4551

SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY
НАУКОВЕ ТОВАРИСТВО ІМ. ШЕВЧЕНКА
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE ŠEVČENKO
SCHEWTSCHENKO GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN

PROCEEDINGS

Хемічно-Біологічно-Медична Секція
Section of Chemistry, Biology and Medicine
Section de chimie, de biologie et de medicine
Chemisch-naturwissenschaftlich-medizinische Sektion

Vol. VIII

(Continuation of the "Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlich-ärztlichen Sektion")

СИНТЕЗА, СТРУКТУРА Й БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ АЛЬКАЛІЧНИХ СОЛЕЙ ЗАЛІЗОНІТРОЗИЛЬСУЛЬФІДІВ (Т. ЗВ. СОЛІ РОУССОНА).

Михайло Диміцький

Доповідь на спільній науковій конференції Хемічно-Біологічно-Медичної секції НТШ і Відділу Біологічних і Медичних наук УВАН, що відбулася 28 лютого 1976 року.

Eastern Regional Research Center, Agricultural Research, Science and Education Administration, US Department of Agriculture, Philadelphia, Pennsylvania 19118

У 1858 р. Роуссон (1) реагував вітріоль з окисами азоту й сіркою, й йому вдалося добути сполуку $Fe_3S_5(NO)_4H_2$. Тому, що його вислідів не вдавалося повторити, у 1863 р. над тією синтезою почав працювати Порчинський (2), а відтак Розенберг (3), Демель (4), Павель (5, 6), Гофман та інші (7). Кожний з тих авторів випрацював власну методу ситезування алькалічних солей залізо-нітрозиль сульфідів, однак, як подано нижче у таблиці, кожний із них запропонував іншу емпіричну структуру.

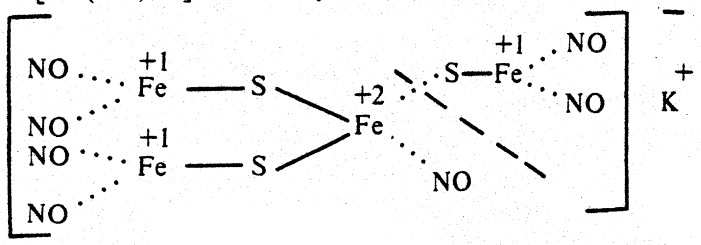
Таблиця

Автор	Рік	Постульована формула
Роуссон	1858	$Fe_3S_5(NO)_4H_2$
Порчинський	1863	$Fe_3S_3(NO)_4 2H_2O$
Розенберг	1879	$Fe_4S_5(NO)_{10} 4H_20$
Демель	1879	$Fe_2S_2(NO_2)_2(NH_2)_2$
Павель	1879	$Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 2H_20$
Павель	1882	$Fe_4(NO)_7S_3KH_2O$

Властиво, всі наведені праці не даються легко дуплікуватись, вийнятком останньої праці Павела (6), яку також важко повторювати; все таки ту працю прийнято до загального ужитку, з емпіричною структурою з 1882 р. Звучить трохи іронічно, але всі сполуки, подані у таблиці, носять назву солей Роуссона.

У роках 1924-1929 Манхот й інші (8-12) провадили досліди над структурою соли Павела (6), внаслідок чого запропонувано таку формулу:

$[Fe_4(NO)_7S_3]$ K - Сполука Павела /1882/.



Структурна формула Манхота

Та формула й емпірична формула Павела (6) є у загальному ужитку і нині. Концепція цієї формули базується на засаді, що центральний атом заліза є двовалентний, всі інші атоми заліза — одновалентні, а окис азоту є цілковито невтральний, тобто не має ніякого заряду. Формулу й засаду Манхота й інших (8-12) заперечують праці Камбі (13) й Райлі (14); її підтримують праці Треадвела (15) й МкДональда й інших (16), які провели амперометричні титрування та поміри електронно-парамагнітної резонанції (ЕПР), хоча треба згадати, що ті праці провадились тільки з розчинами. Основну підтримку формули Манхота дали праці Йогансома й Ліпскомба (17), які вивчали солі цезія, уживаючи рентґенівської спектроскопії.

ФІЗИКО-ХЕМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СОЛЕЙ "РОУССОНА"

Солі Роуссона, типу Павела, $[Fe_4(NO)_7S_3]M$, $M = Li^+$, Na^+, K^+, NH_4^+, Rb^+, Cs^+, є неорганічного походження, але добре розчинені у етері, ацетоні, алькоголі, воді й у лужних розчинах. У кислому середовищі, нище pH 4, виділюється вільна кислота, $[Fe_4(NO)_7S_3]H$, яка є майже нерозчинна в усіх вище згаданих розчинниках, за виключенням лужних розчинів, які переводять кислоту у відповідну сіль. При нагріванні, у сильно лужних розчинах, вище pH 12, чорні солі Роуссона розпадаються до мономерної соли, коричневої (брунатної) барви.

$$[Fe_4(NO)_7S_3]K \xrightarrow[pH>12]{KOH} 3Fe(No)_2SK$$

чорна сіль → коричнева сіль

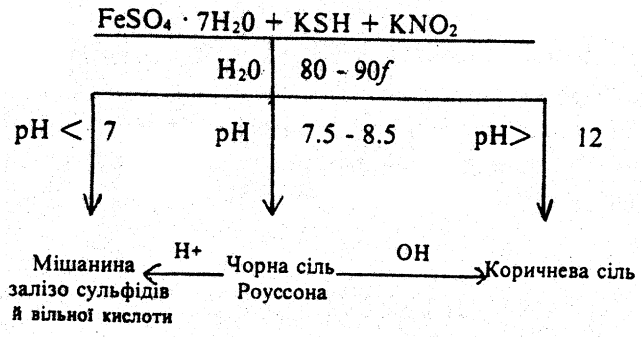
Солі літію й натрію мають дуже малу стабільність та дуже легку розчинність. Вони майже невідомі. Дещо кращу стабільність мають солі калію, ще кращу стабільність мають солі амонію, рубідію й цезію, але як переходити від калію до цезію, то ті солі стають чимраз тяжкие розчинними. Солі цезію майже ні в чому не розчиняються, за вийнятком лужних розчинів.

Вільна кислота та всі солі Роуссона дуже легко розкладаються кислотами і

денним світлом, виділюючи брунатний газ — азот двооксид. Сіль калію має деяку стабільність, але у дуже чистому, висушеному стані.

Добре розчинені солі виявляють сильну активність проти різних бактерій, а головно проти *Хльострідіюм ботулінум.* Вони в 600 разів активнійші від натрію, чи калію нітріту. Були навіть пляни, щоб ті сполуки вживати до консервування поживи, головно до консервів, й у зв'язку з тим автор цієї статті вивчав солі калію й амонію. Йому також не вдалося одержати стабільної соли літію й натрію. Сіль калію й амонію є досить стабільна, але вони мусять бути осаджені з невтрального, чи слабо лужного середовища, та перекристалізовані з дистильованої води, а також добре просушені. Їх треба зберігати у брунатних посудинах-пляшках у атмосфері азоту. При таких умовинах вони можуть зберігатися, при кімнатній температурі, навіть впродовж декількох місяців.

Обидві солі приготовано за такою схемою:



Студії автора цієї статті вказують, що сіль калію й амонію не має емпіричної формули, постульованої Павелом (6). Елементарна аналіза та означення молекулярної ваги вказують, що сіль калію й амонію має тільки три атоми заліза, п'ять молекул азот-оксиду, та тільки дві молекули сірки, як подано нижче:

$[Fe_3(NO)_5S_2]K$

	Вичисл.	Знайдемо
%Fe	39.81	39.68
N	16.33	16.39
S	15.40	15.42
K	9.29	9.15
Мол. вага	420.77	420.00*
		423.00**

* Молекулярна вага означена при допомозі масс спекторів.

** Молекулярна вага означена при допомозі газової осмометрії.

Треба зауважити, що попередні автори не означували молекулярної ваги.

Тому, що встановлено різниці емпіричної формули, стало цікавим провірити валентність заліза та молекул азот-оксиду. У зв'язку з тим проведено студії

оксидометричні (18, 19), спектральні (20, 21), полярографічні, поміри електронно парамагнітної резонанції та Моессбауерівських спектрів. У ніякому випадку не виявлено моновалентного заліза, й заходить можливість, що солі автора не є індентичними із солями Павела (6) чи солями розчинів, з якими мали до діла Треадвел (15) та МкДоналд (16).

ЧАСТИНА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА
СИНТЕЗА СОЛИ, КАЛІЮМ ПЕНТАНІТРОЗИЛЬ ДІСУЛЬФОТРІФЕРАТУ (ЧОРНА СІЛЬ)

Приблизно 0.5 моля (43 гр.) калію нітріту й 0.5 моля (36.10 гр.) калій-гідросульфіду розчинено у 0.7 л. дистильованої води, підігріто до кипіння, охолоджено до кімнатної температури й перефільтровано. До чистого розчину додано, малими порціями, 0.5 моля (140 гр.) вітріолі, $FeSO_4.7H_2O$, розчиненої у одному літрі дистильованої води. Додавання розчину вітріолі супроводилось постійним механічним переміщуванням; одночасно стежено за тим, щоб кислотність реакції не обнизилась нижче pH 5. Додача 800 мл. розчину вітріолі знижує pH з 12.5 до 5.7. Дальше додавання розчину вітріолі супроводиться з перемінним додаванням 20%-го розчину КОН. Відтак реакційну суміш нагрівано впродовж 30 хвилин, при 85°Ц, гарячу перефільтровано, додано 20%-го розчину КОН, до pH 8.5, й залишено у холодильнику на 15-24 год., при 5-10 °Ц. Випавші чорні блискучі кристали відфільтровано, просушено через декілька годин, при 56°Ц/0.1 мм Hg, при чому одержано 15.5 гр. блискучого чорного кристалічного продукту, який перекристалізовано з дистильованої води, 10 мл./гр., при pH 7.2, після чого одержано 8.9 гр. чистого продукту (12.14% видайности), який просушувано кілька годин, при 56°Ц/0.1 мм. Hg, й аналізовано. Знайдено: Fe, 39.56; Fe (III), 16.92; Fe (II), 22.2; N, 16.39; S, 15.42; молекулярна вага, газова осмометрія, 423; молекулярна вага, масс спектру, 420; попіл, 68.25. Обчислено для $[Fe_3(NO)_5S_2]K$: Fe, 39.81; N, 16.63; S, 15,23; молекулярна вага; 420.77.

Продукт був легко розчинний у етері, ацетоні, алькоголю й у воді, сильно активний проти Хльострідіюм ботулінум, приблизно в 600 разів активніший від нітріту натрію, чи калію, та був так як ідентичним з описаною сіллю Павела (6).

АММОНІЮМ ПЕНТАНІТРОЗИЛЬ ДІСУЛЬФОТРІФЕРАТ $[Fe_3(NO)_5S_2]NH_4$.

Приблизно 0.25 моля (17.25 гр.) натрію нітріту розчинено у одному літрі дистильованої води, додано 0.25 моля амонію сульфіду (71 мл. 24.3%-го розчину), 30 мл. 29.9%-го розчину амоній гідроксиду, й реакційну суміш нагрі-

вано впродовж 15 хв. при 60-70 °Ц. По охолодженні до кімнатної температури додано малими порціями 0.175 моля (48.65 гр.) вітріолі, розчиненої у 500 мл. дистильованої води. Додача розчину вітріолі відбувалась у такий самий спосіб, як описано вище, при синтезі соли калію. Після додачі розчину вітріолі додано розчину концентрованого амоцію, до pH 9.0, тоді нагріто до кипіння, гарячу суміш перефільтровано й залишено у холодільнику на 48 год., при 5-10 °Ц. Випавші дрібні чорні кристали відфільтровано, просушено при 56°Ц/0.1 мм Hg, після чого одержано 7.05 гр. дрібної чорної соли, аморфного вигляду. Її перекристалізовано з горячої, дистильованої води (75 мл. на гр.), після чого одержано 5.5 гр. чорного, дрібно-кристалічного продукту, 23.20% видайности. Знайдено: Fe 41.90; Fe(III), 20,80, Fe(II), 21.10; N, 20.78; S, 16.36, попіл, 59.71 Вичислено для $Fe_3(NO)_5S_2$ NH_4: Fe, 41.92; N, 21.01; S, 16.04.

Сіль амонію важкорозчинна, тому пропущено означення молекулярної ваги. Має таку саму активність як сіль калію, приблизно в 600 разів активнійша від нітріту натрію чи калію.

ОЗНАЧЕННЯ ВАЛЕНТНОСТИ ЗАЛІЗА

1. Метода оксидометрична

Приблизно 0.1 гр. чорної соли калію й 5 мл. конц. хльоридної кислоти нагрівано на водній бані, у плятиновому тиглі, до повного розкладу. Надвижку кислоти випарувано, й оставший сухий, жовтий осад розчинено у 100 мл. 0.1 N. хльоридної кислоти, перефільтровано; цей розчин і уживано для кількісного означування заліза, при допомозі атомової абсорпції. Кількість двовалентного заліза оприділено методою Віллярда й інших (18), а кількість тривалентного заліза оприділено методами Санделя (19), Франка і Оствальда (20). Цей розчин уживано також для студій полярографічних.

II. Метода полярографічна

Полярографічні поміри проведено на електрохемічному аналізаторі, модель 171, Princeton Applied Research Corp., з три-електродною целею, з плятиновою, кальомельною та крапельною ртутною електродами. Пробки були аналізовані при формуванні однієї краплі на секунду, при диференційнім потенціялі 50 мв. Аналізи провадились у трьох розчинах: у 0.25 M натріюм оксалаті, pH 5, у 1M KCN, й у 1 M KOH, який вміщував 8% метилевого алькоголю. Ті розчини надавалися до зворотного формування полярографічних хвиль, для двовалентного й тривалентного заліза.

III. Метода спектральна

Тут застосовано інфра-червоних спектрів, які помірювались на спектрофотометрі Бекмана, модель IR-8. Пробки аналізовано у твердому стані, уживаючи дисків калія броміду.

IV. Поміри електронно парамагнітної резонанції (ЕПР).

Пробки аналізовано у твердому стані й у розчинах води, ізо-пропанолю і циклгексанону, при 25 й – 160⁰ Ц., уживаючи спектрофотометр "Варіян X-Банд", з 12-інчовими електромагнетами, з модуляцією поля 100 кільоциклів/сек.

V. Поміри спектрів Моессбауера

Спектри Моессбауера помірювано при температурі плинного He, при напрузі поля 60 кільоґаусів.

ВИСЛІД ПОМІРІВ Й ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Синтезовані сполуки калію й амонію залізонітрозильсульфідів дуже подібні, або ідентичні з солями, які синтезував Павель (6). Ті солі мають ту саму розчинність й вигляд, мають подібну стабільність, й активність проти *Хльострідіюм ботулінум,* та кристалізують з водних розчинів у формі моногідратів, які легко гублять воду при нагрітті до 100-110 ⁰Ц/0.1 мм Hg.

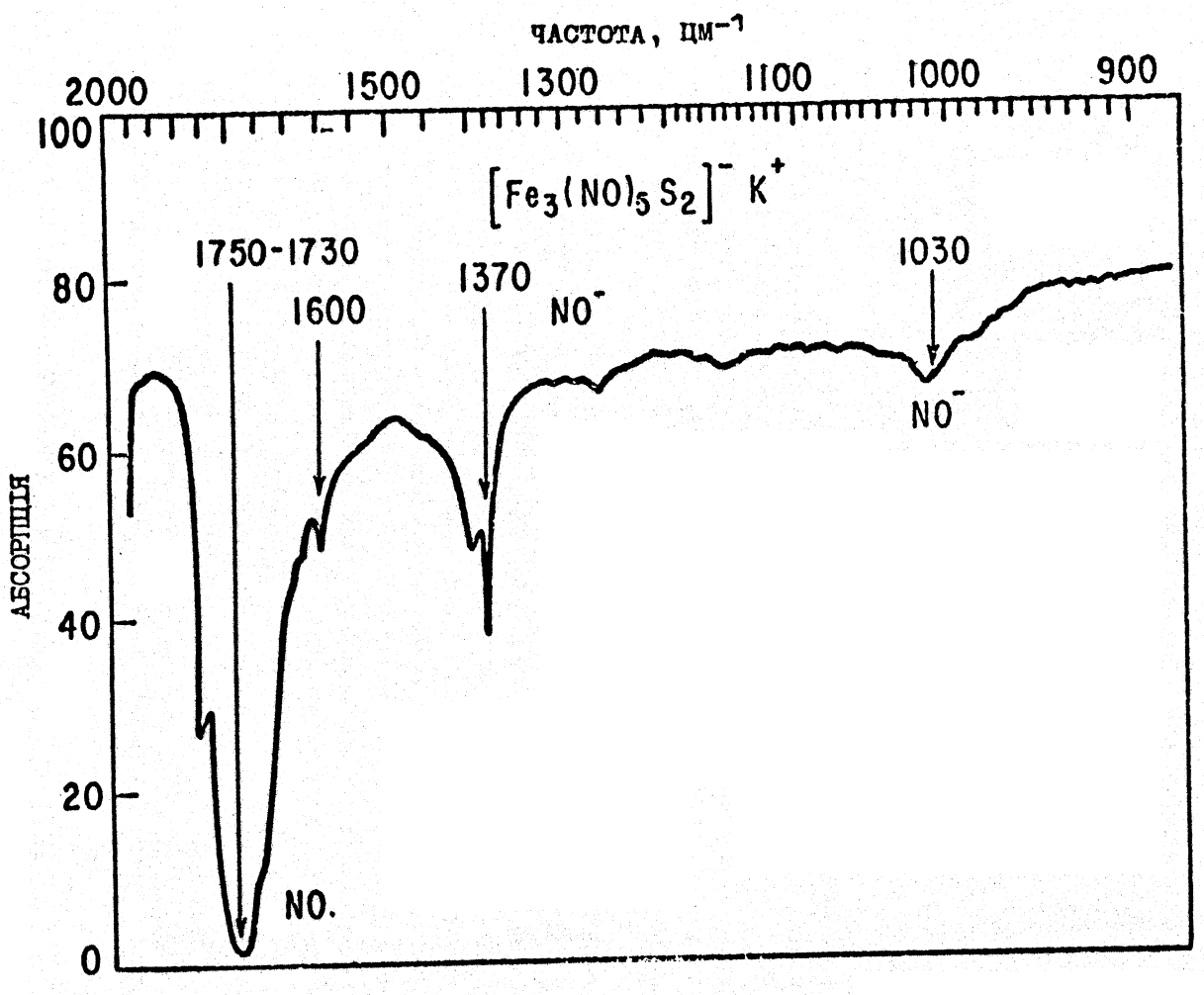
Синтезовані солі калію й амонію мають такий самий склад, таку саму активність та приблизно таке саме відсоткове відношення двовалентного й тровалентного заліза. При зберіганні, обидві солі підлягають повільній аутооксидації, при чому двовалентне залізо переходить у тривалентне, що пов'язане з виділенням вільного азот оксиду, який спонтанно лучиться з киснем повітря, творячи брунатний газ (NO_2). Обидві солі дають майже ідентичний інфра-червоний спктр, з сильною абсорпцією при 1725 $цм^{-1}$, та значно слабшою абсорпцією при 1600, 1370 й 1030 $цм^{-1}$, що вказано на рис. 1. Згідно з студіями Ґріффіса й інших (21, 22), абсорпція при 1030 $цм^{-1}$ є характерною для неґативних йонів нітрозилю.

При спонтаннім розкладі чорні солі калію й амонію виділюють брунатний газ й набирають темно-сивого забарвлення.

Полярограми соли калію дають добре виражену криву лінію, з E1/2 = -0.23 в., яка характеризує зрівноважені системи дво- й тривалентного заліза.

Поміри електронно парамагнітної резонанції (ЕПР) дають цікаві висліди для простих і стабільних сполук. У тому випадку одержано багато інформацій, які тяжко інтерпретувати; це передовсім стосується помірів соли калію, у твердому стані, які видають несиметричні сиґнали. У невтральних водних розчинах одержано однорідну лінію, шириною 2.8 ґаусів, без ніяких надтонких розщеплень, які б указували на присутність неспарених електронів. У ізо-пропанолі, при -160⁰Ц. сиґнали видали дві лінії, притаманні аксіяльно-симетричним структурам, з g = 2.02 і g = 2;03. У цикльогексаноні дотичні вартості становили 2.01 й 2.02. Такий анізотропний спектр указує на присутність парамагнітних частинок, у ромбічнім або тетрагедральнім укладі симетрій.

Трохи більше інформацій одержано при помірах ЕПР спектрів сильних лужних розчинів, вище Ph 10. У тому випадку, при кімнатній температурі,



Інфра-червоний спектр

одержано спектри з п'ятьлінійним надтонким розщепленням, 2.25 ґаусів, з ґіромагнетичною константою (g) = 2.03, як вказано на рис. 2. Цей спектер майже ідентичний з тим, який одержав МкДональд й інші (16), для подібних сполук, комплексів залізо-нітрозилів з аміновими кислотами. Тут треба згадати, що у сильно лужних розчинах чорні солі розпадаються до мономерного стану, коричневої барви, яка уже не характеризує формули Манхота, (8-12) та його концепції.

При замороженні лужних розчинів ЕПР спектри видали дві лінії, характеристичні для аксіяльних симетрій, з g11 = 2.025 й $g_{\perp}$ = 2.006, де g11» $g_{\perp}$.

На кінець треба згадати, що спектри замороженого невтрального розчину соли калію мають деяку подібність до спектрів Fe^{+2}(NO) Cys., та комплексів імідазолу й гістидини, де встановлено, що залізо знаходиться у двовалентному стані (23).

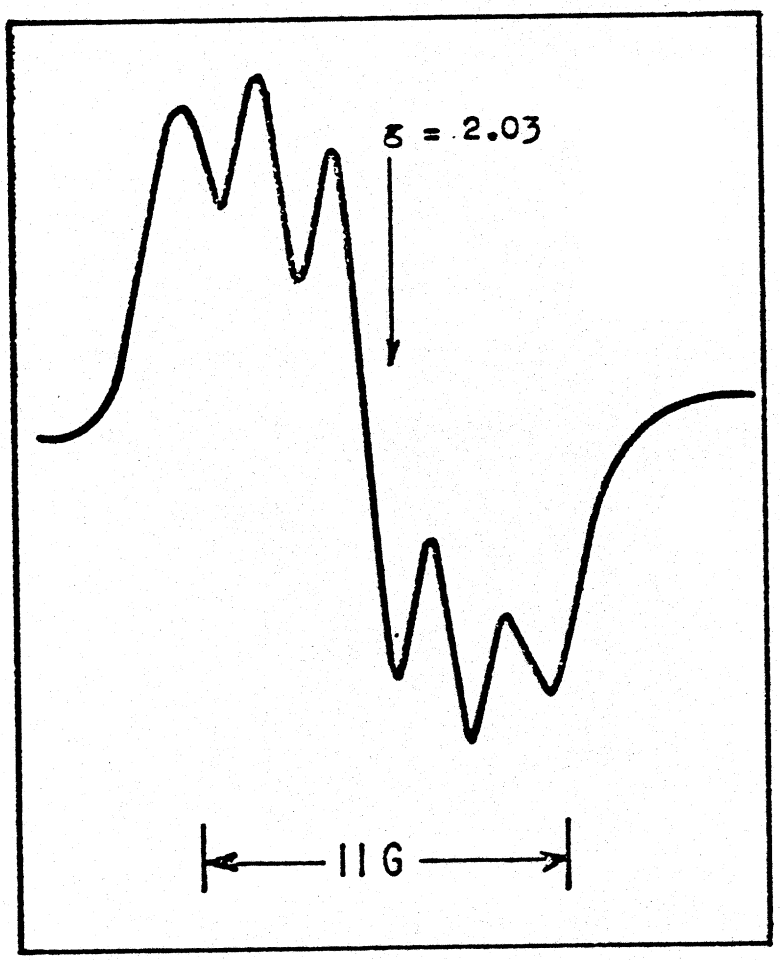
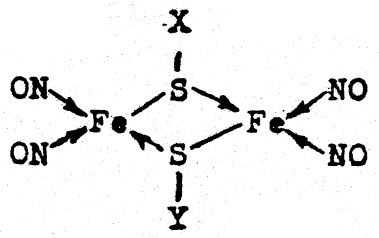


Рис. 2

ЕПР спектр $[Fe_3(NO)_5S_3]K$, при модуляції 100 кц/сек.

Поміри спектрів Моессбауера (рис. 3), при напрузі 60 кільогаусів, й 4.2°K, указують, що у йонах заліза, соли $[Fe_3(NO)_5S_2]K$, немає не спареного електронного спіну. Квадрупольне розщеплення виносить приблизно -0.94 мм/сек., з асиметричним параметром 0.72, та ізомерним пересуненням 0.16 мм/сек. З тих помірів можна зробити висновок, що всі йони заліза є рівновартісні, з низьким спіном, який дорівнює зеру, що є питоменне для двовалентного заліза. Такий вислід помірів виключає присутність одновалентного заліза, як рівнож тривалентного. Також ті поміри указують, що йони заліза знаходяться у сфері низької симетрії, найбільш правдоподібно у тетрагедральній координації, яка характеризується низьким розщепленням квадруполів.

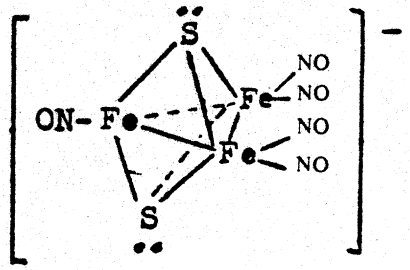
На підставі вислідів наших помірів й літературних даних (24, 25), чорні солі калію й амонію можна зобразити формулою Моеллєра, A, (26), у якій сірка в'яже мономери парціяльним чи містковим зв'язком, а залізо має чотири зв'язки координації.



A

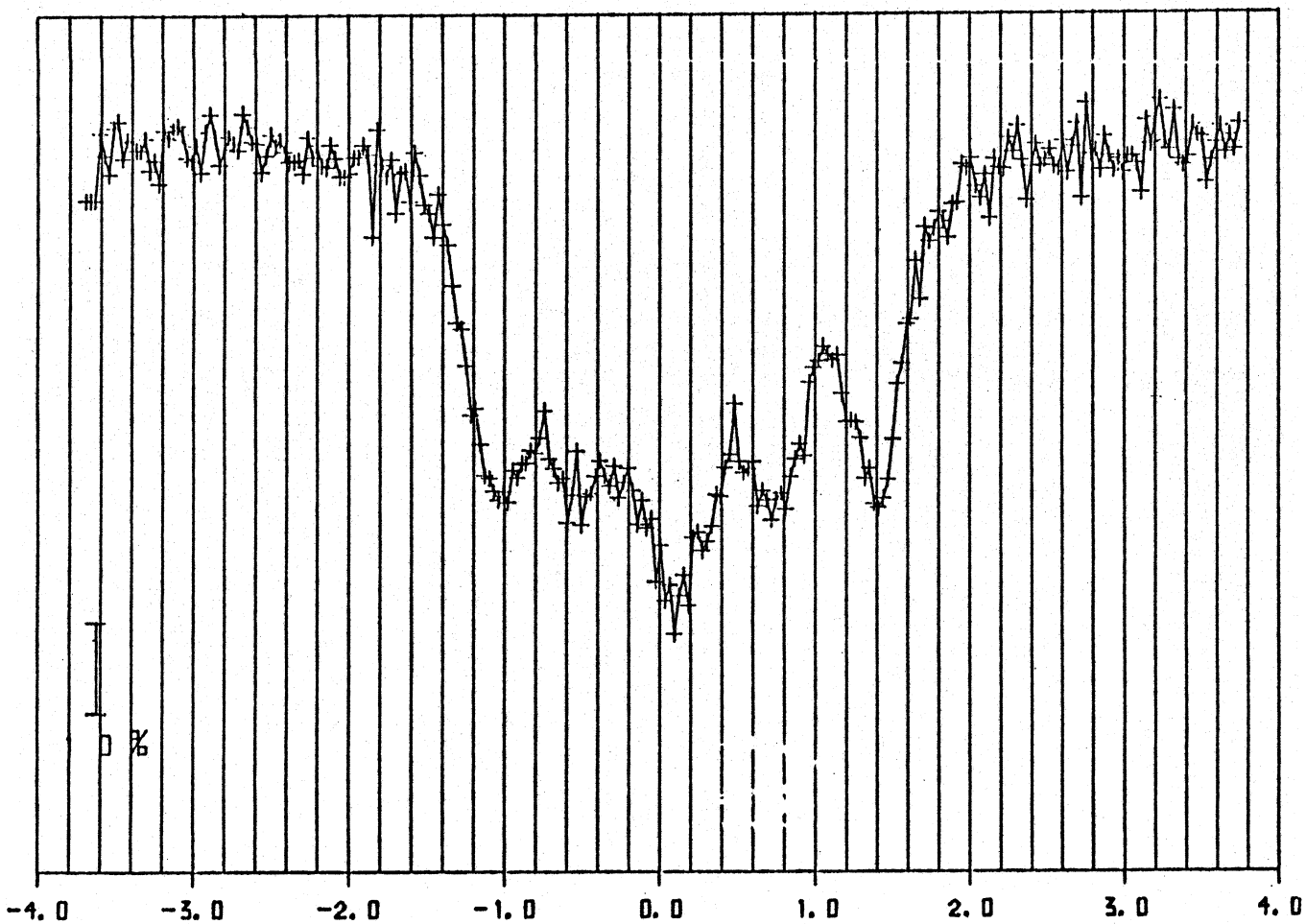
У нашому випадку X не репрезентує ніякого замісника, тільки два електрони, Y репрезентує групу -Fe(NO)K.

У геометричному укладі, тетрагедральну систему чорної соли калію й амонію можна зобразити у такому вигляді, (B).



B

Парціяльне пов'язання у чорних солях має свою піддержку у тому, що при нагріванні лужних розчинів вони легко розпадаються до мономерів, коричневої краски.



скорість, мм/сек.

РИС. 3

Спектри Моессбауера соли $[Fe_3(NO)_5S_2]K$

ВИСНОВКИ

Наші студії указують (27), що чорна сіль калію й амонію має сильну активність проти Хльострідіюм ботулінум, приблизно в 600 разів сильнішу від натрію нітріту, але ті солі не надаються до консервації м'яса, бо вони самі токсичні й у кислих середовищах нерозчинні.

У загальному та праця не підтримує ні емпіричної формули Павела (6) ані формули й концепцій Манхота (8-12) відносно існування одновалентного заліза та невтральних нітрозилів. Існує можливість, що сіль калію й амонію, яку синтезував автор цієї статті, є іншою від соли Павела (6) та соли цезію (17), яку аналізував рентґенографічно Йогансон й Ліпскомб.

Визначення валентности заліза, методою оксидометричною (18-20) та поляграфічною, можна уважати недостовірним, бо у кислотах чорні соли розкладаються й заходять процеси аутоокиснення.

Методи помірів молекулярної ваги можна уважати достовірними, бо тут застосовано розчинів соли калію у ацетоні й етильовому алькоголі, які були насичені сухим азотом; ті поміри провадились у атмосфері азоту.

Поміри інфра-червоних спектрів є також достовірними, бо провадились у твердому стані, у атмосфері сухого азоту. Вони вказують на існування неґативних нітрозильних груп та на парціяльні зв'язки сірки (абсорпція при 1600 $цм^{-1}$).

Поміри ЕПР, та спектрів Моессбауера не дають остаточної розв'язки, все таки ті поміри є однозгідні у тому, що у чорних солях калію, $[Fe_3(NO)_5S_2]K$, залізо знаходиться переважно у двовалентному стані, й не виявлено не спарений електронний спін, який указав би на існування одновалентного, чи навіть тривалентного заліза. Це становить основну причину, побіч молекулярної ваги, чому ця праця не підтримує емпіричної формули Павела (6) та концепцій Манхота й інших (8-12).

Остаточну розв'язку дадуть рентґенографічні поміри, про що буде мова у слідуючій праці.

LITERATURE

1 M. L. Roussin, *Ann. Chem. Phys.*, (3), *52*, 285 (1858).
2 Porzczinsky, *Ann. Chem. Pharm.*, *125*, 302 (1863).
3 J. O. Rosenberg, *Ber.*, *12*, 1715 (1879).
4 Demel, W. *ibid.*, *12*, 461 (1879).
5 O. Pavel, *ibid.*, *12*, 1407 (1879).
6 O. Pavel, *ibid.*, *15*, 2600 (1882).
7 K. A. Hofmann and O. F. Wiede, *Z. Anorg. Chem.*, *8*, 318 (1895).
8 W. Manchot and E. Linckh, *Ber.*, *59*, 412 (1926).
9 W. Manchot, *Ann.*, *459*, 47 (1927).
10 W. Manchot and H. Gall, *Ber.*, *60B*, 2318 (1927).
11 W. Manchot and G. Lehmann, *Ann.*, *470*, 255 (1929).
12 W. Manchot, *ibid.*, *470*, 261 (1929).
13 L. Cambi and L. Szego, *Atti Accad. Lincei*, *(6)*, *4*, 491 (1926).
14 H. Reihlen and A. von Friedolsheim *Ann.*, *457*, 71 (1927).

15 W. D. Treadwell and D. Huber, *Helv. Chem. Acta, 26* 18 (1943).
16 C.C. McDonald, W.D. Phillips, and H. F. Mower, *J. Am. Chem. Soc., 87,* 3319 (1965).
17 G. Johansson and W. N. Lipscomb, *ibid.,* 594 (1958).
18 H. H. Willard, N. H. Furman, and C. E. Bricker, *"Elements of Quantitative Analyses,"* D. Van Nostrand Co., Inc., 4th ed., 1964, pp. 239-242.
19 E. B. Sandell, *"Calorimetric Determination of Traces of Metals."* Interscience Publishers, Inc., 3rd ed. rev. 1959, p. 524.
20 H. S. Frank and R. L. Oswalt, *J. Am. Chem. Soc., 69,* 1321 (1947).
21 W. P. Griffith, J. Lewis and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.,* 3993 (1958); 1775 (1959); 775 (1961).
22 W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.,* 3286 (1963).
23 J. C. Woolum, E. Tiezzi and B. Commner, *Biochem. Biophys. Acta,* 160, 311 (1968).
24 H. J. Emeleus and J. S. Anderson, *"Modern Aspects of Inorganic Chemistry",* D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1938, pp. 407-411, 430-431.
25 L. Cambi and L. Szego, *Atti accad. Lincei,* 4, 491 (1926).
26 T. Moeller, *J. Chem. Education.* 23, 542-548 (1946).
27 C. N. Huhtanen, M. Dymicky and A. E. Wasserman, *Proc. 2nd. int. Symp. Nitrite Meat Prod.,* Zeist, 1976. Pudoc, Wageningen.

SYNTHESES, STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THE ALKALI SALTS OF IRON—NITROSYL-SULFIDES (S.C. ROUSSIN SALTS).

by Michael Dymicky

SUMMARY

A historical background of the syntheses of Roussin salt is given, stressing the disagreement of different authors concerning its empirical formula and structure.

A modified method of synthesis of the alkali salts of iron-nitrosyl-sulfides has been developed, utilizing a weakly acidic reaction mixture, pH-6, and a salt has been isolated $[Fe_3(NO)_5S_2]M$, $M\text{-}K^+$, NH_4^+, which possesses the same solubility, as described by the previous authors, but it differs in its empirical composition. The composition of the isolated compound has been confirmed by elemental analyses, and by a determination of mass spectra and molecular weight, using vapor pressure osmometry. Oxidometric and polarographic determinations, and the studies of EPR and Mossbauer spectra do not give any evidence about the existence of univalent iron. These studies indicate that this compound contains predominantly two valent iron. Infra red spectra indicate the presence of positively charged nitrosyl, (NO^+), Conclusions have been made that $[Fe_3(NO)_5S_2]M$ represents a new salt, otherwise this work would not support the structure postulated by Manchot and co-workers, nor the empirical formula postulated by Pavel, $[Fe_4(NO)_7S_3]K$, which has been supported by x-ray studies.

The compound prepared in this work possesses a very potent activity against *Clostridium botulinum,* about 600 times that exhibited by nitrites.