
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, GIANANGELO
BARGIGIA

Ditiocarbazati e nitroso-ditiocarbazati di ferro

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 40 (1966), n.5, p. 748–757.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1966_8_40_5_748_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

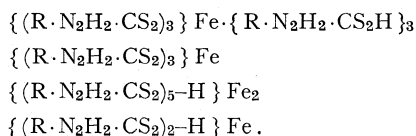
*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica inorganica. — *Ditiocarbazati e nitroso-ditiocarbazati di ferro* ^(*). Nota di LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, GIANANGELO BARGIGIA ^(**), presentata ^(***) dal Socio L. CAMBI.

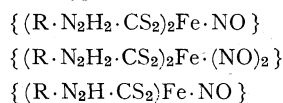
SUMMARY. — The paper deals with some new dithiocarbazates and nitroso-dithiocarbazates. Iron salts were obtained following different methods: metathesis in aqueous solutions between ferric salts and ammonium or alkali dithiocarbazates; direct action of hydrazines and carbon disulfide, simultaneously, on ferric hydroxide; reaction between dithiocarbazic acids and ferric acetyl-acetonate.

The salts are of the general types:



Nitroso salts were obtained by metathesis from solutions of ferrous salts, saturated with NO, and ammonium or alkali dithiocarbazates, as well as by nitrosation of ferrous dithiocarbazates with NO.

Nitroso salts are of the general type:



These salts, show a marked analogy with ferric dithiocarbamates and nitroso dithiocarbamates, respectively, a class of compounds already studied by L. Cambi. They are paramagnetic and show the characteristic behaviour of ferric derivatives.

The structure of the various salts and the probable action of dibasic anions or dithiocarbazic radicals are discussed.

I.

1. La presente ricerca si collega con quelle di L. Cambi e coll. sui ditiocarbammati e nitroso-ditiocarbammati ferrici ⁽¹⁾, oggetto anche di recenti indagini teoriche, confermant i le strutture e il comportamento magnetico dei sali stessi, allora determinati e interpretati ⁽²⁾.

(*) Adottiamo il termine di ac. ditiocarbazici, oggi più generalmente usato, in luogo delle vecchie denominazioni: ac. ditiocarbonidrazinici; idrazinditiocarbonici; ditiocarbazinici.

(**) Lavoro eseguito presso il Laboratorio «L. Cambi» del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzioni del C.N.R.

(***) Nella seduta del 12 marzo 1966.

(1) L. CAMBI e A. CAGNASSO, Questi «Rend.», 13, 404, 809, (1931); L. CAMBI e L. SZEGÖ, «Ber.», 64, 2595 (1931); L. CAMBI, L. SZEGÖ e A. CAGNASSO, Questi «Rend.», 15, 266, 329 (1932); L. CAMBI e L. SZEGÖ, «Ber.», 66, 656 (1933); L. CAMBI e A. CAGNASSO, «Gazz. Chim. It.», 63, 767 (1933); L. CAMBI e L. MALATESTA, «Ber.», 70, 2067 (1937).

(2) H. A. WHITE, R. ROPER, E. KOKOT, H. WATERMAN e R. L. MARTIN, «Austrian Inst. Chem.», 17, 294 (1964); A. H. EVALD, R. L. MARTIN, I. ROSS e A. H. WHITE, «Proc. Roy. Soc.», Sez. A, 57, 335 (1964).

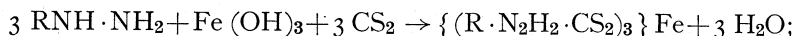
D'altro lato, la presente Nota fa parte del ciclo di nostre ricerche in atto, riguardanti in generale le sintesi, le reazioni e le strutture dei ditiocarbazati, scarsamente noti.

Consideriamo qui i sali dei termini idrazinici, alchil- e aril-sostituiti, i cui sali di ferro erano finora sconosciuti:

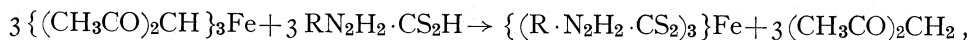


2. *L'instabilità dei ditiocarbazati di ferro* in generale è maggiore rispetto agli analoghi ditiocarbammati delle ammine primarie, che pure sono meno stabili di quelli da ammine secondarie. I radicali idrazinici vi apportano la reattività, l'ossidabilità tipiche rispettive. I sali, specie dei termini a più basso peso molecolare, allo stato secco, sono autoinfiammabili all'aria, piroforici, decomponendosi rapidamente.

3. *Le preparazioni* vennero compiute con metodi diversi, per la ricerca delle condizioni più favorevoli all'ottenimento di sali a sufficiente purezza. Abbiamo applicato cioè: *i*) il semplice doppio scambio da ditiocarbazati di ammonio o alcalini, con allume, cloruro e altri sali ferrici; *ii*) l'azione concomitante diretta, su l'idrato ferrico di fresco preparato, delle idrazine e del solfuro di carbonio, in mezzo acquoso ⁽³⁾:



iii) la reazione, finora inedita, fra acidi ditiocarbazici e loro sali alcalini e acetilacetionato ferrico:



la reazione decorre analogamente facendo agire l'idrazina e il solfuro di carbonio sull'acetilacetionato stesso.

Il processo *ii*) venne da noi già applicato alla preparazione di numerosi ditiocarbammati ferrici. Soprattutto con le ammine secondarie procede quantitativamente recando sali puri.

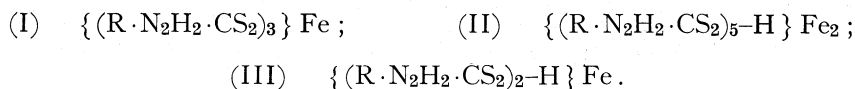
Nel caso attuale, con alcune idrazine, la reazione può procedere incompleta, formandosi ditiocarbazati complessi, contenenti le idrazine, come idrazinati.

Anche il semplice doppio scambio *i*), con i sali ammonici o alcalini, può recare a ditiocarbazati di ferro, contenenti idrazine associate, come idrazinati. In questo caso si manifesta la relativa instabilità dei ditiocarbazati alcalini in soluzione acquosa, per evidenti processi di scissione, con eliminazione parziale di solfuro di carbonio e idrogeno solforato, captati dal mezzo reagente alcalino.

Dobbiamo avvertire che con lo stesso metodo *iii*), in alcuni casi, si generano prodotti intermedi complessi ditiocarbazati-acetilacetinati.

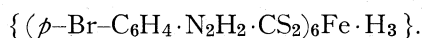
(3) L. CAMBI, L. SZEGÖ e A. CAGNASSO, Questi « Rend. », 15, 266 (1932).

4. *La variabilità dei rapporti fra radicali carbazici e ferro.* - a) Dai processi sopra indicati, a seconda delle condizioni di esperienza, possono risultare, con uno stesso acido, composti con rapporto *acido/Fe* assai diversi; così ottenemmo i tipi:

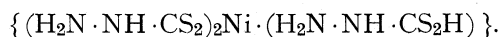


Abbiamo ricercato se i sali (II) e (III) fossero ferroso-ferrici, e risultassero da eventuali processi idrolitici o di ossidazione con formazione di prodotti basici: si è concluso che è più probabile l'intervento di anioni ditiocarbazici bibasici, quali discuteremo in fine.

b) Sempre in merito alla composizione dei sali dei metalli pesanti, alcuni acidi ditiocarbazici presentano ulteriori attitudini che li differenziano ancora dai ditiocarbammici. Si manifestano cioè, intesi in senso lato, sali acidi. Ad esempio, con l'acido *p*-Br-fenilidrazinditiocarbazico si ottiene con facilità il sale corrispondente alla formula bruta:



Questo ditiosale è stabile al lavaggio prolungato con acqua. Non ne discutiamo per ora la struttura, ma è probabile che risulti da una tendenza generale degli acidi in questione. Jensen ⁽⁴⁾ ha descritto il sale di nickel:



5. *Sali di ferro.* - Descriviamo i sali che abbiamo maggiormente indagato.

1) $\{(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_5\text{-H}\} \text{Fe}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. - Da idrato ferrico umido, metilidrazina e solfuro di carbonio in alcool. Il prodotto nero cristallino viene lavato con alcool. All'analisi ha corrisposto:

trov. %: Fe 12,80; N 16,70; S 38,75.

per $\{\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_{10}\text{S}_{10}\text{Fe}_2\} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ calc. %: 13,25; 16,61; 38,00.

La suscettività magnetica è risultata a 20° C:

$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 4610 \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 2520 \quad \mu_{\text{eff}} = 2,44.$$

Lo stesso sale si ottiene anche per doppio scambio, in acqua, fra metilcarbato di potassio e allume ferrico, nel rapporto 3/1. Il sale è autossidabile. Si scioglie in tetraidrofurano, ma si decompone.

2) $\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_3\} \text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$. - Precipita nero, microcristallino per lenta aggiunta contemporanea delle soluzioni acquose del sale ammonico

(4) K. A. JENSEN, « Z. anorg. Chem. », 221, 15 (1935).

dell'acido fenilditiocarbazico e di allume ferrico (rapporti 3 carbazato/1 Fe) alla soluzione acquosa 1 M di solfato ammonico, in atmosfera inerte e con vivace agitazione, mantenendo la temperatura a 5° C. Il complesso, lavato con acqua e parzialmente essiccato, corrisponde:

	trov. %:	Fe 8,35 ;	N 13,00 ;	S 30,95.
per $\{C_{21}H_{21}N_6S_6Fe\} \cdot H_2O$	calc. %:	8,96 ;	13,49 ;	30,86.

La suscettività magnetica a 20° è:

$$\chi_{mol} \cdot 10^6 = 3160 \quad \chi_{1Fe} \cdot 10^6 = 3485 \quad \mu_{eff} = 2,87.$$

Il sale si scioglie in cloroformio, separando una frazione meno solubile con rapporti: 1,25 carbazato/1 Fe; dalla soluzione cloroformica l'alcool precipita un sale con rapporti 3,5 carbazato/1 Fe.

3) $\{(C_6H_5N_2H_2CS_2)_5-H\} Fe_2 \cdot 5 H_2O$. — Lo ottenemmo per doppio scambio a 0°, in atmosfera di argon. Precipita nero microcristallino; lavato con acqua a freddo, semiessiccato, all'analisi e alle misure magnetiche è risultato:

	trov. %:	Fe 9,51 ;	N 12,44 ;	S 29,10.
per $\{C_{35}H_{34}N_{10}S_{10}Fe_2\} \cdot 5 H_2O$	calc. %:	9,99 ;	12,53 ;	28,68.
	$\chi_{mol} \cdot 10^6 = 12.350$	$\chi_{1Fe} = 6496$	$\mu_{eff} = 3,92.$	

Il sale si scioglie parzialmente in benzolo: dalla soluzione benzenica l'etere di petrolio precipita un prodotto più ricco in acido ditiocarbazico rispetto al sale 3): il residuo insolubile corrisponde al sale seguente

4) $\{(C_6H_5N_2H_2CS_2)_2-H\} Fe \cdot 3 H_2O$, che semiessiccato ha dato alle analisi e alle misure magnetiche i risultati seguenti:

	trov. %:	Fe 11,79 ;	N 11,34 ;	S 26,25.
per $\{C_{14}H_{13}N_4S_4Fe\} \cdot 3 H_2O$	calc. %:	11,76 ;	11,79 ;	26,95.
	$\chi_{mol} \cdot 10^6 = 4440$	$\chi_{1Fe} \cdot 10^6 = 4688$	$\mu_{eff} = 3,33.$	

Cioè i sali 3) e 4) presentano in pratica, rispettivamente, suscettività magnetiche dello stesso ordine.

5) $\{(p-Br-C_6H_4N_2H_2CS_2)_3Fe(CH_3CO)_2CH_2\}$. — Dall'acido carbazico sospeso in benzolo e acetilacetone ferrico, nei rapporti 3 acido/1 Fe, con vivace agitazione. Dalla soluzione benzenica l'etere di petrolio precipita il solfosale nero contenente 1 acetilacetone/1 Fe. Sotto alto vuoto, su anidride fosforica, il sale elimina l'acetilacetone. Corrisponde alle analisi:

	trov. %:	Fe 5,89 ;	N 9,03 ;	S 20,30 ;	Br 25,52 ;	C 34,00 ;	H 2,54.
per $\{C_{26}H_{26}N_6S_6Br_3Fe\}$	calc. %:	5,94 ;	8,92 ;	20,39 ;	25,42 ;	33,12 ;	2,78.
	$\chi_{mol} \cdot 10^6 = 11.840$	$\chi_{Fe} \cdot 10^6 = 12.272$	$\mu_{eff} = 5,39.$				

6)_a $\{(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_6\text{FeH}_3\}$. - La reazione di cui sopra con acetilacetato ferrico venne ripetuta in soluzione cloroformica con un eccesso dell'acido ditiocarbazico; dopo alcune ore, dalla soluzione filtrata l'etere di petrolio separa il sale 6)_a nero verdastro, che si purifica ridisciogliendolo in cloroformio e riprecipitandolo con etere di petrolio. Tenuto nel vuoto su P_2O_5 corrisponde alle analisi:

trov. % : Fe 3,36 ; N 9,75 ; S 23,48.

per $\{\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_{12}\text{S}_{12}\text{Br}_6\text{Fe}\}$ calc. % : 3,43 ; 10,30 ; 23,58.

Avvertiamo che la frazione primaria insolubile in cloroformio tende al rapporto $\{(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_3\text{Fe}\}$.

6)_b $\{(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_6\text{FeH}_3\}$. - Il sale, identico al precedente venne ottenuto facendo agire il ditiocarbazato di ammonio sull'allume ferrico in soluzione acquosa, nei rapporti 3 ditiocarbazato/1 Fe^{3+} . Precipita fioccoso il sale nero verdastro, che trattiene l'eccesso di acido ditiocarbazico anche dopo lavaggi ripetuti con acqua a freddo, fino ad estrazione dell'acido eccedente i rapporti sopra indicati. Il prodotto essiccato, corrisponde a:

trov. % : Fe 3,33 ; N 10,57 ; S 22,85 ; Br 29,60.

per $\{\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{N}_{12}\text{S}_{12}\text{Br}_6\text{Fe}\}$ calc. % : 3,43 ; 10,30 ; 23,58 ; 29,38.

$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 1960 \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 2773 \quad \mu_{\text{eff.}} = 2,56.$$

Il sale trattato con benzolo separa una frazione insolubile che tende alla composizione $\{(p\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_3\text{Fe}\}$ e che presenta $\mu_{\text{eff.}} = 2,4$.

La formazione dell'esasale risulta da un processo complesso: il ferro permane in soluzione ridotto a Fe^{2+} dal radicale ditiocarbazico, per una frazione sensibile seppure variabile; l'acido solforico che si genera, per la riduzione stessa, libera l'acido ditiocarbazico che si associa nel complesso.

II.

1. *I nitrosoditiocarbazati di ferro* risultano da un'attitudine generale dei ditiocarbazati di ferro, illustrata da L. Cambi e Coll., che scoprirono le due serie dei nitrosoditiocarbammati e studiarono i tre tipi:



I sali della III serie, in grandi cristalli nero-verde metallici, presentano la massima stabilità; solubili e stabili anche a caldo in numerosi solventi. Perdono NO soltanto all'ebollizione in acqua in presenza di sali rameici. Tipica è la loro suscettività magnetica dell'ordine di *I elettrone spin* per 1 Fe.

Vennero interpretati come sali ferrici, con NO^- , da L. Cambi e L. Szegö⁽⁵⁾.

I nitrososali dei ditiocarbammati della serie II presentano stabilità alquanto minore: in generale, i sali primari corrispondono al rapporto $2 \text{ NO} : 1 \text{ Fe}$, ma si decompongono di solito a prodotti mononitrosati, anch'essi poco stabili. Presentano suscettività minore di 1 elettrone-spin per 1 Fe, per probabile polimerizzazione.

Infine, i termini della I serie, xantogenati, corrispondono al rapporto $2 \text{ NO} : 1 \text{ Fe}$ e sono praticamente diamagnetici.

I nitrosoditiocarbazati da noi finora esaminati partecipano, a seconda degli acidi, ai caratteri e tipi della I e della II serie.

2. *Le preparazioni* vennero compiute per le due vie: *i*) doppio scambio in soluzione di sale ferroso, saturata con NO a 0°C e successiva aggiunta del ditiocarbazato d'ammonio o di potassio; *ii*) precipitazione primaria del ditiocarbazato ferroso instabile, autoossidabile, e successiva saturazione con NO.

I nitrososali precipitano insolubili in acqua, nero-verdastri o nero-marrone, microcristallini. Vennero separati al filtro, a freddo, lavati con acqua, essiccati o semi-essiccati nel vuoto. Allo stato secco sono facilmente ossidabili all'aria, si decompongono svolgendo N_2 , N_2O e anche SO_2 , con residuo di prodotti ossidati ferrici.

3. *I sali*. — Ci limitiamo a descrivere i sali isolati a più alta purezza, avvertendo che tutti gli acidi ditiocarbazici generano nitrososali; la limitazione dipende dalla instabilità sopra indicata.

A) *Sali alifatici*.

Descriviamo il termine più semplice idrazinico e il monometilidrazinico.

1) $\{(\text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{CS}_2)\text{Fe} \cdot \text{NO}\} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ presenta singolare composizione, con l'intervento probabile dell'anione ditiocarbazico bivalente. Venne ottenuto dalla soluzione di sale di Mohr saturata a 0° con NO e successiva precipitazione con il ditiocarbazato ammonico, nel rapporto $1 \text{ Fe} : 2 \text{ ditiocarbazato}$. È cristallino, nero verdastro, facilmente decomponibile, autoinfiammabile all'aria. In essiccatore a pressione atmosferica, su KOH, dopo 48 ore ha perduto oltre il 50% dell'azoto totale.

All'analisi il sale semiessiccato è risultato:

trov. % : Fe 15,70 ; N 11,50 ; S 18,35.

per $\{\text{CH}_2\text{N}_3\text{OS}_2\text{Fe}\} \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$ calc. % : 15,76 ; 11,86 ; 18,10.

La suscettività magnetica ha offerto difficoltà per la sensibile decomposizione durante la misura; il valore minimo corrisponde a 20° , a

$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 1820 \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 1882 \quad \mu_{\text{eff.}} = 2,11$$

(5) Vedi Note citate.

Sviluppa vivacemente NO trattato con ac. solforico concentrato. Discuteremo in seguito la struttura, che è assimilabile, in senso lato, al tipo $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot\text{NO}$.

2) $\{(\text{CH}_3\cdot\text{N}_2\text{H}_2\cdot\text{CS}_2)_2\text{Fe}\cdot\text{NO}\}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. - Il sale venne ottenuto come il precedente dal metilcarbazato potassico: nero verdastro, essiccato parzialmente all'analisi risultava:

$$\text{trov. } \% : \text{ Fe } 11,35 ; \text{ N } 13,50 ; \text{ S } 25,20.$$

$$\text{per } \{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_5\text{OS}_4\text{Fe}\}\cdot 10\text{H}_2\text{O} \quad \text{calc. } \% : \quad 10,99 ; \quad 13,76 ; \quad 25,19.$$

La suscettività è risultata a 20°, per il prodotto idratato:

$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 588 \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 862 \quad \mu_{\text{eff.}} = 1,43.$$

Sviluppa NO con ac. solforico concentrato.

B) Sali fenilidrazinici.

Ci limitiamo ai sali fenilidrazinici che, finora, sono risultati fra i più stabili.

3) $\{(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{H}_2\cdot\text{CS}_2)_2\text{Fe}\cdot\text{NO}\}$. - Il sale fenilidrazinico venne preparato col metodo sopra descritto, o anche per nitrosazione del carbazato ferroso. È insolubile in acqua, nero-marrone, cristallino; si disidrata senza decomposizione. All'analisi corrispondeva:

$$\text{(I)} \quad \text{trov. } \% : \quad 12,73 ; \quad \text{N } 16,20 ; \quad \text{S } 28,00.$$

$$\text{(II)} \quad \text{trov. } \% : \quad 12,60 ; \quad 15,85 ; \quad -$$

$$\text{per } \{\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_5\text{OS}_4\text{Fe}\} \quad \text{calc. } \% : \quad 12,35 ; \quad 15,50 ; \quad 28,32.$$

Il sale (I) venne preparato da sale di Mohr saturato di NO a 0° C; il (II) dal ditiocarbazato ferroso. La suscettività magnetica del sale (I) corrisponde, a 20° C:

$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 300 ; \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 521 ; \quad \mu_{\text{eff.}} = 1,10.$$

Il nitrososale si scioglie in diversi solventi non polari, ma si decompone generando prodotti insolubili.

C) Sali della *p*-Br-fenilidrazina.

L'acido *p*-Br-fenilditiocarbazico non risulta noto. Lo preparammo dal ditiocarbazato ammonico relativo, ottenuto dalla *p*-Br-fenilidrazina.

I nitrososali attestano particolare reattività dell'acido. Anzitutto la nitrosazione spinta, anche dopo la precipitazione del sale di Mohr saturato con NO, diversamente dagli altri casi considerati, reca al nitrososale seguente:

4) $\{(\text{p-Br-C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}_2\text{H}_2\cdot\text{CS}_2)_2\text{Fe}(\text{NO})_2\}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, che, per il rapporto 1 Fe : 2 NO, si assimila ai nitrosoxantogenati ferrici. All'analisi risulta:

$$\text{trov. } \% : \text{ Fe } 8,40 ; \text{ N } 12,80 ; \text{ S } 18,72 ; \text{ Br } 23,46.$$

$$\text{per } \{\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{Br}_2\text{Fe}\}\cdot 2\text{HO} \quad \text{calc. } \% : \quad 8,26 ; \quad 12,42 ; \quad 18,95 ; \quad 23,61.$$

La suscettività a 20° C risulta:

$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 419 \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 726 \quad \mu_{\text{eff.}} = 1,31.$$

5) { *p*-Br-C₆H₄·N₂H₂·CS₂ }₂FeNO}. — Dal sale sopra descritto, tenuto nel vuoto su P₂O₅ per 24 ore, abbiamo ottenuto il nitroso derivato seguente, rispondente all'analisi:

$$\text{trov. \%: Fe } 8,96; \text{ N } 11,94; \text{ S } 20,51; \text{ Br } 26,30.$$

$$\text{per } \{ \text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{OS}_4\text{Br}_2\text{Fe} \} \text{ calc. \%: } 9,14; \quad 11,48; \quad 20,99; \quad 26,17.$$

La suscettività a 20° C risulta:

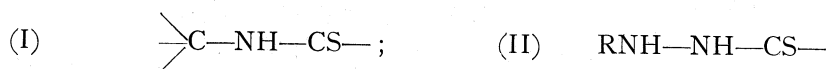
$$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6 = 432 \quad \chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6 = 702 \quad \mu_{\text{eff.}} = 1,28.$$

I due nitrososali liberano NO con acido solforico concentrato (6).

III.

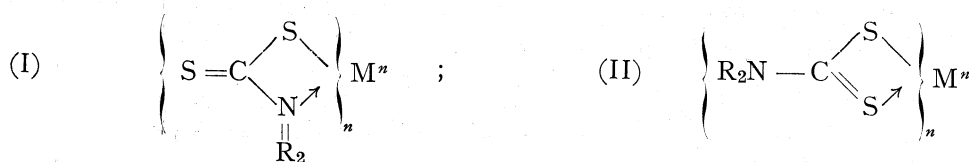
DISCUSSIONE.

1. *Strutture.* — I ditiocarbazati di ferro da noi indagati, derivati da idrazine monosostituite, presentano analogia formale con i ditiocarbammati derivati dalle ammine primarie: l'idrogeno del ponte imminico



induce la reattività degli acidi ditiocarbammici (I) che si esalta nei ditiocarbazati (II). Il comportamento chimico degli acidi ditiocarbazici, e le strutture dei loro sali con i metalli pesanti e affini, sono determinati soprattutto dai radicali idrazidici.

In merito alla struttura dei ditiocarbammati, come noto, si discussero le due forme schematiche:



(dove M è metallo *n*-valente).

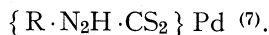
La struttura (I) è superata per i derivati da ammine secondarie. La strutturistica anche più recente ha confermato per tutti i sali dei metalli pesanti

(6) Avvertiamo che le determinazioni dei pesi molecolari dei sali semplici e nitrosati che descriviamo, non ci hanno dato risultati attendibili per le dissociazioni accennate. In alcuni casi è però risultata la presenza di polimeri, mentre i ditiocarbammati non sono in generale polimeri in vari solventi.

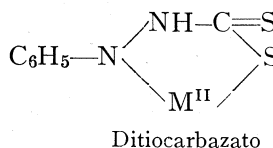
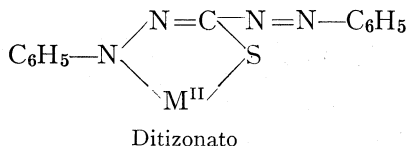
e ferrosi esaminati, la validità della (II) proposta da L. Cambi e coll., cioè a coordinazione esclusiva metallo-solfo. È probabile che anche la maggioranza, per lo meno, dei sali analoghi dei ditiocarbammati da ammine primarie presenti la stessa configurazione.

Nei ditiocarbazati debbono considerarsi le strutture in cui l'azoto idrazidico reagisca con i cationi metallici.

La discussione si impone per il fatto che, senza alcun dubbio, gli acidi ditiocarbazici possono presentare anioni bivalenti, sempre monoidrazinici. Abbiamo ottenuto: sali di Pd^{II} , che descriveremo, corrispondenti ad esempio:



Siamo perciò portati a considerare fra le probabili, la struttura ciclica analoga a quella ammessa per i ditizonati, in schema generale, senza escludere ulteriori legami del metallo con l'anione ⁽⁸⁾.



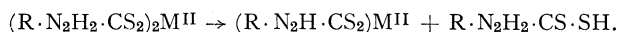
Torneremo sull'argomento.

2. *La suscettività magnetica.* - La tabella seguente riunisce i risultati delle nostre misure eseguite a 20° C.

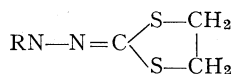
I ditiocarbazati di ferro presentano suscettività magnetica analoga a quella dei ditiocarbammati ferrici dalle ammine secondarie, cioè variante a seconda dei termini da $\mu_{\text{eff.}} = 2,44$ a $\mu_{\text{eff.}} = 5,39$, cioè fra 1 elettrone spin e 5 elettroni spin per 1 Fe. Rimandiamo in merito alle nostre ricerche citate all'inizio di questa Nota.

I nitrosoditiocarbazati di ferro, eccettuato il termine N° 1 della tabella, su cui abbiamo fatto riserva, presentano valori che oscillano vicino a quelli dei nitroso-ditiocarbammati, non mai superiori a 1 elettrone-spin per 1 Fe; si comportano come complessi ferrici.

(7) È ovvio che un sale di-ditiocarbazico può passare a mono-ditiocarbazico per semplice dissociazione, come di un sale acido:



(8) È noto che i ditiocarbazati alcalini, generano gli esteri ditioglicolici:



(Busch), che gli stessi ditiocarbammati da ammine primarie possono generare i ditiosteri $\text{RN}=\text{C}(\text{SR}_1)_2$ (Delepine). Non possiamo escludere, l'intervento dei due $-\text{S}-$ nei ditiocarbazati dei metalli pesanti, pure non trascurando l'intervento dei residui idrazidici.

Dobbiamo rilevare che il sale N° 4, dinitroso-derivato, è analogo ai dinitrosoxantogenati, ma presenta paramagnetismo alquanto più elevato di questi, che sono quasi diamagnetici. Per pronunciarsi in merito occorrono ulteriori indagini.

DITIOCARBAZATI DI FERRO	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6$	$\mu_{\text{eff.}}$ M.B.
1) $\{(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_5\text{-H}\} \text{Fe} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	4.610	2.520	2,44
2) $\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_3\} \text{Fe} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.160	3.485	2,87
3) $\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_5\text{-H}\} \text{Fe} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	12.350	6.496	3,92
4) $\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_2\text{-H}\} \text{Fe} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	4.440	4.688	3,33
5) $\{(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_3\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CH}_2\}$	11.840	12.272	5,39
6) $\{(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_6\text{Fe} \cdot \text{H}_3\}$	1.960	2.773	2,56
NITROSODITIOCARBAZATI DI FERRO	$\chi_{\text{mol}} \cdot 10^6$	$\chi_{\text{Fe}} \cdot 10^6$	$\mu_{\text{eff.}}$ M.B.
1) $\{(\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)\text{Fe} \cdot \text{NO}\} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	1.820	1.882	2,11
2) $\{(\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_2\text{FeNO}\} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	588	862	1,43
3) $\{(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_2\text{Fe} \cdot \text{NO}\}$	300	521	1,10
4) $\{(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_2\text{Fe}(\text{NO})_2\} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	419	726	1,31
5) $\{(\text{p-BrC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}_2)_2\text{Fe} \cdot \text{NO}\}$	432	702	1,28

3. *Gli spettri I.R.* – Abbiamo indagato gli spettri I.R. dei sali di cui sopra. Li esporremo in seguito, nel quadro complessivo dei ditiosali da noi esaminati.

In merito alla presente comunicazione, riferiamo che gli spettri I.R. dei nitrosocarbazati presentano la tipica banda attorno a 1770 cm^{-1} riferibile a NO.

Conclusione. – Nonostante le differenziazioni da noi rilevate, i sali e i nitrososali di ferro da noi studiati presentano notevoli analogie con i ditiocarbammati e nitrosoditiocarbammati ferri.