
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA, LUCIANO
ZANDERIGHI

Reazioni dell'idrazina con gli alogenuri di germanio: ioduri. Nota III

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 33 (1962), n.6, p.
389–394.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_33_6_389_0

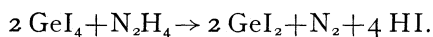
L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

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

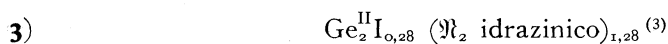
<http://www.bdim.eu/>

Chimica inorganica. — *Reazioni dell'idrazina con gli alogenuri di germanio: ioduri* (*). Nota III di LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA e LUCIANO ZANDERIGHI, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

1. Nelle Note precedenti abbiamo riferito sulle reazioni di GeCl_4 (1) e di GeI_4 (2) con l'idrazina. La presente comunicazione riguarda ulteriori ricerche sul tetraioduro e sul biioduro di germanio. Da entrambi questi alogenuri abbiamo ottenuto gli stessi composti, confermando con ciò il processo di riduzione che abbiamo già descritto e che segue lo schema:



Nella tabella più oltre riportata, risulta ad esempio che i sali (3) e (4):



l'uno, 3) ottenuto da GeI_2 , l'altro, 4) da GeI_4 , sono identici, con lo stesso comportamento chimico. Contengono Ge^{II} , sono energici riducenti; con H_2S generano GeS , come tutti i derivati analoghi.

2. Per la visione generale dei processi, di cui ci occupiamo, abbiamo esteso l'esame delle reazioni con l'idrazina agli alogenuri della serie: Si; Ge; Sn. È risultato:

i) SiCl_4 ; SiI_4 reagiscono senza riduzione del silicio: si ottengono derivati idrazidici di Si^{IV} ;

ii) GeCl_4 reagisce senza riduzione: si formano derivati idrazidici di Ge^{IV} ;

iii) GeI_4 reagisce con riduzione generando derivati idrazidici e azinici di Ge^{II} ;

iv) SnCl_4 ; SnI_4 si riducono: formano derivati di Sn^{II} instabili, che si decompongono liberando il metallo e N_2 .

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

(**) Nella seduta del 15 dicembre 1962.

(1) L. CAMBI ed E. DUBINI PAGLIA, Nota I, questi « Rend. », ser. 8^a, XXXII, 13 (1962).

(2) ID., ibidem, Nota II, p. 154.

(3) Indichiamo con \mathfrak{N}_2 il radicale ad azoto idrazinico, prescindendo dall'idrogeno eventualmente presente. I rapporti corrispondono alle determinazioni analitiche, gas volumetriche, dell'azoto idrazinico stesso.

Quanto esponiamo ovviamente risulta dalle diverse energie libere di formazione degli alogenuri, che discuteremo in altra comunicazione.

3. Abbiamo esaminato con maggiore dettaglio il processo di riduzione da Ge^{IV} a Ge^{II} , operando soprattutto in piridina anidra. Come è stato già osservato, la piridina si associa a Ge^{IV} , ma il prodotto primario viene ridotto dall'idrazina, sviluppando azoto, a freddo.

Il processo di riduzione è evidente, anche per la rapida decolorazione della soluzione piridica che, dal rosso-bruno di GeI_4 , passa al giallo chiaro e precipita gli ioduri idrazidici, contenenti Ge^{II} , aventi lo stesso colore. Misurando il volume di N_2 liberato, risulta che, a freddo, la riduzione si arresta, o si rallenta notevolmente, in corrispondenza a prodotti intermedi contenenti dal 35 al 40% del germanio totale in forma di Ge^{IV} .

La riduzione si completa a caldo, 90° circa, con la deiodurazione operata per azione prolungata del solvente, che estrae ioduro di idrazonio⁽⁴⁾.

Abbiamo controllato il grado di riduzione finale del germanio, contenuto nei derivati della tabella seguente mediante l'ossidazione operata da Ag^+ , impiegando soluzione di AgBF_4 acida, anche per HF ⁽⁵⁾.

I risultati quantitativi hanno portato a valori della valenza del Germanio, da 1,90 a 2,30, e questo tanto per i prodotti ottenuti da GeI_2 come da GeI_4 . Le oscillazioni sono dovute all'estrema sensibilità all'ossigeno dei derivati che descriviamo. Aggiungiamo in proposito che i prodotti maggiormente deiodurati presentano la massima decomponibilità; in qualche caso deflagrano.

4. Nella Nota II ci eravamo fermati al prodotto di massima deiodurazione allora ottenuto e precisamente a



Nel polimero stesso, per la bivalenza del germanio, dovevamo ammettere la presenza di radicali idrazidici, $[-\text{NH}-\text{NH}-]^{2-}$, senza escludere quella di radicali del tipo azinico, $[=\text{N}-\text{N}=]^{4-}$.

Le attuali ricerche ci hanno condotto a derivati maggiormente deiodurati rispetto a (I), fino ai rapporti



Non ci è stato finora possibile eliminare l'iodio, per l'instabilità dei nostri prodotti, dato il tempo che il processo richiedeva, ma le nostre verifiche ci portano a concludere che l'aggruppamento azinico



(4) Non affermiamo che si formino composti intermedi idrazidici $\text{Ge}^{\text{II}}-\text{Ge}^{\text{IV}}$. La riduzione, a freddo potrebbe rallentarsi notevolmente per intima miscela dei derivati dei due gradi di valenza, nel complesso polimero, amorfo e insolubile.

(5) L'idrazina salificata in mezzo acido, come noto, non riduce Ag^+ , mentre lo riducono i composti di Ge^{II} . È stata applicata l'ossidazione di GeO , in mezzo fluoridrico con AgClO_4 da H. BUES e H. V. WURTENBERG («Z. anorg. Ch.», 266, 281 (1951)).

costituisca il componente fondamentale dei polimeri a più basso tenore o nullo di iodio.

Per l'aspetto analitico, osserviamo che nel prodotto (II) può essere presente H^+ nel rapporto dell'ordine di $0,5 H^+/10 Ge$, in equivalenza all' I^- contenuto.

5. Descriviamo i sali della tabella seguente dove sono riportate le composizioni desunte dalle analisi, escludendo la piridina che appare, con percentuali più o meno elevate, quale solvente probabilmente adsorbito semplicemente, eliminabile a lungo nel vuoto. Come sopra con \mathfrak{N}_2 indichiamo i radicali idrazinici, corrispondenti al dosaggio azotometrico dell'idrazina.

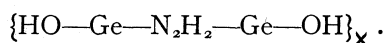
Ioduri	Rapporti analitici			Formule brute riferite a Ge_2 (*)
	Ge	I	\mathfrak{N}_2 idrazinico	
1)	I	0,270	0,900	$Ge_2I_{0,55}(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})_{1,80}$
2)	I	0,210	0,710	$Ge_2I_{0,42}(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})_{1,42}$
3)	I	0,140	0,640	$Ge_2I_{0,28}(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})_{1,28}$
4)	I	0,135	0,630	$Ge_2I_{0,27}(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})_{1,26}$
5)	I	0,125	0,750	$Ge_2I_{0,25}(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})_{1,50}$
6)	I	0,050	0,500	$Ge_2I_{0,10}(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})$
Idrati	Ge	OH	\mathfrak{N}_2 idrazinico	
7)	I	I	0,500	$Ge_2(OH)_2(\mathfrak{N}_2 \text{ radic. idrazinico})$

(*) Assumiamo come nella Nota II le formule brute con $2 Ge$, per il confronto.

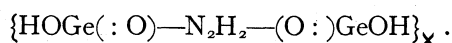
Non è possibile alcuna indagine di carattere chimico fisico, per l'instabilità dei prodotti, per la loro insolubilità nei vari solventi.

L'esame roentgenografico ha indicato una struttura amorfa. Sono risultati diamagnetici.

6. Come già osservato, gli ipioduri che consideriamo sono molto sensibili all'azione dell'acqua; l'idrolisi operata a freddo in piridina contenente il 5% di H_2O , in assenza di ossigeno, ci ha dato prodotti contenenti Ge^{II} , con grande probabilità corrispondenti all'idrazide dell'idrato germanoso:



Questi idrati all'aria si ossidano e il germanio passa a tetravalente, probabilmente in forma di idrazide dell'acido germanico



Tali idrati confermano la relativa stabilità del ponte idrazidico.

PARTE SPERIMENTALE.

5. Abbiamo impiegato ioduri di germanio puri da noi preparati e controllati. Usammo idrazina anidra e solventi pure anidrificati.

Le preparazioni vennero eseguite con l'apparecchio indicato nello schema seguente, il quale venne montato in una *dry-box* in cui circolava argon puro, secco, eliminando l'ossigeno anche in tracce mediante due apparecchi *deoxo*. Per maggiore sicurezza, si avevano due circolazioni di argon, l'una nella *dry-box* esternamente agli apparecchi, l'altra nei reattori, sempre usando argon puro e secco. Tutte le operazioni di filtrazione, lavaggio, prelievo dei campioni, essiccamento, vennero compiute nell'interno della *dry-box*. Per i metodi analitici rimandiamo alle nostre Note precedenti; aggiungiamo che in alcuni casi il Ge venne dosato anche calcinando gradatamente il preparato in corrente di O_2 .

Delle numerose preparazioni, abbiamo scartato tutte quelle in cui la somma delle percentuali analitiche non raggiungeva almeno il 99%. In merito osserviamo che i preparati all'aria assorbivano rapidamente ossigeno e umidità con il relativo incremento del peso.

Riportiamo le singole preparazioni e i relativi dati analitici.

1) $\{Ge_2I_{0,55}(1,8 N_2H_4-3,45 H)\}$. - Alla soluzione di GeI_4 in 150 cc di piridina anidra, nel recipiente di reazione essiccato e disaerato, si aggiunge a gocce N_2H_4 anidra nel rapporto $6 N_2H_4/Ge$, operando in corrente di A sotto viva agitazione a una temperatura di 100° per 30' circa. Il sale precipita istantaneamente di colore aranciato e dopo alcuni minuti, a reazione terminata, assume colore giallo chiaro. Viene rapidamente filtrato in atmosfera inerte e sottoposto a ripetuti lavaggi con piridina anidra calda. Essiccato su H_2SO_4 e KOH per 24 ore trattiene ancora piridina, circa 0,1 mole per 2 Ge. Alle analisi è risultato:

per $\{Ge_2I_{0,55}N_{3,6}H_{3,75}\}$	0,1	Py				
trov %	Ge	51,80	I	25,80	N_{id}	18,35
					N_{tot}	18,86
	C	2,20	H	1,65		
calc %		52,10		25,20		18,18
						18,64
						2,16
						1,53

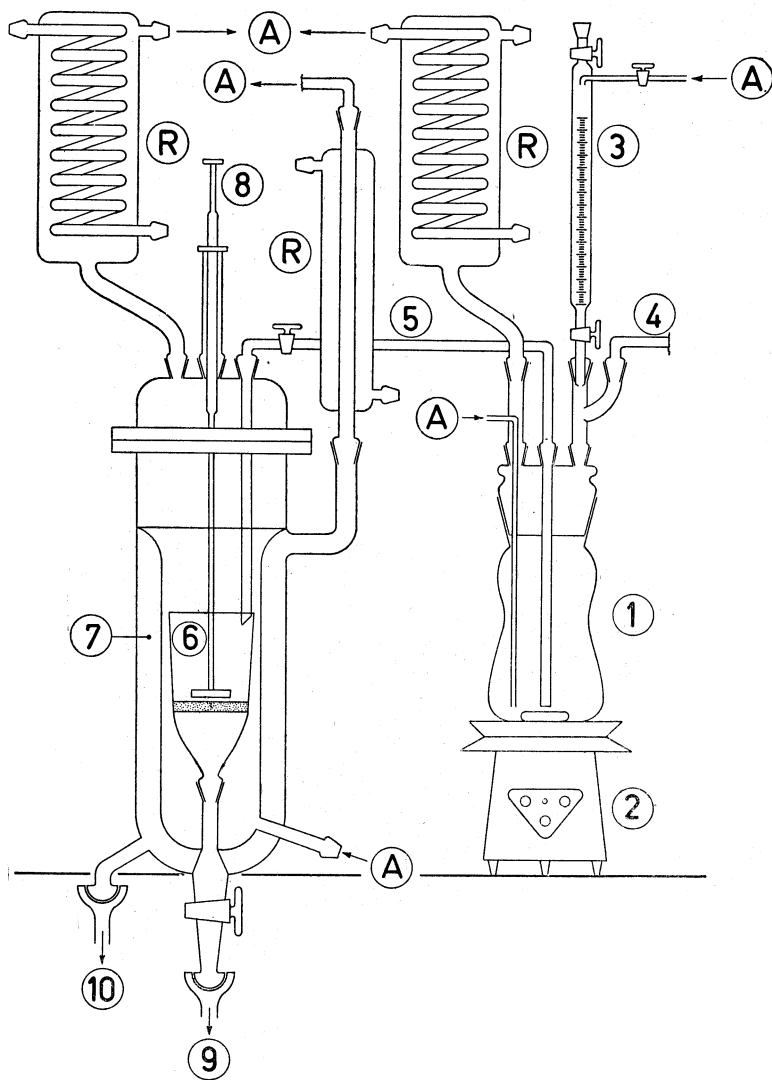
2) $\{Ge_2I_{0,42}(1,42 N_2H_4-3,58 H)\}$. - Si opera con le modalità e i rapporti descritti nella preparazione precedente a temperature dell'ordine di $50^\circ-60^\circ$ con tempo di reazione 1 ora.

A reazione ultimata, si introduce nel recipiente di reazione dietilammina anidra nel rapporto $4 (C_2H_5)_2NH/Ge$. Si osserva che il sale precipitato schiarisce ulteriormente. Si filtra in corrente di A e si compiono ripetuti lavaggi con piridina contenente il 5% di dietilammina a 60° .

Il sale, lasciato a lungo nel vuoto, non contiene alcuna traccia dei solventi impiegati. Ha dato alle analisi:

per $\{Ge_2I_{0,42}N_{2,84}H_{2,10}\}$	}	trov %	Ge	60,11	I	22,25	N_{id}	16,61
		calc %		60,30		22,18		16,46

3) $\{Ge_2I_{0,28}(1,28 N_2H_4 - 3,72 H)\}$. - Alla sospensione in piridina contenente il 5% di dietilammina, di GeI_2 , si aggiunge lentamente N_2H_4 anidra nel rapporto $4 N_2H_4/Ge$. Si opera in corrente di A con viva agitazione e temperatura di 50° per 1 ora. Si filtra e si lava il precipitato con piridina a 80° .



1) Reattore; 2) Agitatore magnetico e riscaldatore; 3) Idrazina; 4) Entrata solvente;
5) Sifone; 6) Filtro; 7) Riscaldatore; 8) Agitatore; 9) Al vuoto; 10) Alla caldaia per
riscaldamento; A) Entrata e uscita argon; R) Refrigeranti.

Analizzato dopo essiccamento su H_2SO_4 e KOH , per 24 ore, trattiene ancora piridina; alle analisi è risultato:

per $\{Ge_2I_{0,28}N_{2,56}H_{1,4}\} \cdot 0,4 Py$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{trov \% } Ge \ 58,03; \ I \ 14,37; \ N_{id} \ 14,66; \ N_{tot} \ 16,77. \\ \text{calc \% } \quad 58,05 \quad 14,27 \quad 14,34 \quad 16,60 \end{array} \right.$

4) $\{\text{Ge}_2\text{I}_{0,27}(\text{1,26 N}_2\text{H}_4-3,73 \text{ H})\}$. - Alla soluzione piridica di GeI_4 , si aggiunge N_2H_4 anidra nel rapporto $6 \text{ N}_2\text{H}_4/\text{Ge}$. Si riscalda per circa 1 ora a 80° ; quindi si aggiunge a temperatura ambiente dietilammina nel rapporto $3 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}/\text{Ge}$. Si filtra sotto A e si lava il precipitato dapprima con piridina contenente dietilammina, poi con piridina a 80° . Il sale, dopo essiccamento, trattiene ancora solvente. Le analisi sono:

$$\text{per } \{\text{Ge}_2\text{I}_{0,27}\text{N}_{2,52}\text{H}_{1,31}\} 0,5 \text{ Py} \begin{cases} \text{trov } \% & \text{Ge } 56,40 & \text{I } 13,60 & \text{N}_{\text{id}} & 14,14 \\ \text{calc } \% & 56,72 & 13,42 & & 13,82 \end{cases}$$

5) $\{\text{Ge}_2\text{I}_{0,25}(\text{1,5 N}_2\text{H}_4-3,75 \text{ H})\}$. - Si opera come per la preparazione precedente con gli stessi rapporti, aumentando a 100° la temperatura di reazione. Il sale filtrato viene ripetutamente lavato con piridina a 100° . L'analisi riportata è stata eseguita sul sale contenente ancora solvente.

$$\text{per } \{\text{Ge}_2\text{I}_{0,25}\text{N}_3\text{H}_{2,25}\} \cdot 0,5 \text{ Py} \begin{cases} \text{trov } \% & \text{Ge } 55,00 & \text{I } 12,80 & \text{N}_{\text{id}} & 16,20 \\ \text{calc } \% & 55,60 & 12,18 & & 16,12 \end{cases}$$

6) $\{\text{Ge}_2\text{I}_{0,10}(\text{N}_2\text{H}_4-3,9 \text{ H})\}$. - Alla sospensione in piridina di GeI_2 , si aggiunge N_2H_4 nel rapporto $4 \text{ N}_2\text{H}_4/\text{Ge}$. Si mantiene per 1 ora la temperatura a circa 80° , quindi, a freddo si aggiunge dietilammina nel rapporto $2 (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}/\text{Ge}$. Il precipitato giallo chiaro, dopo filtrazione, viene lavato 20 volte con piridina anidra a 100° , usando per ogni lavaggio circa 50 cc di solvente che veniva lasciato a contatto del sale mantenuto in agitazione, $10'-15'$ per ogni lavaggio. Il sale analizzato dopo essiccamento su H_2SO_4 e KOH per 12 ore, tratteneva ancora solvente; alle analisi ha dato:

$$\text{per } \{\text{Ge}_2\text{I}_{0,10}\text{N}_2\text{H}_{0,1}\} 0,65 \text{ Py} \begin{cases} \text{trov } \% & \text{Ge } 61,00 & \text{I } 6,02 & \text{N}_{\text{id}} & 11,54 \\ \text{calc } \% & 61,05 & 5,43 & & 11,78 \end{cases}$$

7) $\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2\text{N}_2\text{H}_2\}$. - Gli ipioduri riportati al n. 2) e al n. 6) della Tabella, vengono rispettivamente sospesi in piridina al 5% di H_2O per $10'$. Si filtra sempre operando in atmosfera di argon, il prodotto di idrolisi che mantiene il colore giallo chiaro dello ioduro di partenza.

Gli idrati sono energici riducenti: con H_2S generano GeS . Analizzati dopo essiccamento su H_2SO_4 per 24 ore, trattenevano ancora circa il 5% di piridina.

Le analisi sono:

$$\text{per } \{\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_4\} 0,15 \text{ Py} \begin{cases} \text{trov } \% & \text{Ge } 65,65 & \text{N}_{\text{id}} & 12,56 & \text{C } 4,07 & \text{H } 1,92 \\ \text{calc } \% & 65,65 & 12,67 & & 4,07 & 2,15 \end{cases}$$