4462

PAPERS

DELIVERED AT THE CONFERENCE OF UKRAINIAN SCHOLARS
OF THE
SECTION OF CHEMISTRY, BIOLOGY AND MEDICINE OF THE
SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
AND OF THE
DIVISION OF BIOLOGY AND MEDICINE OF THE
UKRAINIAN ACADEMY OF ARTS AND SCIENCES

Комплекси залізонітрозильсульфідів з алькалічними металями перший раз синтезував Руссон у 1858 р. і через те ці сполуки відомі як солі Руссона. Їхні кристали мають блискучу, темночорну краску й розчиняються у воді, етері й ацетоні. Ці солі досліджували різні дослідники в 1860-1882 рр., але в цих працях виявлено великі недотягнення, що відносяться головно до неправильної дефініції емпіричних формулювань. Окрім того, ці клясичні праці не даються дублікувати, включно з працею Руссона. Дотепер солі Руссона формулюються як $[Fe_4(NO)_7S_3]\ M^+$, тобто хибною формулою, яку запропонував Павел 1882 року.

У 1925-1935 роках Манхот і його школа студіювали структуру чорної соли Руссона, беручи за основу емпіричну формулу Павела; і ці автори увели дальші недоліки, постулюючи, що NO в тих сполуках немає ніякого заряду та що залізо виступає в моновалетному стані.

У 1972-1975 роках доведено, що сіль Руссона має сильну бактеріовбивчу властивість, включно з Clostridium botulinum, і таким чином студії над тими сполуками відновлено.

У цій праці подано новий спосіб синтези чорних солей Руссона, який можна легко дублікувати та який дає продукт доброї стабільности. Аналізи й означення молекулярної ваги вказують, що правильна емпірична формула тих солей є $[Fe_3(NO)_5S_2]^-M^+ \cdot H_2O$ (438.77, M = K). Також протилежно до концепцій Манхота і його школи не знайдено моновалетного заліза, лише дво-й тривалентне, у відношенні 2 : 1 Спектральні студії, головно інфрачервоні, вказують, що азот оксид не є

невтральною групою, і тут він пов'язаний як позитивно заряджений нітрозил.

У цій праці встановлено, що чорні солі Руссона мають дімерний характер, кристалізують у моноклічінній формі й їхня стабільність залежить від кислотности реакційної суміші та від їхньої чистоти. Найкраща стабільність осягається тоді, коли ті солі приготовляються й перекристалізовуються з невтральних водних розчинів, при pH = 7 - 7.5. Солі натрія та калія є легко розчинені, а солі цезія, рубідія та кальція є майже нерозчинні у воді та згаданих органічних розчинниках.

Під дією світла та в кислих середовищах нижче pH 5.5, чорні солі Руссона розкладаються до NO_2, FeS та Fe_2S_3. У сильно алькалічному середовищі, вище pH= 14, чорні солі розпадаються до мономерного стану, даючи т. зв. червоні солі Руссона, $Fe(NO)_2$ SM. При нагрітті чорних солей до 160°C вони вибухають. Червоні солі мають тільки половину бактеріовбивчих властивостей, у порівнянні з чорними солями.

CONSTITUTION AND STABILITY OF THE SALTS OF IRONNITROSYL SULFIDES

by Michael Dymicky

SUMMARY

Complexes of ironnitrosylsulfides with alkali metals, known as Roussin salts, have recently been reported to be highly inhibitory to growth of a number of bacterial species, including *Clostridium botulinum*. Such complexes were first prepared by Roussinin 1858 and were later investigated by other scientists. Their research, however, yielded poorly defined concepts of the composition, stability and structure of these compounds.

This study reports a new easily reproducible synthesis of this class of compounds. From the elemental analyses and determination of molecular weight, a new empirical formula was established, $[Fe_3(NO)_5S_2]^-M^+ \cdot H_2O$ (438.77, M=K), as opposed to the formula postulated by Pavel, $[Fe_4(NO)_7S_3]^-M^+$. Also, contrary to classical concepts, no evidence could be found for the presence of univalent iron. I.R., polarographic and other spectral studies indicate that these complexes contain only Fe(II) and Fe(III) irons, in a ratio of about 2:1 respectively. The nitrosyl groups coordinated as positive, but not as neutral species. Stability of these complexes depends on the type of complexed metal, the pH of preparation and the purity of the products. The best stability is achieved when the compounds are prepared in a neutral medium, at pH 7-7.5.