

## Calciumthiosulfat.

Seine Darstellung, Eigenschaften und Zersetzung.<sup>1</sup>

Von

H. Ballezo und O. Kaufmann.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Juli 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In neuester Zeit wurde Calciumthiosulfat gegen Tuberkelbazillen mit Erfolg eingesetzt. *Schering-Kahlbaum* brachte unter der Bezeichnung T. C. 6 oder Tecesal eine bezüglich des 6-Hydrats 10-gewichtsprozentige Lösung von Calciumthiosulfat zur intravenösen Injektion heraus. Für das nach einem besonderen Herstellungsverfahren erzeugte Präparat wurde unbegrenzte Haltbarkeit garantiert.

Trotz der zunehmenden pharmazeutischen Bedeutung auch auf anderen Gebieten<sup>2</sup> konnte die Reindarstellung des Calciumthiosulfats<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Gekürzter Auszug aus der Wiener Dissertation 1948: „Über das Calciumthiosulfat“ von O. Kaufmann.

<sup>2</sup> J. Kabelik, Therapeutische Wirkungen der Thiosulfate. Chem. Zbl. 1929 I, 556. — A. E. W. McLachlan, Calciumthiosulfat bei der Behandlung von Nebenerscheinungen nach „914“ und Wismut bei Syphilis. Chem. Zbl. 1934 I, 567. — Amer. Can. Co., Korrosionsverhinderung in Konservendosen. A. P. 2018682; Chem. Zbl. 1936 I, 4829. — Vonkennel und Kimmig, Calciumthiosulfat, Pharmakodynamik und Indikationen. Chem. Zbl. 1938 I, 4352. — D. Koch und C. W. Graefe, Behandlung von Arsenintoxikationen mit Calciumthiosulfat. Chem. Zbl. 1942 I, 1776. — W. Schwenkenbecher, Über die Beeinflussbarkeit der biologischen Eigenschaften der Tuberkelbacillen durch Thiosulfate. Chem. Zbl. 1942 II, 1136. — E. Hoffmann, Salvarsanschäden im Kriege und ihre Verhütung. Chem. Zbl. 1942 II, 2172. — W. Schwenkenbecher, Veränderung der Serumkolloide von Tuberkulosekranken und ihre Beeinflussbarkeit durch Calciumthiosulfat. Chem. Zbl. 1943 I, 420. — Mercks Jb. 54, 70—348: T. C. 6-Anwendung bei Vergiftungen mit chemotherapeutischen Mitteln, besonders Salvarsan und Schwermetallvergiftungen sowie Jod- und Bromtoxikosen.

<sup>3</sup> Zur Darstellung und Bildung von Calciumthiosulfathexahydrat s. u. a.:

noch nicht als gelöst gelten. Wir haben daher die Darstellung und Haltbarkeit erneut studiert.

### I. Darstellung.

Nach umfangreichen Vorversuchen, eine neue Möglichkeit der Reindarstellung zu entwickeln, kehrten wir zu dem alten Verfahren der Darstellung aus Calciumchlorid-Hexahydrat und Natriumthiosulfat-Pentahydrat zurück. Wir verbesserten dieses und bauten es durch Festlegung der Bedingungen aus. Das dem Reaktionsprodukt schädliche Kohlendioxyd wurde ebenso wie der Sauerstoff durch Arbeiten im gereinigten Stickstoffstrom ferngehalten. Die Temperatur wurde entsprechend dem Zersetzungsintervall (vgl. Kapitel über Eigenschaften) genauest überwacht. Ferner konnte durch Einhaltung eines bestimmten  $p_H$ -Wertes ebenso wie durch die Beachtung der Schwermetallsalzfreiheit eine vorzeitige Zersetzung vermieden werden. Die Reaktionszeit wurde verlängert, um eine vollständigere Umsetzung zu erzielen.

Der Einsatz an  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$  bewegte sich meist um 100 g, selten wurde weniger verwendet. Das zur Umsetzung notwendige  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ aq}$  wurde in einem geringen Überschuß (Molverhältnis 1 : 1,23) in kleinen Portionen im geschmolzenen Zustand zugegeben. Dabei wurde die Temperatur mittels Thermostaten auf  $\pm 1^\circ \text{C}$  konstant gehalten. Das zum Lösen des  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{ aq}$  verwendete redestillierte Wasser war schwermetallsalzfrei und durch Auskochen vorher sorgfältigst kohlenäurefrei gemacht worden. Zur Durchmischung wurde reiner Stickstoff durchgeleitet. Die zunächst schwach saure Lösung wurde durch Zugabe von reinstem, festem, trockenem  $\text{CaO}$  schwach alkalisch gemacht. Auch die Natriumthiosulfatschmelze wurde auf ein  $p_H$  von etwa 8 gebracht; ihre Zugabe mußte ganz langsam erfolgen, um den Temperatenausgleich zu gewährleisten. Sonnenlicht wurde — wie in der Literatur allgemein empfohlen — vermieden.

Die Hauptmenge an Hexahydrat (K 2) wurde durch langsame, stufenweise Abkühlung der von Kochsalz (K 1) immer wieder befreiten Mutterlauge auf  $0^\circ \text{C}$  gewonnen, der Rest (K 3) durch Ausfrieren bei  $-20^\circ$  bis  $-25^\circ \text{C}$ .

Wir reinigten das Präparat in genügendem Maße durch mehrfaches dekantierendes Waschen mit der immer wieder klar filtrierten, eiskalten Mutterlauge. Der Reinheitsgrad der nach dieser Methode erhaltenen Produkte liegt durchwegs etwas günstiger, als in der Literatur angegeben.

*F. Russell-Bichowsky*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2225 (1923). — *H. Müller*, D. R. P. 410362; Chem. Zbl. **1925 I**, 2035. — *P. Petrovici*, J. Pharmac. Chim. (8), **19**, 392 (1926). — *Schering-Kahlbaum A. G.*, E. P. 467139; Chem. Zbl. **1938 I**, 1638. — *Schering-Kahlbaum A. G.*, E. P. 480414, Zusatzpatent zu E. P. 467139; Chem. Zbl. **1938 I**, 4365. — *Ja. I. Silbermann* und *I. L. Chmelnitzkaja*, J. Chim. appl. **14**, 486 (1941); Chem. Zbl. **1942 I**, 3181.

Dabei ist es vorteilhaft, möglichst große Kristalle zu züchten, da diese leichter, schon rein mechanisch, von dem stets sehr klein kristallisierenden Kochsalz abzutrennen sind. Dies gelingt nicht bei fein kristallisierten Reaktionsprodukten.

Tabelle 1. Ausbeuten.

|                            | Versuchsnummer      |        |         |         |       |        |         |      |
|----------------------------|---------------------|--------|---------|---------|-------|--------|---------|------|
|                            | VII/2               | VIII/4 | IX/11   | X/12    | XI/13 | XII/14 | XIII/15 |      |
|                            | Reaktionstemperatur |        |         |         |       |        |         |      |
|                            | 36° C               | 38° C  | 43° C   | 48° C   | 38° C | 40° C  | 40° C   |      |
|                            | Versuchsdauer       |        |         |         |       |        |         |      |
| 1/2 h                      | 3/4 h               | 2 h    | 2 1/2 h | 2 1/2 h | 4 h   | 4 h    |         |      |
| in Prozent                 |                     |        |         |         |       |        |         |      |
| Gew.-% der Theorie an      | K 1 Reakt.-T.       | —      | 27,4    | 3,5     | 7,6   | 11,9   | 3,9     | 7,3  |
|                            | K 2 0° C . . . .    | —      | 32,0    | 45,5    | 33,7  | 46,6   |         |      |
|                            | K 3 —20° C . . . .  | —      | 5,6     | 4,5     | 3,8   | 6,4    | 71,5    | 69,7 |
| Gesamtausbeute . . . . .   |                     | —      | 65,0    | 53,5    | 45,1  | 64,9   | 75,4    | 77,0 |
| Davon verwertbar . . . . . |                     | —      | 37,6    | 50,0    | 37,5  | 53,0   | 71,5    | 69,7 |

Zusammenfassend ergibt sich, daß bei einer Temperatur von 40° C (das heißt ~ 6° C niedriger als in der Literatur empfohlen) eine bessere Ausbeute von sogar größerer Reinheit (s. II) erhalten werden konnte.

## II. Eigenschaften.

### a) Chemische Eigenschaften (Reinheit).

Das so verbesserte Verfahren lieferte Gesamtausbeuten bis zu 77% d. Th. (gegenüber Literaturangaben zwischen 50 und 60%) und einem durchschnittlich geringeren Kochsalzgehalt, der bei Anwendung des „Dekantationsverfahrens“ zwischen 0,3 und 4,6 Ä/0 (gegenüber Literaturwerten von 1,1 bis 5,0 Ä/0) liegt.

Die Analysen wurden in Ä/0 = Äquivalprozenten (Äquivalentprozenten)<sup>4</sup> zur Darstellung gebracht, um der Reinheit sowie der Wirksamkeit der Produkte besser Rechnung zu tragen und die feuchten Kristallprodukte ohne Einwaage analytisch genau zu erfassen.

Bei der Analyse der ersten Kristallfraktion (K 1), der sogenannten Kochsalzfraktion, konnten manchmal neben Calciumthiosulfat auch noch ganz geringe Mengen Calciumsulfit und Calciumsulfat festgestellt werden.

<sup>4</sup> Vgl. hierzu: H. Ballczo, Mitt. Chem. Forschungsinst. d. Ind. Öst. 1, 67 (1947); Z. physik. Therap., Bäder- u. Klimaheilkd. 1, 40 (1948).

Tabelle 2. Reinheit der Produkte.

|   | Versuchsnummer      |         |       |       |       |         |        |         |         |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
|---|---------------------|---------|-------|-------|-------|---------|--------|---------|---------|---------|---|------|---|---------|---|------|---|---------|---|---|--|
|   | VIII/4              |         | IX/11 |       | XI/13 |         | XII/14 |         | XIII/15 |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
|   | Reaktionstemperatur |         |       |       |       |         |        |         |         |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
|   | 38° C               |         | 43° C |       | 38° C |         | 40° C  |         | 40° C   |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
|   | Kristallfraktion    |         |       |       |       |         |        |         |         |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
|   | K 2                 | K 3     | K 2   | K 3   | K 2   | K 3     | K 2    | K 3     | K 2     | K 3     |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
|   | Erhalten bei        |         |       |       |       |         |        |         |         |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
| 0° C  |                     | - 20° C |       | 0° C  |       | - 20° C |        | + 10° C |         | - 20° C |   | 8° C |   | - 25° C |   | 0° C |   | - 25° C |   |   |  |
| in $\text{\AA}/_0$                                    |                     |         |       |       |       |         |        |         |         |         |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
| CaS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . .               | 93,80               | 97,58   | 97,97 | 99,64 | 97,15 | —       | 94,58  | 96,68   | 95,86   | 97,16   |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
| Ca Cl <sub>2</sub> . . . . .                          | —                   | —       | —     | 0,06  | —     | —       | —      | —       | —       | —       | — | —    | — | —       | — | —    | — | —       | — | — |  |
| Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . | 0,59                | 0,19    | 0,12  | —     | 0,27  | —       | 0,74   | 0,35    | 0,28    | 0,32    |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |
| Na Cl . . . . .                                       | 5,62                | 2,23    | 1,90  | 0,30  | 2,57  | —       | 4,67   | 3,01    | 3,85    | 2,52    |   |      |   |         |   |      |   |         |   |   |  |

Die Summe der Wasserstoffäquivalente sowohl der Kationen als der Anionen ist gleich 100  $\text{\AA}/_0$  gesetzt.

b) *Physikalisch-chemische Eigenschaften (Haltbarkeit).*

Die Kristalle des CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O gehören dem triklinen System der pedialen Klasse an. Nach *P. Groth*<sup>5</sup> sind die zweiten und dritten

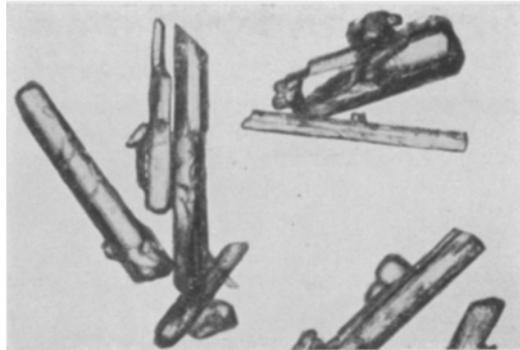


Abb. 1. Calciumthiosulfathexahydrat bei 13,5facher Vergrößerung.

Pedione sowie auch ein Pedion erster Art positiv und negativ bevorzugt ausgebildet, so daß die Kristalle, wie Abb. 1 deutlich zeigt, das Aussehen sechseitiger, nach der kristallographischen *a*-Achse langgestreckter

<sup>5</sup> *P. Groth*, Chem. Krist., Bd. II, S. 676. 1808; Elemente der phys. und chem. Krystallographie, S. 107. 1921.

Säulchen haben. Diese sind glasklar und wasserhell, stark lichtbrechend und optisch inaktiv. Die triklone Kristallgestalt ist aus der sehr gut zu beobachtenden Ausbildung des Pedions dritter Art [offenbar (110)] in Abb. 1 zu ersehen (Abschiefungsfläche der sechsseitigen Säulchen). Bei den Säulchen selbst herrschen die primären Formen vor. So findet man in der Hauptsache die Flächen: (001), (00 $\bar{1}$ ), (010), (0 $\bar{1}$ 0), (011), (0 $\bar{1}$  $\bar{1}$ ), welche die pseudo-hexagonalen Prismen vortäuschen.

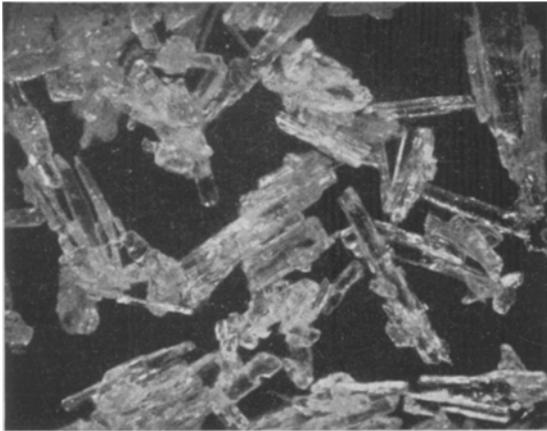


Abb. 2. Calciumthiosulfathexahydrat bei 7facher Vergrößerung im Dunkelfeld.

Daß die den Kristallen nur äußerlich anhaftenden Kriställchen auf der Verunreinigung durch NaCl beruhen, wurde polarisationsmikroskopisch bestätigt. Die abgebildeten Kristalle haben 3,8  $\text{Ä}/_0$  NaCl-Verunreinigung, wobei die anhaftenden Kochsalzkriställchen gut sichtbar sind.

Die Kristalle sind in kohlensäurefreiem Wasser vollständig löslich und zeigen erst nach dem Trockensaugen und einigen Tagen die ersten Zersetzungserscheinungen, welche an der Ausbildung einer gelblich-weißen Kruste zu erkennen sind. Dabei verschwindet die vollständige Löslichkeit. Schwefel und Calciumsulfit bleiben in der Hauptsache neben etwas Calciumsulfat im unlöslichen Rückstand. Die Zersetzung schreitet dann von außen nach innen fort. Bei einer Temperatur von 43 bis 49° C tritt spontane Zersetzung ein. Dieses Zersetzungsintervall wurde experimentell genau bestimmt (vgl. Dissertation).

Werden die Kristalle nicht getrocknet, sondern feucht bei Zimmertemperatur unterhalb 20° C aufbewahrt, so halten sie sich länger als  $\frac{1}{2}$  Jahr; bei Temperaturen unterhalb 0° C ist die Haltbarkeit noch größer. Dabei spielt das  $p_{\text{H}}$  der letzten Mutterlauge, von der nicht scharf abgesaugt werden darf, eine integrierende Rolle; das Optimum liegt

um  $p_H = 8$ . Der Grund hierzu dürfte wohl in der leichten Bildung des Thiosulfations aus Sulfid und freiem Schwefel bei diesen Bedingungen zu suchen sein (*Cherbuliez-Weibel*<sup>6</sup>). Bei der in der Arbeit von *P. Petrovici* empfohlenen Aufbewahrung von Calciumthiosulfat über Phosphor-pentoxyd oder Schwefelsäure trat dagegen Zersetzung unter Schwefelabscheidung ein.

Beim Versuche, unsere Kristalle, wie in der Literatur wiederholt angegeben, durch Umfällen mit organischen Lösungsmitteln zu reinigen, konnten wir wohl einige interessante Tatsachen feststellen, doch keine wesentliche Verbesserung erreichen. So konnte an Kristallen, welche durch Alkohol gefällt (oder auch nur mit demselben gewaschen) wurden, nach dem Trocknen über konz.  $H_2SO_4$  stets der lauchartige Geruch von Äthylmerkaptan wahrgenommen werden. Der Bindungsfestigkeit des H-Atoms in der hier gebildeten freien Thioschwefelsäure entsprechend, wird Äthylthioschwefelsäure gebildet, welche dann leicht in Äthylmerkaptan umgesetzt wird.

Bei der Untersuchung der Haltbarkeit der *Lösungen* zeigte sich in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>7</sup> auch bei unserem Calciumsalz eine starke Abhängigkeit der Zersetzung von den Schwermetallsalzverunreinigungen.

Zum Vergleich analysierten wir das Handelsprodukt T. C. 6 (*Schering-Kahlbaum*, s. Tabelle 3).

Unsere Lösung enthielt 10%  $CaS_2O_3$ , berechnet als *wasserfreie* Substanz. Das Handelsprodukt enthielt jedoch 10%, berechnet auf wasserhältige Substanz; die Ampulle enthielt so nur 0,16 g (statt bei uns 0,27 g) Calciumion. Weiters belegen die Analysen der Ampulleninhalte deutlich den Unterschied der Reinheit. Unsere Lösungen hatten einen kleineren Äquivalentprozentgehalt an Verunreinigungen und an Calciumsulfid.

Zur Stabilisierung unserer Lösungen verwendeten wir stets die Kalkalkalisierung, welche durch ihre Aufnahmefähigkeit für die Zersetzungsprodukte  $CO_2$ ,  $SO_2$  auch tatsächlich eine gute Haltbarkeit garantierte. Die in Ampullen sauber abgefüllte Lösung (17%ig an  $CaS_2O_3 \cdot 6 aq$ ) ließ sich ohne Zersetzung bis über  $100^\circ C$  erhitzen (Sterilisation).

### III. Zersetzung.

Um die Zersetzungprodukte des Calciumthiosulfats genau erfassen zu können, überließen wir eine Reihe von reinen Kristallprodukten im geschlossenen Gefäß der natürlichen Zersetzung unter den verschiedensten Bedingungen. Dabei konnten wir beobachten, daß unabhängig von der

<sup>6</sup> *E. Cherbuliez* und *R. Weibel*, *Helv. chim. Acta* **19**, 796 (1936).

<sup>7</sup> *A. Titoff*, *Z. physik. Chem.* **45**, 641 (1903). — *Schwab*, *Handbuch der Katalyse*. Wien: Springer-Verlag, 1940.

Tabelle 3. Analysen.

A. *Schering-Kahlbaum* „Tecosal“ intravenosa 10 ccm (Ampullennummer: 944 Nr. 025 — Serienbezeichnung). Es wurden die Inhalte dreier Ampullen verschiedener Herstellungsserien untersucht; die  $p_H$ -Werte schwankten zwischen 6,0 und 6,5. Alter der Füllungen unbekannt.

| Schering, 10%ige Lösung     | I               | II     | III   | Mittelwert |
|-----------------------------|-----------------|--------|-------|------------|
|                             | in $\bar{A}/_0$ |        |       |            |
| Calciumthiosulfat . . . . . | 82,80           | 89,62  | 86,17 | 86,20      |
| Calciumsulfat . . . . .     | 12,50           | 5,52   | 8,43  | 8,81       |
| Calciumsulfat . . . . .     | 0,70            | 0,22   | 0,22  | 0,38       |
| Calciumchlorid . . . . .    | 0,30            | 0,45   | 2,25  | 1,00       |
| Natriumchlorid . . . . .    | 3,70            | 4,19   | 2,92  | 3,60       |
| Summe . . . . .             | 100,00          | 100,00 | 99,99 | 99,99      |

B. Eigenes Präparat: 17%ige Lösung.

| Herstellungsdatum: 31. 5. 1947 | 3. 6. 1947 | 1. 9. 1947 | 28. 2. 1948   | 30. 4. 1948   |
|--------------------------------|------------|------------|---------------|---|
|                                | $p_H$ 8,0  | $p_H$ 8,0  | $p_H$ 7,0—7,5 |   |
| in $\bar{A}/_0$                |            |            |               |   |
| Calciumthiosulfat . . . . .    | 97,90      | 97,90      | 94,69         | Präparat hatte sich bei unverändertem $p_H$ -Wert seit 28. 2. vollkommen klar erhalten. |
| Calciumsulfat . . . . .        | 0,00       | 0,00       | 3,07          |   |
| Calciumsulfat . . . . .        | 0,00       | 0,00       | 0,28          |   |
| Natriumthiosulfat . . . . .    | 0,20       | 0,19       | 0,00          |   |
| Kochsalz . . . . .             | 1,90       | 1,93       | 1,95          |   |
| Summe . . . . .                | 100,00     | 100,02     | 99,99         |   |

Zeitdauer stets eine gewisse Menge von Calciumthiosulfat unzersetzt blieb und das  $p_H$  von etwa 8,0 auf etwa 6,5 abgesunken war. Eine weitere Zersetzung des vorhandenen Calciumthiosulfats konnte nach gegebener Zeit und gleichbleibender Temperatur nicht mehr gefunden werden.

Nachdem wir in Versuch I und II die Bildung von Schwefelwasserstoff qualitativ durch Schwärzung eines in den Reaktionsraum eingelegten Bleiazetatpapiers nachgewiesen hatten, versuchten wir, diesen in den darauffolgenden Versuchen dadurch quantitativ zu bestimmen, daß wir den Reaktionsraum mit Stickstoff ausspülten und das Gas genau analysierten.

Dabei konnte wohl eine sehr geringe Menge von etwa 0,007%  $H_2S$ , sonst aber, bis auf ganz geringe Spuren von  $SO_2$ , kein anderes Gas — wie etwa  $O_2$  — gefunden werden.

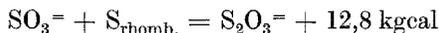
Endlich versuchten wir sämtliche Sekundärreaktionen, die durch Anwesenheit von Sauerstoff bei der Aufarbeitung der Zersetzungsprodukte zu befürchten waren, dadurch auszuschalten, daß wir sowohl die Aus-

laugung als auch die Filtration nach den Methoden der Mikrochemie (Filterstäbchen)<sup>8</sup> im Stickstoffstrom ausführten. Auf diese Weise konnten wir tatsächlich den Sulfatgehalt des Zersetzungsproduktes auf einen verschwindend kleinen Wert zurückdrängen. Offenbar war die Oxydation durch die unvermeidlich notwendigen Operationen bei der Analyse des Zersetzungsproduktes doch nicht völlig ausgeschlossen worden.

### Theoretische Folgerungen.

Aus den vorstehenden Versuchen geht eindeutig hervor, daß bei der alkalischen Zersetzung Calciumsulfid und Schwefel, durch Oxydation des ersteren auch Sulfat entstehen, welches letzteres jedoch, wie wir beweisen konnten, durch Arbeiten unter Sauerstoffausschluß, in Stickstoffatmosphäre, fast völlig zurückgedrängt werden kann. Polythionsäuren konnten in keinem Falle gefunden werden. Die Gasanalyse zeigte geringe Mengen an Schwefelwasserstoff, geringe Spuren an Schwefeldioxyd, jedoch keine Sauerstoffbildung. Auffallend ist, daß der Calciumthiosulfatgehalt des Zersetzungsproduktes bei Verwendung derselben Zersetzungstemperatur von 40° C immer um 12 Ä/0 liegt. Diese Feststellung läßt die Vermutung aufkommen, daß es sich bei der Zersetzung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Tatsächlich hat auch *Bichowsky*<sup>9</sup> anlässlich der Bestimmung der freien Energie des Thiosulfations bewiesen, daß Sulfid und Schwefel einerseits mit Thiosulfat andererseits in konz. wäßrigen Lösungen bei Temperaturen oberhalb 80° C im Gleichgewicht stehen.

Um unsere Werte mit denen von *Bichowsky*,<sup>9</sup> welche bei Temperaturen oberhalb 79° C (352° K) erhalten worden waren, zu vergleichen, trugen wir  $-\log K$  ( $K =$  Bildungskonstante von  $S_2O_3^{=}$ ) gegen  $1/T$  auf und erhielten eine Gerade, aus der sich folgender Mittelwert der exothermen Bildungsenthalpie zwischen 15° und 150° C ergibt:



(gegenüber 42,9 kcal für die Bildung von  $SO_4^{=}$  aus  $SO_3^{=}$  und O). Durch rechnerische und graphische Extrapolation erweiterten wir die Kurve auch auf niedrigere Temperaturwerte. Unsere Versuchsergebnisse stehen mit diesem Diagramm in sehr guter Übereinstimmung.

In die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{(S_2O_3)^{=}}{(SO_3)^{=} \cdot (S)}$$

kann man — unter Annahme gleicher Aktivitätskoeffizienten und Weglassen der Konzentration des Schwefels, der als praktisch unlöslich (feste

<sup>8</sup> *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikroanalyse. Wien: Springer-Verlag. 1940.

<sup>9</sup> *F. Russell-Bichowsky*, J. Amer. chem. Soc. **45**, 2225 (1923).

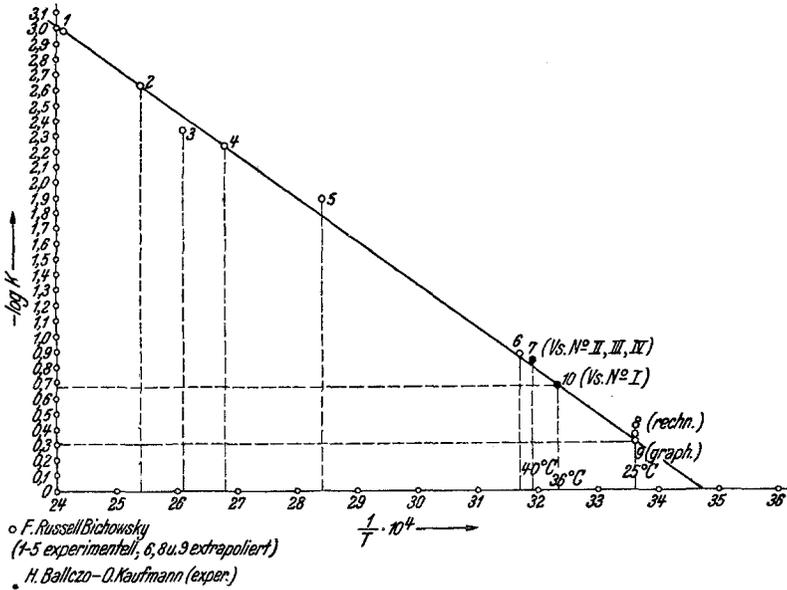


Abb. 3. Gleichgewicht: CaS<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaSO<sub>3</sub>, S.

Phase) nicht in das Gleichgewicht eingeht — auch die Äquivalentprocente einführen und erhält demnach für  $K$ :

$$K = \frac{\bar{A}/_0 \text{S}_2\text{O}_3^=}{\bar{A}/_0 \text{SO}_3^=}$$

Tabelle 5. Meßpunkte zur Gleichgewichtskurve.

| Punkt  | $t^\circ \text{C}$ | $T^\circ \text{K}$ | $(1/T) \cdot 10^4$ | $-\log K$ | Versuchsnummer | $\bar{A}/_0 \text{S}_2\text{O}_3^=$<br>Gleichgew. |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|-----------|----------------|---|
| a) Meßpunkte von F. Russell-Bichowsky:                         |                    |                    |                    |           |                |   |
| 1  | 141                | 414                | 24,1               | 2,97      | —              | 0,11  |
| 2  | 120                | 393                | 25,4               | 2,63      | —              | —   |
| 3  | 110                | 383                | 26,1               | 2,33      | —              | —   |
| 4  | 100                | 373                | 26,8               | 2,22      | —              | 0,60  |
| 5  | 79                 | 352                | 28,4               | 1,88      | —              | —   |
| b) Extrapolation auf Normaltemperatur von 25° C und auf 43° C: |                    |                    |                    |           |                |   |
| 1. (rechn.) 8  | 25                 | 298                | 33,6               | 0,36      | —              | } M. W.: 31,8                                     |
| 2. (graph.) 9  | 25                 | 298                | 33,6               | 0,30      | —              |   |
| 3. (rechn.) 6  | 43                 | 316                | 31,6               | 0,90      | —              |   |
| c) Eigene Versuche, ausgeführt bei 40 bzw. 36° C:              |                    |                    |                    |           |                |   |
| 7  | 40                 | 313                | 31,9               | 0,84      | 3              | 12,5  |
| 7  | 40                 | 313                | 31,9               | 0,84      | 4              | 12,1  |
| 7  | 40                 | 313                | 31,9               | 0,85      | 2              | 12,7  |
| 10   | 36                 | 309                | 32,3               | 0,68      | 1              | 16,6  |



Auf diese Weise ergeben sich aus der Kurve  $K$ -Werte für unsere Zersetzungstemperaturen, welche unseren gefundenen Äquivalentprozentverhältnissen  $S_2O_3^{=} : SO_3^{=}$  voll entsprechen.

### Analytischer Teil.

Um die Reinheit und Brauchbarkeit unserer Produkte zu überprüfen, waren Analysen von sowohl Calcium-, Natrium-, als auch Thiosulfat-, Sulfit- und Chlorion erforderlich.

*Calciumion* konnte durch Fällung als Oxalat, Verglühen zum Oxyd und Überführen desselben in das Sulfat durch Eindampfen mit Schwefelsäure sehr genau gewichtsanalytisch bestimmt werden.

*Natriumion*. Die Bestimmung des Natriumions erfolgte durch Zinkuranylacetat als  $NaZn(UO_2)_2(CH_3COO)_6 \cdot 6 H_2O$  nach der Vorschrift aus den *Treadwell*-Tabellen zur Quantitativen Analyse, S. 71 (Wien: Franz Deuticke, 1947). In einigen Fällen wurde das Natrium auch aus der Millivalsumme der Kationen als Differenz berechnet.

*Chlorion*. Durch Fällung mit Silbernitrat in schwach salpetersaurer Lösung fielen das Chlorion als Silberchlorid und das Thiosulfation als Silberthiosulfat aus, welches letzteres aber sogleich in Silbersulfid überging. Nach dem Aufkochen wurde filtriert und mit Ammoniak extrahiert. Während Silbersulfid ungelöst zurückblieb, wurde Silberchlorid quantitativ komplex gelöst. Das Silberchlorid konnte nach Verdampfen des Ammoniaküberschusses durch Zusatz von wenig Salpetersäure wieder quantitativ ausgefällt und gewichtsanalytisch als  $AgCl$  bestimmt werden.

*Thiosulfation*. Die Trennung vom Sulfition erfolgte maßanalytisch, wobei dieses durch Zugabe von Formaldehyd abgebunden wurde. Das Thiosulfation wurde jodometrisch bestimmt.

*Sulfation* wurde durch Bestimmung des Gesamtjodverbrauches als Differenz bestimmt.

*Polythionsäuren*. Zur Trennung der etwa vorhandenen Polythionsäuren, Sulfit-, Sulfat- und Dithionitionen benützten wir die ausgezeichneten Methoden von *R. Wollak*,<sup>10</sup> sowie von *Sander* und *Feld*,<sup>11</sup> nach welchen wir eindeutig nicht die geringste Spur von Polythionaten und Dithionit finden konnten.

*Sulfation*. Bei allen vorhin genannten Arbeitsgängen konnte  $SO_4^{=}$  weder erfaßt noch als störend beobachtet werden. Um es zu bestimmen, wurde mittels einer  $n/10$ -Jodlösung alles  $S_2O_3^{=}$  der Probe in Tetrathionat und alles  $SO_3^{=}$  in  $SO_4^{=}$  übergeführt; diese schwach angesäuerte Lösung wurde, um eine Zersetzung des Tetrathionates unter Sulfatbildung auszuschließen (vgl. auch *Cherbuliez-Weibel*<sup>8</sup>), in der Kälte (etwa  $30^\circ C$ ) unter guter Rührung mit Bariumchloridlösung gefällt. Zur vollständigen Fällung mußte die Probe längere Zeit als sonst stehen gelassen werden.

Der Sulfatwert ergibt sich als Differenz.

Die Sulfatbestimmung im wasserunlöslichen Anteil des Zersetzungsproduktes, der in  $HCl$  unter Aufkochen gelöst wurde, konnte nach Abfiltrieren des auch hier unlöslich gebliebenen Schwefels normal durchgeführt werden.

<sup>10</sup> *R. Wollak*, Z. analyt. Chem. **80**, 1 (1930).

<sup>11</sup> *A. Sander*, Köth. Chem.-Ztg. **43**, 173 (1919). — *A. Sander* und *W. Feld*, Abegg-Auerbach Bd. IV/1/L, S. 565 ff 1927.

## Arbeitsvorschrift für Darstellung und Aufbewahrung von $\text{CaS}_2\text{O}_3$ .

1. Analysenreines Calciumchloridhexahydrat wird zu einer dreiviertel gesättigten Lösung in reinstem redest. Wasser gelöst, sodann mit reinstem CaO auf ein  $\text{p}_\text{H}$  von etwa 8 bis 9 gebracht und auf  $40^\circ\text{C}$  (Thermostat) erwärmt.

2. Zur guten Durchmischung sowie zur Abhaltung des Kohlendioxyds und des Luftsauerstoffes wird ein kräftiger Stickstoffstrom durchgeleitet.

3. Analysenreines Natriumthiosulfatpentahydrat, welches vorher vorsichtig bei  $48^\circ\text{C}$  geschmolzen und ebenfalls mit reinstem CaO auf ein  $\text{p}_\text{H}$  von etwa 8 bis 9 gebracht wurde, wird langsam zugesetzt.

4. Nach 4 Stunden wird durch eine auf  $40^\circ\text{C}$  vorgewärmte Nutsche durch dreifaches Blaubandfilter vom ausgeschiedenen Kochsalz befreit (eventuell Wiederholung!).

5. Stufenweise auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und dekantierend mit eiskalter ( $0^\circ\text{C}$ ) Mutterlauge gewaschen (Dekantationsverfahren!).

6. Ausfrieren des Restes an Calciumthiosulfathexahydrat bei  $-20^\circ\text{C}$ .

7. Aufbewahrung: feucht und kühl im Dunkeln!

### Zusammenfassung.

Es wird eine verbesserte Darstellungsmethode des Calciumthiosulfathexahydrats beschrieben.

Durch Verlegung der Reaktion in den schwach alkalischen Bereich und Einhaltung genau ausgearbeiteter Reaktionsbedingungen gelang es ohne Umkristallisieren, reinere und stabilere Produkte in höherer Ausbeute als bisher zu erhalten.

Der Zersetzungsmechanismus des Calciumthiosulfats wird als Umkehrung der Bildung desselben aus Sulfit und Schwefel in schwach alkalischer Lösung dargestellt.

Der Beweis des Gleichgewichtes wurde mit Hilfe der thermodynamischen Daten aus der Literatur und den eigenen genauen Analysen geliefert.

Eine genaue Arbeitsvorschrift wird gegeben.