ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber die zweckmässigste Darstellung der *Calcaria sulphurato - stibiata*;

von

H. Wackenroder.

Die alte *Calx Antimonii cum Sulphure Hoffmanni*, die im vorigen Jahrhundert als Geheimmittel sehr berühmt war und dem Mainzer Arzte Hoffmann viel Geld eintrug, ist allmählig ziemlich obsolet geworden, vielleicht deshalb, weil das Präparat durch Westrumb und andere Chemiker seines Nimbus der Geheimhaltung entkleidet wurde. Die 6te Auflage der Preuss. Pharmacopöe hat daher auch die *Calcaria sulphurato-stibiata* der 5ten Auflage ganz weggelassen. Hieran that sie aber ebenso Unrecht, wie in hundert andern Fällen, in denen sie glaubte, es hänge der Gebrauch eines Medicaments vorzüglich ab von der Aufnahme desselben in die Pharmacopöen. Einen deutlichen Beweis dafür liefert der *Appendix* zur Preuss. Pharmacopöe von Schacht, in welchen denn auch die *Calcaria sulphurato-stibiata* der 5ten Auflage der Pharmacopöe wörtlich auf pag. 57 zurückgekehrt ist. Auch mir hat immer geschienen, als sei dieses Antimonialpräparat nicht allgemein ausser Gebrauch gekommen, weil ich dasselbe noch in vielen Apotheken fortwährend antreffe. Freilich fand ich das Präparat manchmal in Wasser

sehr wenig löslich, mithin von nicht guter Beschaffenheit. Als Grund davon pflegte man meistens das Alter des selten gebrauchten Präparats anzugeben, obwohl ich mich an dem viele Jahre alten aber richtig bereiteten Präparate in meiner Sammlung vom Gegentheile überzeugen und meinen Zuhörern demonstrieren konnte, dass die *Calcaria sulphurato-stibiata*, nach der 5ten Auflage der Preuss. Pharmacopöe bereitet, keine merkliche Selbstzersetzung erleide, wenn bei der Aufbewahrung derselben, z. B. in einem mit Kork gut verschlossenen Glase, der Zutritt von Feuchtigkeit abgehalten wird.

Dagegen war aber nicht zu verkennen, dass dieses Präparat sehr ungleich dargestellt wird, indem die deutschen Pharmacopöen, welche die Darstellung desselben auf trockenem Wege beibehielten, Vorschriften dazu geben, die zwar in Ansehung der Ingredienzien nicht wesentlich von einander abweichen, wohl aber in Betreff der Farbe, die das Präparat haben soll. Die Preuss. Pharmacopöe verlangte eine ins Bräunliche spielende Farbe (*colorem fuscescentem*), was Schacht in seinem Nachtrage in bräunliche Farbe (*pulvis subfuscus*) verändert hat, während Dulk in seinem Commentar zur 6ten Auflage der Pharmacopöe dem Präparate eine gelblichgraue Farbe zuschreibt. Die *Pharmacop. Hassiaca*. 1827. verlangt eine gelbbräunliche Farbe (*pulvis flavo-brunescens*); die *Pharm. Badensis*. 1841. eine gelbliche Farbe, (*massa subflavescens*, die bei heftigem Feuer bräunlich, *subfusca*, werde); die *Pharm. Saxon.* 1837. erwähnt die Farbe des Präparats gar nicht.

Ohne Zweifel steht aber die Farbe des Präparats in bestimmter Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung desselben. Um darüber zu fester Entscheidung zu gelangen, habe ich schon vor längerer Zeit Versuche angestellt, aus denen hervorging, dass die kermesbraune Farbe den grösseren Gehalt an löslichem Schwefelantimoncalcium in dem Präparate anzeigt, dass dagegen das gelbbräunliche Präparat nur eine geringe Menge, das braungelbliche aber kaum noch eine Spur davon enthält. Man kann aber nicht

zweifelhaft darüber sein, dass das in Wasser leicht lösliche Doppelsulfid gerade den wirksamsten und wichtigsten Bestandtheil der *Calcaria sulphurato-stibiata* ausmacht; denn ausser der Benutzung zu Pillen war die Abkochung derselben die ursprüngliche Anwendungsform.

Zwar ist richtig, dass die erste Vorschrift, welche Dr. Bremser in seiner *Diss. chemico-medica de calce Antimonii Hoffmanni cum sulphure. Jenae 1796. (cfr. Trommsdorff's Journ. Bd. IV. St. 1. p. 152; Dörffurt's neues deutsch. Apothekerbuch. Bd. II. p. 649)* gab, nur ein Pulver von gelblicher Farbe verlangt. Allein, wenn man bei dieser Farbe beharren wollte, so würde, wie aus dem Folgenden erhellen wird, immer nur ein Präparat von ziemlich geringem und ungleichem Gehalt von löslichem Schwefelantimoncalcium zu erzielen sein. Auch wird man um so eher bei der braunen Farbe des Präparats stehen bleiben können, als eine mehr oder weniger braune Farbe von der 5ten Auflage der Preuss. Pharmacopöe gefordert wurde, diese Pharmacopöe aber viele Jahre hindurch für den grössten Theil von Deutschland Geltung hatte und in Fällen, wo die 6te Auflage nicht ausreicht, noch berücksichtigt zu werden pflegt, oder auch wohl, wie im Grossherzogthume Weimar, noch officiell zur Richtschnur dient.

Bremser schrieb vor: 40 Th. gebrannte Austerschalen, 4 Th. rohen Schwefelspiessglanz und 3 Th. Schwefelblumen in einem gut lutirten Tiegel eine Stunde lang mässig zu glühen und nach dem Erkalten des Tiegels die gelbliche, noch 45 Th. wiegende Masse aufzubewahren. (Cfr. Dörffurt a. a. O.) — Dieselbe Vorschrift giebt auch Westrumb (*Handbuch der Apothekerkunst. 1806. Th. III. pag. 545*), nur dehnt er das Glühen des Gemenges auf zwei bis drei Stunden aus *).

*) Wie von jeher die Antimonialpräparate überhaupt auf eine seltsame Weise durch meistens nur vermeintliche Verbesserungen verändert worden sind, so auch die *Calcaria sulphurato-stibiata*. Westrumb sagt (a. a. O. in einer Anmerkung): »Dieses Mittel lässt sich übrigens sehr gut durch Mischung zusammensetzen. Man mischt nämlich 1 Quentchen gut gebranntes Austerschalen-

Diese ursprüngliche Vorschrift haben unter den neueren Pharmakopöen, wie es scheint, nur die Hessische, Württembergische und Russische genau, und die beiden letzteren buchstäblich recipirt, während die erstere nur gemeinen gebrannten Kalk vorschreibt. Die *Pharmacop. Badensis*, so wie auch die Universal-Pharmakopöe von Mohr, haben zwar ebenfalls diese Vorschrift aufgenommen, die Menge der gebrannten Austerschalen aber aus unbekannten Gründen auf 46 Theile erhöht. Die *Pharmacopoea universalis* sagt von ihrem Präparate, es sei ein *Pulvis albedo-flavescens, passim fuscens*, was mit der oben angeführten Angabe der Badenschen Pharmakopöe so ziemlich übereinstimmt.

Unsere Versuche, die theils schon vor mehreren Jahren, theils erst vor Kurzem mit besonderer Betheiligung des Hrn. Lötze daran angestellt worden sind, beziehen sich nur auf die Vorschrift der *Pharm. Bor. Ed. V.* Bekanntlich soll nach derselben ein inniges Gemenge von 46 Drachmen präparirten Austerschalen, 2 Drachmen lävigirtem Antimonmetall und 4 Drachmen gereinigtem Schwefel in einem Tiegel unter einer Schicht präparirter Austerschalen so lange geglühet werden, bis eine herausgenommene Probe eine ins Braune geneigte Farbe (*colorem fuscenscentem*) zeigt. Hierauf soll die aufgelegte Decke von Austerschalen entfernt, die Masse herausgenommen und nach dem Erkalten in Drachmengläsern aufbewahrt werden. — Bei genauer Beachtung wird man diese Vorschrift unbestimmt und zum Theil unausführbar finden. Namentlich erscheint es zweckwidrig, während des Glühens

pulver mit 20 Gran goldfarbenem Spiessglanzschwefel oder eben so viel Mineralkermes.« Es ist klar, dass diese Mischung etwas ganz Anderes ist, als das durch Glühen bereitete Präparat, und dieses eben so wenig ganz ersetzt, wie die auf nassem Wege dargestellte sogenannte *Calcaria sulphurato-stibiata*, zu welcher die Auflagen der Preuss. Pharmakopöe von 1799 und 1813, wie es scheint, zuerst die Vorschrift gaben, die von einigen neueren Pharmakopöen, z. B. der Hamburgischen (1845) und Hannoverschen (1833) beibehalten ist.

die Decke der Austerschalen zu entfernen, um eine Probe des Präparats aus dem Tiegel heraus zu holen. Man kann, wie ich glaube, nicht anders verfahren, als das Glühen des Präparats mit verstärktem Feuer zu wiederholen, wenn bei dem ersten Glühen mit schwächerem Feuer die vorgeschriebene Farbe desselben nicht erreicht sein sollte. Hätte man aber gleich zu Anfang einen zu starken Feuersgrad angewandt, so würde man ein braun- oder grau-gelbliches Pulver erhalten, das durch erneutes Glühen keine braune Farbe mehr annehmen kann. Wenn aber, wie hier, die erforderliche Höhe des Hitzgrades nur nach dem Glühschein des Tiegels bemessen werden muss, so müssen gewöhnlich erst besondere Probeversuche mit den zu Gebote stehenden Oefen angestellt werden, um den rechten Glühpunct zu treffen. Für eine pharmaceutische Darstellungsmethode kann das aber keine Empfehlung sein.

Unsere frühere Darstellung dieses Präparats gelang meistens, wenn ein Gemenge von 32 Grm. präparirten Austerschalen, 4 Grm. lävigirtem Antimonmetall und 8 Grm. Schwefelblumen unter einer etwa halbzölligen Decke von Austerschalen in einem hessischen Schmelztiegel mit gut schliessendem und mit Mehlkleister aufgesetztem Deckel in einem Windofen ohne Dom ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden lang einer mässigen Rothglühhitze ausgesetzt wurde. Erst nach erfolgtem gänzlichem Erkalten des Tiegels wurde derselbe geöffnet, die Decke der Austerschalen aber, oder überhaupt der obere Theil des Pulvers, welcher nicht braun gefärbt erschien, entfernt. Dabei ist zu bemerken gewesen, dass der untere Theil des Präparats dann desto mehr kermesbraun gefärbt war, wenn der obere Theil noch nicht genügend erhitzt erschien. Die Farbennüance lässt sich aber im Voraus eben so wenig bestimmen, als die Ausbeute, welche man erhalten wird. Steigt die Hitze nur ein wenig über den nothwendigen Glühgrad, so nimmt die braune Farbe in gleichem Verhältnisse ab und macht in starker Glühhitze einer gelblich-weißen Platz. Am augenscheinlichsten stellt sich dieses dar, wenn man das braune Präparat unter einer Decke von Auster-

schalen im verschlossenen Tiegel aufs neue stärker glühet, als bei der Darstellung desselben.

Sicher und leicht erreicht man jedoch das Ziel, wenn man das oben angegebene Gemenge in einem Medicin-gläse im Sandbade erhitzt, indem sich der Verlauf des Glühprocesses dann leicht verfolgen lässt. Das Glas wird ungefähr bis zu $\frac{5}{6}$ angefüllt, mit einem Kohlenstöpsel verschlossen und in ein Tiegelsandbad gebracht. Je weniger spitz der Tiegel nach unten zuläuft, desto gleichmässiger wird die Hitze auf den Inhalt des Glases einwirken können. Deshalb stellt man auch das Glas auf eine $4\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll hohe Schicht Sand und lässt diesen ungefähr $\frac{1}{2}$ Zoll hoch über das Gemenge im Glase hinausreichen. Ein einstündiges mässiges Rothglühen des Tiegels pflegt auszureichen, um zu bewirken, dass das Entweichen von Schwefelgas und das Brennen desselben am Kohlenstöpsel aufhört. Am besten ist es aber, das gänzliche Verschwinden des Schwefeldampfs nicht abzuwarten, sondern etwas vorher den Tiegel aus dem Feuer zu heben, das Glas alsbald aus dem Sande herauszuziehen und auf demselben erkalten zu lassen. Das Präparat bekommt dann eine fast kermesbraune Farbe, während es, bis zum gänzlichen Aufhören des Entweichens von Schwefelgas erhitzt, beim langsamen Erkalten im Tiegelbade eine hellbraune Farbe annimmt. Dass übrigens dieser geringe Farbenunterschied ohne wesentliche Bedeutung für das darin enthaltene lösliche Schwefelantimoncalcium ist, ergibt sich aus den weiter unten anzuführenden quantitativen Bestimmungen. Wollte man aber noch länger und stärker, als zum Aufhören der Schwefeldämpfe nöthig ist, das Glühen fortsetzen, so würde die braune Farbe des Präparats immer mehr abnehmen und damit auch seine Löslichkeit in Wasser. Man sieht also, dass die Temperatur, bei welcher das Präparat seine Löslichkeit fast ganz einbüsst, noch unter dem Schmelzpunkte des Glases liegt.

Aus den angeführten Gründen ist es auch nicht räthlich, viel grössere Quantitäten, als die angegebene, auf einmal darzustellen. Das Aufbewahren dieses Präparats

in kleinen, versiegelten Gläsern erscheint mir vor der Hand als völlig überflüssig.

Die folgenden quantitativen Bestimmungen sind mit je 3,0 Grm. des frisch bereiteten Präparats vorgenommen worden. Das Pulver wurde in einer Digerirflasche mehrere Male mit Wasser rasch ausgekocht, bis keine merklichen Mengen von Schwefelantimon mehr aufgelöst wurden. Die gesammelte Flüssigkeit, die etwa 250 Grm. betrug, wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Das gefällte gelbrothe Schwefelantimon wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Da sich dasselbe, besonders im noch feuchten Zustande, in erhitzter concentrirter Salzsäure vollständig auflöste, so ist dasselbe für Dreifach-Schwefelantimon (Sb^2S^3), wenn auch mit einem geringen Gehalte von Hydratwasser zu erachten. Es wurden angewendet:

I. Ein schön dunkelbraunes, fast kermesbraunes Präparat, das im Tiegelbade bis zu nicht ganz vollständigem Aufhören der Entweichung von Schwefelgas mässig geglühet war und dann auf dem Sande erkaltete.

II. Ein hellbraunes Präparat, ebenfalls im Tiegelbade dargestellt, aber bis zum völligen Verschwinden des Schwefelgases erhitzt und dann in dem Sandbade abgekühlt.

III. Ein kermesbraunes Präparat, das durch Glühen im Tiegel selbst unter einer Decke von Austerschalen erhalten wurde, wobei jedoch der obere Theil des Gemenges noch ziemlich unverändert geblieben war und daher entfernt werden musste.

IV. Ein gelbbraunes Präparat, das wegen zu schwachen Glühfeuers zum zweiten Male im Tiegelbade erhitzt werden musste.

V. Ein braungelbes, durch starkes Glühen im Tiegelbade erhaltenes Präparat.

Man erhielt von:

I.	an	gelbrothem	Dreifach-Schwefelantimon	15,700	Proc.
II.	"	"	"	15,433	"
III.	"	"	"	15,733	"
IV.	"	"	"	5,866	"
V.	"	"	"	2,633	"

Hieraus geht hervor, dass das braune Präparat das meiste Sb^2S^3 in löslichem Zustande enthält, und dass dieser Gehalt auf 15 Proc. anzusetzen ist. Da ich es für unwahrscheinlich halte, dass trockne Luft und Licht irgend einen Einfluss auf diese *Calcaria sulphurato-stibiata* ausüben, so wird jener Procentgehalt an löslichem Schwefelantimon auch einen Anhaltepunkt bei der Prüfung des Präparats überhaupt abgeben. Dass die Zusammensetzung desselben übrigens eine complicirte ist, über welche erst eine genaue quantitative Analyse zu entscheiden hat, leidet keinen Zweifel. Darum habe ich auch die ältere und einmal übliche Benennung des Präparats den von mehreren Pharmaceuten neu gebildeten, aber keineswegs die Mischung des Präparats genau bezeichnenden Namen unbedenklich vorgezogen, wie z. B. *Calcium sulphurato-stibiatum* bei Dul k, *Stibio-Calcium sulphuratum* bei Schacht, *Calcium antimoniato-sulphuratum* in der *Pharm. Badensis*. Bei derlei Namensveränderungen, respective Verbesserungen wird man unwillkürlich an das *Hepar sulphuris* erinnert, dessen ungenügende und in so fern unrichtige neu ersonnene Namen in der Pharmacie zu falschen Vorstellungen Veranlassung gegeben haben.

Ueber die auf nassem Wege nach der Vorschrift der Hannoverschen Pharmakopöe bereitete *Calcaria sulphurato-stibiata* brauche ich kaum zu bemerken, dass sie von unserm Präparate sehr verschieden ist. Hinzufügen kann ich aber, dass dieselbe in einem mit Kork verschlossenen Glase bei langer Aufbewahrung einer Selbstentmischung unterliegt und zuletzt an das damit erhitzte Wasser kein Schwefelantimon mehr abgiebt.