwa 2 cem Äther und setzt dann zu der Mischung einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu, so färbt sich bei erneutem Schütteln die ätherische Schicht tiefblau. Berührt man Jodzinkstärkelösung mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und 1 Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung, so färbt sich die Mischung blau bis violett.

5 cem Wasserstoffsuperoxydlösung dürfen sich nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure innerhalb 10 Minuten nicht verändern (Baryumfalze). Wasserstoffsuperoxydlösung darf nach Zusatz einiger Tropfen Natriumacetatlösung durch Calciumchloridlösung nicht verändert werden (Oxalsäure). 50 cem Wasserstoffsuperoxydlösung dürfen zur Neutralisation höchstens 2,5 cem $\frac{1}{10}$ -Normal-Natrilauge verbrauchen, Phenolphthalein als Indikator (freie Säure). 20 cem Wasserstoffsuperoxydlösung dürfen beim Verdampfen auf dem Wasserbade höchstens 0,02 g Rückstand hinterlassen.

Gehaltsbestimmung. 10 g Wasserstoffsuperoxydlösung werden mit Wasser auf 100 cem verdünnt; 10 cem dieser Lösung werden mit 5 cem verdünnter Schwefelsäure und 10 cem Kalium-

jodidlösung (1 + 9) verfest und die Mischung in einem verschlossenen Glase eine halbe Stunde lang stehen gelassen. Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes müssen mindestens 17,7 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung erforderlich sein, was einem Mindestgehalte von 3 Prozent Wasserstoffsuperoxyd entspricht (1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiojulfatlösung = 0,0017 g Wasserstoffsuperoxyd, Stärkelösung als Indikator).

Kühl und vor Licht geschützt aufzubewahren.

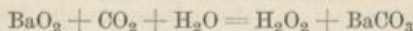
Neu aufgenommen.

Geschichtliches. Wasserstoffsuperoxyd wurde 1818 von Thénard entdeckt.

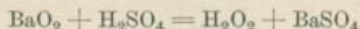
Vorkommen. Es findet sich in kleinen Mengen in der Atmosphäre und kommt aus dieser mit in die atmosphärischen Niederschläge, Regen und Schnee. Dieses Vorkommen erklärt sich folgendermaßen: Wenn man auf Wasser Radiumstrahlung oder ultraviolettes Licht einwirken läßt, so tritt eine Zerlegung des Wassers ein, und zwar entsteht Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd, etwa in äquivalenten Mengen. Der Wasserdampf in unserer Atmosphäre wird durch die ultravioletten Strahlen, die die Sonne uns reichlich zusendet, in derselben Weise gespalten. Man hat auf diese Erfahrung die Theorie der fortschreitenden Austrocknung der Erde aufgestellt, da, wenn ein Teil des Wasserdampfes, der von der Erde aufsteigt, spurenweise zerlegt wird, nicht alles Wasser im Kreislauf zur Erdoberfläche zurückkehren kann.

Wasserstoffsuperoxyd scheint bei allen bei niedriger Temperatur verlaufenden Oxydationsvorgängen zu entstehen, besonders bei den sog. Autooxydationen, die sich bei Gegenwart von Wasser vollziehen, z. B. wenn Phosphor oder fein verteiltes Zink mit Luft und Wasser in Berührung sind ($\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}_2$), bei der Verdunstung von Terpeninöl und ätherischen Ölen, im wasserhaltigen Äther usw.

Darstellung. Sie beruht auf der Zerlegung der Superoxyde der Alkalien oder alkalischen Erden mittels Säuren. Am besten geht man vom Baryumsuperoxyd BaO_2 oder von dessen Hydrat $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ aus und setzt eine Säure hinzu, die ein unlösliches Baryumsalz liefert. Man leitet entweder einen starken Strom von Kohlensäure durch Wasser, in das fein verteiltes Baryumsuperoxyd oder dessen feuchtes Hydrat in kleinen Mengen allmählich eingetragen wird:



oder man suspendiert das Superoxyd in Wasser und setzt unter Abkühlung verdünnte Schwefelsäure (1 + 4) hinzu:



Der filtrierten Lösung des Wasserstoffsuperoxyds läßt man einen geringen Gehalt freier Mineralsäure, um das Präparat haltbarer zu machen. Geringste Mengen freien Alkalis, die sich etwa aus dem Alkaligehalt des Glases gebildet haben könnten, wirken sehr schnell zersetzend auf Wasserstoffsuperoxyd ein.

Zur Darstellung hochprozentiger Lösungen dampft man das Filtrat zunächst unterhalb 70° ein, bis es 45 Prozent H_2O_2 enthält, und destilliert es hierauf bei 68 mm Druck. Bei diesem Destillationsvorgang treten mitunter sehr heftige Explosionen auf.

In der Technik wird dieses einfachste Darstellungsverfahren nach verschiedenen Patenten modifiziert. Teilweise leitet man den Prozeß so, daß erst Baryumpercarbonat BaCO_3 entsteht, eine ziemlich beständige Verbindung, die mit Wasser oder Säure in Baryumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt:



Als Sauerstoffüberträger können auch die elektrolytisch leicht darstellbaren Salze der Perschwefelsäure, Persulfate, genommen werden, aus deren Lösungen sich ebenso wie aus Percarbonaten das Wasserstoffsuperoxyd mit Äther extrahieren läßt. Auch kann man das aus Natriumsuperoxyd und Schwefelsäure erhaltene Rohwasserstoffsuperoxyd ohne vorherige Entfernung des gelösten Natriumsulfats direkt destillieren. Schließlich ist noch ein Verfahren interessant, bei dem man Wasserdampf mit großer Geschwindigkeit gegen heiße Körper bläst, so daß das dabei gebildete Wasserstoffsuperoxyd sehr rasch aus der heißen Zone fortgeführt wird und keine Gelegenheit mehr hat, zu zerfallen.

Handelsbezeichnung. Trotzdem das Arzneibuch unter Prozenten immer Gewichtsprocente versteht, gibt es ausdrücklich an, daß Wasserstoffsuperoxyd mindestens 3 Gewichtsprocente H_2O_2 enthalten soll. Dies rührt daher, daß Wasserstoffsuperoxydlösungen häufig auch nach Volumprozenten gehandelt werden.

Wichtig ist, daß man unter Volumprozenten bei Wasserstoffsuperoxydlösungen die Volummenge Sauerstoff versteht, die von 1 g Wasserstoffsuperoxydlösung abgegeben werden kann. Eine Lösung von 10 Volumprozent ist also eine solche, die aus 1 g 10 cm Sauerstoff zu entwickeln imstande ist.

Das gewöhnliche Handelsprodukt ist 3 prozentig (= 10 Volumprocente), das als Perhydrol bezeichnete enthält 30 Gewichtsprocente (= 100 Volumprocente). Man beachte aber, daß eine entsprechende Verdünnung des 30prozentigen Präparates nicht ganz identisch mit der officinellen 3prozentigen Lösung ist.

Eigenschaften. Die 3prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung bildet eine klare, farblose, schwach bitter schmeckende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,006—1,012; sie ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Reines Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol Merck s. u.) reagiert wegen seines hohen Gehaltes an H_2O_2 schon an sich sauer. Wenn das Arzneibuch bei der 3prozentigen Lösung eine saure Reaktion angibt, so beruht diese in der Hauptsache auf einem Gehalt an freier Säure. Ein kleiner Gehalt an freier Säure ist nicht nur erlaubt, sondern geboten, um die Zersetzlichkeit der Lösung hintenanzuhalten. Wasserstoffsuperoxyd zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen in Wasser und Sauerstoff. Diese Zersetzung kann explosionsartig ausgelöst werden, zumal wenn kleine Mengen von fein verteilten Metallen (Silber, Gold, Platin) oder andere poröse und pulvrige Stoffe, wie Braunstein oder Mennige, mit der Lösung in Berührung gebracht werden. Stoffe, die wie hier das Platin und der Braunstein wirken, daß sie die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ändern und selbst unverändert aus dem Vorgang hervorgehen, werden Katalysatoren genannt. Schüttelt man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd mit Braunstein in einem Apparat, in dem man den sich entwickelnden Sauerstoff sammeln und messen kann, so erfährt man leicht und schnell die Volumprocente der untersuchten Lösung.

Wegen der leichten Abgabe von Sauerstoff wirkt Wasserstoffsuperoxyd oxydierend, und zwar stärker als Sauerstoffgas. Es bleicht organische Farbstoffe (Bleichmittel für Haare), oxydiert Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure, arsenige Säure zu Arsensäure, Schwefelmetalle zu Sulfaten usw. Aus Schwefelwasserstoff scheidet es Schwefel ab, aus Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff Chlor und Jod. — Andererseits wirkt es aber auch stark reduzierend: Silberoxyd, Goldoxyd, Quecksilberoxyd werden unter Sauerstoffentwicklung zu Metallen reduziert, Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, Mangansuperoxyd und Kaliumpermanganat werden bei Gegenwart von Schwefelsäure in Mangansulfat verwandelt. Diese letzte Umsetzung wird für die quantitative, oxydimetrische Gehaltsbestimmung benutzt.

Zum Identitätsnachweis kann die Entfärbung einer Kaliumpermanganatlösung benutzt werden. Das sich entwickelnde Gas, das ein Aufbrausen der Mischung verursacht, wird mit einem glimmenden Span leicht als Sauerstoff erkannt. — Zweitens ist die Blaufärbung charakteristisch, wenn man nach den Angaben des Arzneibuches eine angesäuerte Wasserstoffsuperoxydlösung mit Äther und Kaliumchromatlösung schüttelt. Es entsteht hierbei Überchromsäure, und zwar bei H_2O_2 -Überschuß die Säure H_3CrO_8 , bei Überschuß von Chromsäure eine sauerstoffärmere Überchromsäure $HCrO_5$.

Da Wasserstoffsuperoxyd aus Salzsäure Chlor frei macht, so muß bei dieser Reaktion zugesetzte Jodzinkstärkelösung blau gefärbt werden, da Chlor aus Jodzink Jod frei macht, das seinerseits die Stärke blau färbt. — Zum Unterschiede von Ozon, Chlor und anderen Oxydationsmitteln wird Indigolösung durch Wasserstoffsuperoxyd erst auf Zusatz von Ferrosulfat entfärbt, ebenso ist der Zusatz von Eisenvitriol nötig, um eine Blaufärbung von Guajakharztinktur hervorzurufen.

Prüfung. Wasserstoffsuperoxyd ist erstens zu prüfen auf Stoffe, die von der Darstellung herrühren können. Dazu gehören vor allem Baryumsalze, von Säuren könnten Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoff, der auch zur Zerlegung der Superoxyde in der Technik benutzt wird, und Phosphorsäure resp. deren Salze vorhanden sein.

Das Arzneibuch läßt auf Baryumverbindungen und Oxalsäure prüfen, Schwefelsäure und Phosphorsäure könnten sich als Abdampfrückstand finden, der bei 20 cm Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr als 0,02 g, also nicht mehr als 0,1 Prozent betragen darf. Hinzugefügt mag eine Prüfung auf Fluorwasserstoff werden: 50 cm betragen darf. Hinzugefügt mag eine Prüfung auf Fluorwasserstoff werden: 50 cm betragen darf. Hinzugefügt mag eine Prüfung auf Fluorwasserstoff werden: 50 cm betragen darf. Hinzugefügt mag eine Prüfung auf Fluorwasserstoff werden: 50 cm betragen darf. Die konzentrierte Lösung bringt man auf ein Uhrglas, trocknet sie ein, übergießt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure. Nach 2—3 Stunden darf auf dem Glase nach dem Abspülen keine Ätzung wahrnehmbar sein.

Zweitens ist Wasserstoffsperoxyd zu prüfen auf Stoffe, die zur Konservierung der Lösung zugesetzt werden. Da reine Wasserstoffsperoxydlösungen sich von selbst langsam in Wasser und Sauerstoff zersetzen, ein Vorgang, der durch geringste Spuren von Alkali, das aus dem Glase gelöst wird, beschleunigt wird, so ist ein kleiner Zusatz von freier Säure gestattet oder vielmehr erwünscht. Doch dürfen 50 ccm Wasserstoffsperoxydlösung nicht mehr als 2,5 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zur Neutralisation, also bis zur schwachen Rosafärbung des Phenolphthaleins erfordern. Die Titration hat in der Kälte zu geschehen.

An Stelle der Mineralsäuren sind zur Haltbarmachung von Wasserstoffsperoxydlösungen die verschiedensten Präparate empfohlen worden, unter anderen Chlornatrium oder Chlormagnesium (je 1 Prozent), Chlorcalcium (1 Prozent), Borax, der zugleich eine schwach saure Reaktion der Lösung verleihen soll (0,5 Prozent), ebenso Gerbsäure und Gallussäure. In Amerika werden nach einem dortigen Patent organische Amidokörper (Harnsäure, Barbitursäure) zugesetzt, am besten soll sich Acetanilid, das nur in einer Menge von 0,03 Prozent hinzugefügt zu werden braucht, bewährt haben. Alle diese Mittel dürfen die vom Arzneibuch geforderte Menge des Abdampfdruckstandes nicht erhöhen, besondere Prüfungen sind nicht vorgeschrieben.

Gehaltsbestimmung. Das von Rupp empfohlene Verfahren beruht darauf, daß Wasserstoffsperoxyd sich mit angesäuerter Jodkaliumlösung fast momentan nach folgender Gleichung umsetzt:



1 Mol Wasserstoffsperoxyd (34 g H_2O_2) macht also 2 Jod frei, $\frac{1}{2}$ Mol = 17 g H_2O_2 machen 1 Atom Jod frei. Da 1 Atom Jod mit 1 Mol Natriumthiosulfat äquivalent ist, so zeigt jeder verbrauchte Kubikzentimeter einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung = 0,0017 g H_2O_2 an. — Da mindestens 17,7 ccm Natriumthiosulfat zur Bindung des ausgeschiedenen Jods verbraucht werden sollen, so ist ein Mindestgehalt von $17,7 \times 0,0017 \text{ g} = 0,03 \text{ g}$ in 1 g der offiziellen Lösung verlangt, also ein Mindestgehalt von 3 Gewichtsprozent.

Man titriert am besten in einem Glasstöpsel-Erlenmeyer oder einer Glasstöpselflasche bis zur weingelben Färbung und setzt erst dann 1 ccm Stärkelösung hinzu.

Aufbewahrung. Da beim Aufbewahren der Wasserstoffsperoxydlösung beständig, wenn auch sehr langsam, Sauerstoff entweicht, so empfiehlt es sich, um einem Zerspringen der Gefäße vorzubeugen, die Lösung in lose verschlossenen Flaschen aufzubewahren und die Gefäße nicht ganz zu füllen. — Damit der zur Haltbarkeit erforderliche geringe Gehalt an freier Säure durch Alkali, das aus dem Glase gelöst wird, nicht verschwindet, überziehe man die Gefäße mit einer dünnen Schicht von Paraffin, was leicht selbst auszuführen ist. Da jede Temperaturerhöhung den Zerfall des Präparates befördert, bewahre man die Lösung kühl und unter Lichtabschluß auf.

Perhydrol, Hydrogenium peroxydatum purissimum (30 Prozent). Unter diesem Namen bringt E. Merck in Darmstadt in mit Ceresin ausgekleideten und mit Stopfen aus gleichem Material verschlossenen Originalflaschen ein Präparat in den Handel, das 30 Gewichtsprocente H_2O_2 = 100 Volumprocente enthält. Es stellt eine wasserhelle Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,115–1,119 dar, die chemisch rein und säurefrei sein soll; die saure Reaktion gegen Lackmuspapier rührt von dem hohen H_2O_2 -Gehalt her. Die Prüfung kann nach der Vorschrift des Arzneibuches ausgeführt werden. Will man auf freie Säure prüfen, so zerstört man zuerst das Wasserstoffsperoxyd mit Hilfe von Bleisuperoxyd oder Braunstein, aber nur nach entsprechender Verdünnung, um Explosionserscheinungen zu vermeiden.

Anwendung. Wasserstoffsperoxyd wirkt dadurch stark desinfizierend, daß es sich in Berührung mit Blut, Eiter und überhaupt mit lebendem tierischem Gewebe leicht zersetzt; der naszierende Sauerstoff oxydiert die Bakterien, d. h. er tötet sie. Doch ist die Wirkung naturgemäß nur oberflächlich; konzentriertere Lösungen ätzen ziemlich stark. — Wasserstoffsperoxyd ist auch ein gutes Desodorans. — Angewendet wird die Lösung zu Gurgelungen (bei Angina, Diphtherie), zur Bepflügelung stark eitriger, jauchiger Wunden usw. Zu Spülungen von großen Hohlwunden soll Wasserstoffsperoxyd nur vorsichtig benutzt werden; es wird angegeben, daß unzersetztes Gas dabei in das Blut gelangen und dort zur sog. Gasembolie führen könne.