
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: Ioduri. Nota II

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.2, p.
152–154.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_2_152_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: Ioduri* (*). Nota II di LIVIO CAMBI, ERNESTINA DUBINI PAGLIA e GIANANGELO BARGIGIA, presentata (**) dal Socio L. CAMBI.

1. Abbiamo esteso al tetraioduro le ricerche esposte sul tetracloruro di germanio nella Nota precedente. Con l'ioduro risultano prodotti nettamente diversi dai clorosali già descritti. Gli iodoidrazinati ottenuti contengono tutti Ge^{II} (1).

La maggiore riducibilità di GeI_4 rispetto al tetracloruro è nota, ma finora non è stata osservata la riduzione operata dall'idrazina (2).

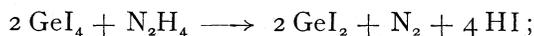
I caratteri degli iodosali che descriviamo si riassumono come segue.

i) In sospensione acquoso-nitrica, *riducono i sali d'argento*. È noto che l'idrazina in mezzo acido e nitrico non riduce Ag^+ . La riduzione venne seguita quantitativamente con soluzioni di AgBF_4 in mezzo debolmente alcalino, in atmosfera di CO_2 : l'argento ridotto presentava valori superiori agli equivalenti di idrazina.

ii) Dispersi in acqua, debolmente acida per HCl , precipitano, con l'idrogeno solforato, GeS idrato rosso scuro. Sono estremamente ossidabili all'aria, e in poche ore la reazione con H_2S scompare per l'ossidazione completa del Ge; allora precipita GeS_2 , alle acidità volute, note (HCl 6 N).

iii) Si idrolizzano in acqua, in presenza di aria, ossidandosi, e generano idrati analoghi a quelli già descritti per i clorosali, in generale con più spinte degradazioni rispetto al contenuto di idrazina.

2. Dai risultati sperimentali che esponiamo risulta che interviene il processo di riduzione corrispondente allo schema:



l'acido iodidrico si salifica con l'eccesso di idrazina oppure col solvente usato, ad esempio la piridina.

La reazione è certamente più complessa; è probabile che si inizi con una associazione instabile della idrazina col tetraioduro, e che questo prodotto primario si scinda riducendosi ad un complesso di Ge^{II} , eliminando poi

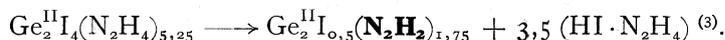
(*) Ricerca eseguita nel Laboratorio L. Cambi del Consorzio per la Laurea in Chimica Industriale, con sovvenzioni del CNR.

(**) Nella seduta del 13 gennaio 1962.

(1) In alcune preparazioni si sono avuti prodotti che probabilmente contenevano germanio ipovalente, rispetto alla valenza 2, ma finora non li abbiamo individuati in modo esauriente.

(2) GeI_2 , come è noto, si può preparare da GeI_4 per riduzione con acido ipofosforoso in mezzo iodidrico acquoso.

l'alogenoione per azione dell'idrazina, per giungere ai sali de-iodurati, ad esempio:



Dobbiamo ricordare che i sali, in cui si osserva la maggiore eliminazione di I^- rispetto al germanio, vennero ottenuti per successivi lavaggi a caldo con il solvente impiegato, soprattutto piridina. Verificammo che il solvente asportava iodidrato di idrazina. Descriviamo i sali seguenti:

1)	$\{\text{Ge}_2\text{I}_5(\text{N}_2\text{H}_4)_9\}$	preparato in acetonitrile
2)	$\{\text{Ge}_2\text{I}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_7\}$	» » »
3)	$\{\text{Ge}_2\text{I}_3(\text{N}_2\text{H}_2)_{0,5}(\text{N}_2\text{H}_4)_{4,5}\}$	» » piridina
4)	$\{\text{Ge}_2\text{I}(\text{N}_2\text{H}_2)_{1,50}(\text{N}_2\text{H}_4)_{1,25}\}$	» » »
5)	$\{\text{Ge}_2\text{I}_{0,60}(\text{N}_2\text{H}_2)_{1,70}(\text{N}_2\text{H}_4)_{0,20}\}$	» » »

Assumiamo le formule con Ge_2 per la chiarezza dei confronti. Non sono state possibili finora determinazioni del peso molecolare. Come per i cloruri, riportiamo le formule brute, desunte dall'analisi. Ammettiamo la presenza dei radicali $(\text{N}_2\text{H}_2)^{2-}$, senza escludere l'eventuale intervento di $(\text{N}_2\text{H}_3)^-$ laddove il contenuto di idrazina possa consentirlo. È evidente il processo di eliminazione successiva di I^- , ma non abbiamo ottenuto ancora sali senza iodo.

Mediante successivi lavaggi a 100° circa, impiegando complessivamente fino a 1,5 l di piridina per 10 gr di tetraioduro iniziale, in cinque successive esperienze, abbiamo ottenuto prodotti finali con il rapporto $2 \text{ Ge}/0,5 \div 0,75 \text{ I}$. Il prodotto limite del processo seguito appare cioè



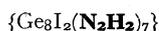
Le esperienze proseguono.

3. PARTE SPERIMENTALE. — Le preparazioni vennero tutte eseguite con le modalità indicate nella Nota I precedente, riguardante i clorosali, operando sempre in atmosfera di A secco e priva di ossigeno. L'assenza assoluta dell'ossigeno è in questo caso indispensabile data la rapida ossidabilità dei prodotti iodurati che descriviamo. Anche per le analisi abbiamo seguito i metodi descritti in precedenza. Il potere riducente degli iodosalì è stato determinato con AgBF_4 come sopra accennato.

Per le preparazioni in cui abbiamo impiegato l'acetonitrile, ci siamo preoccupati di verificare fino a quale grado potesse intervenire la reazione ben nota tra l'idrazina e il nitrile stesso, che porta alla formazione della 3,6-dimetil 1,2-diidro 1,2,4,5-tetrazina. Abbiamo osservato che in effetti agendo rapidamente, la formazione della diidrotetrazina è trascurabile; appare dopo un più lungo periodo di giacenza delle soluzioni. È stata svelata mediante l'ossidazione a tetrazina, dal caratteristico colore rosso vinoso.

(3) Si assumono per semplicità i rapporti $\text{Ge} : \text{N}_2\text{H}_4$ stechiometrici minimi, necessari per il processo schematizzato.

(4) Si è portati a considerare il polimero minimo probabile



Il sale 1) contiene Ge^{II} ; i dati ossidimetrici non ci hanno consentito però di definire la presenza di Ge^{IV} . Osserviamo che almeno una parte di I^- è presente come iodidrato di idrazina.

1) $\{\text{Ge}_2\text{J}_5(\text{N}_2\text{H}_4)_9\}$. - Alla sospensione di GeJ_4 in acetonitrile, venne aggiunta rapidamente l'idrazina anidra, nel rapporto 6,5 $\text{N}_2\text{H}_4/1$ Ge operando a 50-60° sotto viva agitazione in atmosfera di A secco per circa 60'. Si separa il sale incolore a freddo, che viene poi sospeso in acetonitrile; si lava con il solvente stesso a 70°. Il sale tenuto sotto vuoto per 24 ore ha dato alle analisi:

	trov. %	Ge 13,54 ;	J 60,30 ;	N 24,17
per $\{\text{Ge}_2\text{J}_5\text{N}_{18}\text{H}_{36}\}$	calc. %	13,60	59,42	23,60

2) $\{\text{Ge}_2\text{J}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_7\} \cdot 5 \text{CH}_3\text{CN}$. - Si opera come per la preparazione precedente, aggiungendo lentamente l'idrazina alla sospensione in acetonitrile di GeJ_4 , a freddo, nei rapporti 6 $\text{N}_2\text{H}_4/1$ Ge. Il sale precipitato si lava col solvente prima a freddo, poi a 60°; infine viene filtrato e mantenuto nel vuoto su potassa caustica per 12 ore. Contiene acetonitrile che perde rimanendo a lungo nel vuoto, decomponendosi parzialmente. All'analisi è risultato:

	trov. %	Ge 13,53 ;	J 46,85 ;	N_{idr} 18,44 ;	N_{tot} 24,90
per $\{\text{Ge}_2\text{J}_4\text{N}_{19}\text{C}_{10}\text{H}_{43}\}$	calc. %	13,42	46,90	18,11	24,50

3) $\{\text{Ge}_2\text{J}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_5-\text{H}\}$. - Alla soluzione piridica di GeJ_4 si aggiunge N_2H_4 anidra nel rapporto 7,5 $\text{N}_2\text{H}_4/1$ Ge. La soluzione si decolora precipitando il sale bianco. Si riscalda a 50° per 30' sotto viva agitazione. Si filtra e si lava con piridina a 80°; il sale tenuto nel vuoto su H_2SO_4 ha dato alle analisi:

	trov. %	Ge 21,89 ;	J 55,80 ;	N 21,18
per $\{\text{Ge}_2\text{J}_3\text{N}_{10}\text{H}_{19}\}$	calc. %	21,20	55,58	20,43

4) $\{\text{Ge}_2\text{J}(\text{N}_2\text{H}_4)_{2,75}-3\text{H}\}$. - Alla emulsione in piridina di idrazina anidra, si aggiunge lentamente la soluzione piridica di GeJ_4 operando con rapporti 10 $\text{N}_2\text{H}_4/1$ Ge, sotto viva agitazione e in corrente di A secco. Tempo di reazione 30'. Si separa il sale giallo che viene lavato più volte con piridina a caldo. Il sale trattiene piridina che si elimina nel vuoto a lungo. Il sale che descriviamo, dopo essere stato nel vuoto per 12 ore, conteneva ancora circa 0,12 mol. di piridina per 1 Ge. Le analisi sono:

	trov. %	Ge 38,40 ;	J 33,00 ;	N_{idr} 20,36
per $\{\text{Ge}_2\text{JN}_{5,5}\text{H}_8\}$	calc. %	38,51	33,69	20,42

5) $\{\text{Ge}_2\text{J}_{0,60}(\text{N}_2\text{H}_4)_{1,90}-3,40\text{H}\}$. - Alla soluzione piridica di GeJ_4 si aggiunge N_2H_4 lentamente, nel rapporto 7 $\text{N}_2\text{H}_4/1$ Ge. Si riscalda a 100° il sale giallo formatosi che, filtrato, viene sospeso in piridina a 90°. Si filtra e si lava ripetutamente con piridina all'ebollizione. Il sale contiene ancora 0,25 moli di piridina per 1 Ge; alle analisi ha dato:

	trov. %	Ge 48,10 ;	J 24,81 ;	N_{idr} 17,77
per $\{\text{Ge}_2\text{J}_{0,60}\text{N}_{3,80}\text{H}_{4,20}\}$	calc. %	48,65	25,50	17,83.