

11. Cesco TOFFOLI. — Su un complesso molecolare di rame, tiosinamina ed antipirina.

Riassunto. — Si descrive una combinazione molecolare cristallina incolore ottenuta per reazione fra cloruro ramico, tiosinamina ed antipirina.

Résumé. — On décrit une combinaison moléculaire cristalline incolore obtenue par réaction entre le chlorure cuivrique, la thiosinamine et l'antipyrine.

Summary. — A description is given of a colorless crystalline molecular combination obtained by reaction between cupric chloride, thiosinamine and antipyrine.

Zusammenfassung. — Es wird eine farblose kristallinische molekulare Verbindung beschrieben, welche durch eine Reaktion zwischen Cuprioxyd, Thiosinamin und Antipyrin erhalten wurde.

Per una ricerca che ho in corso sulle combinazioni molecolari da composti azometinici ⁽¹⁾, ho preparato un prodotto che presenta interesse per la sua notevole complessità: risulterebbe formato da una molecola di cloruro ramico, quattro di tiosinamina e due di antipirina.

E' ben cristallizzato, incolore, poco solubile in acqua, alla quale impartisce reazione decisamente acida; è stabile in soluzione acida, anche a caldo ed instabile in soluzione alcalina dove si scompone più o meno rapidamente a seconda della temperatura e dell'alcalinità.

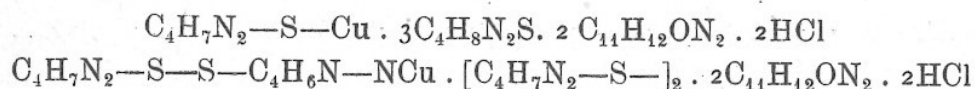
Le proprietà della sostanza, la resa della preparazione e gli studi eseguiti su altri complessi solforati di rame da B. Rathke ⁽²⁾ e da Takeiti Nisikawa ⁽³⁾, escludono che la costituzione possa venir espressa dalla semplice formula $\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 = \text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_4\text{Cu}$ (p. mol. calc. 975,6) quale si potrebbe desumere, oltre che dall'analisi, dai

⁽¹⁾ Questi Rendiconti, 2, 677 (1939).

⁽²⁾ Ber., 17, 297 (1884).

⁽³⁾ Mem. Ryojun Coll. Engng, 13, 195 (1940); C. 1941, II, 2205.

prodotti che hanno servito alla preparazione. L'ione ramico sarebbe stato ridotto, invece, a ione rameoso dalla tiosinamina che a sua volta si sarebbe ossidata a disolfuro, prodotto di deidrogenazione della forma tautomera solfidrilica. Le ricerche in corso non hanno ancora fornito elementi sufficienti per proporre una formula definitiva: fra quelle possibili, diamo intanto come più verosimili le due seguenti:



rispettivamente con 57 e con 53 atomi d'idrogeno anzichè 56.

PARTE SPERIMENTALE

Si mettono assieme g/mol 0,04 di tiosinamina (g 4,6), g/mol 0,02 di antipirina (g 3,8), g/mol 0,01 di cloruro ramico (g 1,7 di $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 40 cm³ di acqua tiepida, quanta cioè ne occorre per avere una soluzione completa; se occorre si filtra. Si tappa e si lascia a temperatura ordinaria per una settimana; avendo la possibilità s'innesci con qualche frammento di cristallino del complesso. Si tiene in ghiacciaia per altri 15 giorni. Si ottiene un deposito cristallino che, lavato con acqua ed asciugato all'aria, pesa g 4,5 ca. e fonde a 80°. L'analisi ha dato i seguenti risultati:

	trov. %:	S	13,30;	Cu	6,34;	Cl	6,62;
per $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{N}_{12}\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}_4\text{Cu}$	calc.	:	13,15	6,51	7,27.		

Dalla soluzione madre il complesso si deposita talvolta lentamente in grossi cristalli ben formati le cui dimensioni sono comprese fra qualche mm ed un cm; dopo alcuni mesi, però, diventano opachi pur conservando la forma esterna e la consistenza primitive. Quando invece si deposita in piccoli cristalli, questi mantengono forma e limpidezza originaria anche se conservati per anni all'aria ed al buio. E' poco solubile in acqua fredda; si scioglie un po' di più in acqua bollente e si deposita dall'acqua ancor calda in forma fusa. Dalla soluzione acquosa fredda si deposita con difficoltà in bei cristallini, incolori che aderiscono alle pareti del recipiente. In soluzione acida (anche molto acida per acido nitrico) il prodotto è stabile al calore.

La soluzione nitrica diluita e calda di g 0,4536 di prodotto, intorbidata solo dopo aver aggiunto cm³ 14,8 di soluzione N/10 di AgNO_3 : una

g/mol del complesso (g 975,6) lega allo stato complesso 3 g/atom di argento. Nel complesso, perciò, v'è posto per quattro atomi di metalli pesanti monovalenti: nel caso presente: uno di rame e tre di argento.

Il prodotto presenta una particolarità che può servire a caratterizzarlo: la soluzione acquosa, che di per se è acida, impartisce alla cartina di tornasole colore azzurro come se fosse alcalina.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. Maggio 1947.
