

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, GIANANGELO  
BARGIGIA

## Reazioni dell'idrazina sugli alogenuri di Germanio: cloruri. Nota I

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.1, p. 13–16.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1962\\_8\\_32\\_1\\_13\\_0](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_1_13_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.** — *Reazioni dell'idrazina sugli alogenuri di Germanio: cloruri* (\*). Nota I di LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA e GIANANGELO BARGIGIA, presentata (\*\*) dal Socio L. CAMBI.

1. Le ricerche sulle reazioni con l'idrazina degli alogenuri di silicio sono state finora assai limitate. Abbiamo il vecchio lavoro di Lay<sup>(1)</sup>. Recenti sono quelle di U. Wannagat e coll. sulle idrazidi derivate dai silani<sup>(2)</sup>.

Abbiamo sperimentato con  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{SiI}_4$  e riferiremo in seguito sull'argomento.

Esponiamo in questa Nota i risultati finora raggiunti con le nostre esperienze sul  $\text{GeCl}_4$ .

Non risultano descritti dalla letteratura alogenuri o comunque derivati idrazinici del germanio, mentre sono noti molteplici prodotti di associazione con ammine varie, ed anche le diverse ammidi di Anderson<sup>(3)</sup>.

2. CLORURI  $\text{Ge}^{\text{II}}$ -IDRAZINICI. — Anticipiamo rispetto alla parte sperimentale che segue, avvertendo che usammo tetracloruro di germanio purissimo, impieghiamo idrazina anidra assoluta e solventi pure anidri, operando sempre in atmosfera di A, in assenza di umidità e di ossigeno.

I sali che descriviamo non possiamo considerarli in genere quali composti definiti. Non possediamo dati sufficienti per stabilirne la costituzione: se corrispondano cioè a miscele di componenti possibili oppure anche a specie di sali doppi. Riportiamo qui appresso le formule brute, risultanti dalle analisi, che valgono a indicare in linea generale i processi che intervengono nelle reazioni fra idrazina e tetracloruro di germanio.

*Sali primari* (4).

- 1)  $\{\text{GeCl}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_{4,5}\}$
- 2)  $\{\text{GeCl}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_{5,5}\}$
- 3)  $\{\text{GeCl}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_6\}$
- 4)  $\{\text{GeCl}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_2\text{—H}\}$

(\*) Ricerca eseguita nel Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale dell'Università di Milano, con sovvenzioni del C.N.R.

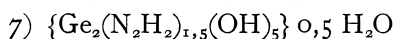
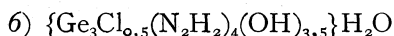
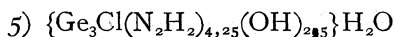
(\*\*) Nella seduta del 13 gennaio 1962.

(1) LAY, Tesi: Monaco, 1910 (vedi PASCAL, vol. V, p. 517 (1932)). L'autore ottenne un prodotto dalla composizione  $\text{SiCl}_4/6\text{N}_2\text{H}_4$ , interpretato come miscela della diidrazide  $\text{Si}(\text{N}_2\text{H}_2)_2$  e di cloridrato di idrazina, per analogia ai prodotti noti generati dalla ammoniaca:  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ ;  $\text{Si}(\text{NH})_2$ .

(2) U. WANNAGAT e W. LIEDER, «Z. anorgan. allg. Chemie», 310, 32 (1961) e Note precedenti.

(3) «J. Am. Chem. Soc.», 74, 1421 (1952).

(4) Per la tetravalenza del germanio deve ammettersi la presenza di un radicale

*Idrati dall'idrolisi dei sali primari.*

I sali sopraindicati sono tutti instabili in ambienti umido; insolubili nei solventi organici; solubili in idrazina anidra; in acqua acidulata si sciolgono decomponendosi.

Il prodotto 1) si produce aggiungendo alla emulsione di idrazina in benzolo il tetra-alogenuro disciolto nello stesso solvente; con rapporti di circa  $5 \text{N}_2\text{H}_4 : 1 \text{Ge}$ . In generale, agendo in benzolo, il tenore di idrazina dei prodotti corrisponde circa al rapporto iniziale dei reagenti.

Il termine 2) si è prodotto facendo agire l'idrazina sul tetracloruro in piridina, cioè sul prodotto di addizione dell'alogenuro con la piridina, parzialmente solubile nel solvente.

Il prodotto 3) è il *più frequente*, agendo in soluzioni di piridina, piridico-benzoliche, piridina e dimetilalanilina; risulta anche impiegando rapporti elevati di idrazina fino a  $12 \text{N}_2\text{H}_4 : 1 \text{Ge}$ .

La discussione dei risultati ci ha portato ad esaminare i prodotti di decomposizione del sale 3) predetto:

i) *Declorurazione*. – Se si agisce in presenza di piperidina si ottengono prodotti di declorurazione di tipo alquanto variabile con le condizioni di esperienza.

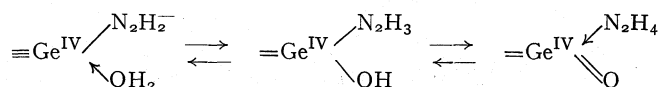
ii) *Ossidazione frazionata*. – In presenza di piperidina l'iodio, in soluzione piridica, ossida l'idrazina ad azoto ed elimina  $\text{Cl}^-$ . Ottenemmo prodotti vari associati a piperidina; i rapporti estremi osservati sono  $4 \text{Ge} : 1,5 \text{Cl} : 5 \text{N}_2\text{H}_4$ . Questi sali sono tuttora allo studio.

iii) *Idrolisi*. – Gli alogenuri sopra indicati sono estremamente sensibili all'umidità. Dal sale 3), con miscela di alcool metilico-acqua, operando rapidamente a  $-7^\circ$ , ottenemmo il cloruro idrato 5); dallo stesso cloruro 3), in varie condizioni, ottenemmo gli idrati declorurati, come 7).

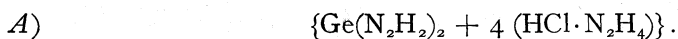
3. DISCUSSIONE. – Premettiamo che tutti i sali ed idrati della tavola sopra riportata sono di  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ : non abbiamo riscontrato in essi la presenza di  $\text{Ge}^{\text{II}}$ .

$\text{N}_2\text{H}_3^-$ ;  $0,5 \text{N}_2\text{H}_2 =$  oppure piperidinico  $\text{H}_{10}\text{C}_5\text{N}-$  e perciò indichiamo nella formula —H.

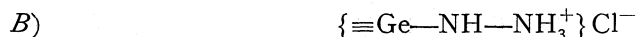
Per gli idrati affermiamo  $(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$ , come ipotesi più probabile. Non escludiamo l'intervento di processi del tipo:



Il prodotto più frequente è il tetracloruro esaidrazinico 3). La sua composizione potrebbe interpretarsi come una miscela



A noi questo appare semplicista. Non escludiamo che la declorurazione possa portare alla di-idrazide, che finora non abbiamo isolata, ma non possiamo, fra l'altro, nemmeno escludere l'intervento di una struttura ionica interna, in tutto o in parte, del tipo



Tale assetto spiegherebbe la stabilità relativa dell'esaidrazinato 3) all'azione della piridina, della dimetilnilina, dell'acetoneitrile anche a caldo.

La piperidina agisce declorurando, recando lo spostamento di  $\text{Cl}^-$  e di idrazina, ma la base si fissa stabilmente ai prodotti che derivano, con tutta probabilità, da legami ammidici, e questi risultati possono interpretarsi con la ipotesi A) come con la B).

I prodotti di idrolisi intermedi da 5) a 7) sono probabilmente polimeri elevati; attestano la stabilità relativa all'azione dell'acqua di alcuni dei gruppi idrazinici del clorosale. La idrolisi è graduale e reca infine ad acido germanico.

L'insieme dei risultati che esponiamo porta alla ipotesi della presenza probabile di *radicali idrazidici* nei composti che illustriamo.

4. PARTE SPERIMENTALE. — Le analisi vennero eseguite ossidando i sali con  $\text{H}_2\text{O}_2$  in soluzione ammoniacale diluita, eliminando l'eccesso di ossidante e precipitando infine il Ge come  $\text{GeS}_2$  all'acidità prescritta. Il cloro venne dosato sia previa disgregazione secca con soda, oppure decomponendo i sali in sospensione acquosa con acqua ossigenata ammoniacale.

L'idrazina è stata dosata per via azotometrica, per azione di  $\text{HgO}$  in sospensione alcalina in atmosfera di  $\text{CO}_2$ .

Infine alla microanalisi vennero determinati l'azoto totale, il carbonio e l'idrogeno quando presenti.

In generale abbiamo operato con volume di solvente di circa 150 cc per 3,50 g di  $\text{GeCl}_4$ .

1)  $\{ \text{GeCl}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_{4,5} \}$ . — Alla emulsione in benzolo di idrazina si aggiunge  $\text{GeCl}_4$  disciolto in benzolo, nel rapporto 4,5  $\text{N}_2\text{H}_4$ /1 Ge, operando; a temperatura ambiente. Si filtra il sale incolore che viene ripetutamente lavato con benzolo. Tenuto nel vuoto su  $\text{P}_2\text{O}_5$  e paraffina ha dato alle analisi:

	trov. %	Ge 19,90	Cl 39,75	N 34,88
per $\{ \text{GeCl}_4\text{N}_9\text{H}_{18} \}$	calc. %	20,25	39,60	35,12

2)  $\{ \text{GeCl}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_{5,5} \}$ . — Al composto di addizione fra  $\text{GeCl}_4$  e piridina, in eccesso di piridina, si aggiunge circa il 10%, rispetto al solvente, di piperidina, e l'idrazina nel rapporto 16  $\text{N}_2\text{H}_4$ /1 Ge. Si riscalda la sospensione densa

a 70° e si lascia a sé per tre ore. Si filtra infine a freddo il sale incolore che lavato con piridina e tenuto nel vuoto per 12 ore ha dato alle analisi:

	trov. %	Ge 18,22	Cl 34,90	N <sub>idr</sub> 37,07
per {GeCl <sub>4</sub> N <sub>11</sub> H <sub>22</sub> }	calc. %	17,82	34,81	37,88

Il sale trattiene circa 0,2 moli di piperidina per 1 Ge.

3) {GeCl<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>6</sub>}. - Si aggiunge la soluzione in benzolo di GeCl<sub>4</sub> all'idrazina in piridina, operando con rapporti 6 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/1 Ge. La reazione è esotermica. Dopo 10' si filtra la sospensione calda e si lava più volte con piridina il sale incolore. Il sale è stabile nel vuoto: su P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 24 ore ha dato all'analisi i risultati I); dopo 30 giorni ha fornito l'analisi II).

	I) trov. %	Ge 17,84	Cl 34,75	N <sub>idr</sub> 41,63
	II) trov. %	18,16	35,21	41,40
per {GeCl <sub>4</sub> N <sub>12</sub> H <sub>24</sub> }	calc. %	17,85	34,91	41,30

Lo stesso sale si ottiene dagli altri solventi sopra accennati, operando nelle condizioni e nei rapporti descritti a temperatura ambiente e fino a 100°. Il trattamento a caldo con piridina non porta all'estrazione notevole di cloridrato di idrazina.

4) {GeCl<sub>3</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NH)<sub>2</sub>-H}. - Viene preparato da GeCl<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>6</sub> spostando il cloridrato di idrazina per trattamento a 90° con piridina contenente l'8% di piperidina; filtrato, lavato con piridina, tenuto nel vuoto per 12 ore trattiene 2 mol di piperidina per Ge, come risulta dalla analisi seguente:

	trov. %	Ge 16,61	Cl 24,03	N <sub>idr</sub> 18,27	C 26,21	H 6,59
per {GeCl <sub>3</sub> N <sub>8</sub> C <sub>10</sub> H <sub>33</sub> }	calc. %	16,35	23,98	18,92	27,01	7,44

5) {Ge<sub>3</sub>Cl(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4,25</sub>(OH)<sub>2,5</sub>}·H<sub>2</sub>O. - Si ottiene per trattamento di GeCl<sub>4</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>6</sub> con acqua e metanolo (15%), operando a -7° per 5'. Dopo filtrazione e ripetuti lavaggi sempre con metanolo al 15% freddo, si essicca sotto vuoto per 12 ore. Dall'analisi risulta:

	trov. %	Ge 48,70	Cl 7,85	N 26,25
per {Ge <sub>3</sub> ClN <sub>8,5</sub> H <sub>13</sub> O <sub>3,5</sub> }	calc. %	49,23	8,04	26,97

6) {Ge<sub>3</sub>Cl<sub>0,5</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>3,5</sub>}H<sub>2</sub>O. - Si ripete la preparazione 5) precedente con tempo di reazione 15'. Le analisi dopo essiccamento per 12 ore su P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sono:

	trov. %	Ge 49,73	Cl 4,48	N 25,26
per {Ge <sub>3</sub> Cl <sub>0,5</sub> N <sub>8</sub> H <sub>13,5</sub> O <sub>4,5</sub> }	calc. %	50,26	4,09	25,85

7) {Ge<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)<sub>1,5</sub>(OH)<sub>5</sub>}0,5 H<sub>2</sub>O. - Si ripete la preparazione precedente idrolizzando con H<sub>2</sub>O a circa 1°. Tempo di idrolisi 2'. Il sale tenuto nel vuoto su P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> per 12 ore ha dato alle analisi:

	trov. %	Ge 51,80	N 15,31
per {Ge <sub>2</sub> N <sub>3</sub> H <sub>9</sub> O <sub>5,5</sub> }	calc. %	51,15	14,79