

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIII.

1906

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1906

Chimica agraria. — *Sulla spontanea formazione della diciandiamide nei prodotti concimanti contenenti cianamide calcica.*  
Nota del dott. R. PEROTTI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Fino dall'anno 1903 mi si presentò l'occasione d'iniziare alcune ricerche su un nuovo concime azotato contenente come principio attivo la calciocianamide, conosciuto sotto il nome di « Kalkstickstoff » e che il prof. G. Cuboni potè procurarmi, per mezzo del R. Enotecnico italiano di Berlino, direttamente dalla « Cyanid-Gesellschaft ».

Il campione gentilmente inviatomi era alquanto abbondante, così che con esso potei lavorare per oltre due anni pur rimanendome al presente una certa quantità. Fu appunto durante questo tempo, in cui a più riprese dovetti servirmi di esso, ch'ebbi agio di notare alcuni fatti per i quali mi si dimostrò che il prodotto, quale è posto in commercio, va soggetto a notevoli mutamenti della propria composizione, di alcuni dei quali non subito potei rendermi ragione.

Lasciando da parte la perdita di ammoniaca cui dà luogo il concime e che già feci notare, specialmente se esso non è conservato in ambiente secco, debbo ora limitarmi a segnalare un'alterazione cui il medesimo va incontro relativamente al contenuto in cianamide calcica, e che deve ritenersi di una molto maggiore importanza poichè, mentre alla perdita di ammoniaca è sempre possibile ovviare senza risentire temibili conseguenze, non può dirsi quali queste possano riuscire quando cambia il titolo in cianamide calcica del prodotto per il fatto della spontanea trasformazione di essa in diciandiamide come nella presente Nota vengo a dimostrare.

È noto come tenessi dietro al contenuto in calciocianamide del prodotto ed alle variazioni ch'essa potesse subire dosando con un nuovo metodo la calciocianamide stessa, precipitandola dalle soluzioni acquose con nitrato di argento centinormale in presenza di piccole quantità di ammoniaca <sup>(1)</sup>. Anzi, colgo la presente occasione per dire che in seguito ad ulteriori numerose determinazioni eseguite, debbo dichiararmi perfettamente soddisfatto del metodo stesso che ho trovato capace di fornirmi le migliori approssimazioni desiderabili.

Pienamente compreso quindi della sicurezza del processo analitico, potei ben presto assodare la circostanza che nel campione del concime il quale

<sup>(1)</sup> R. Perotti, *Dosaggio della cianamide ed applicazioni*. Gazz. chim. ital., t. XXXV, p. II, 1905.

formava oggetto del mio studio, con il progredire del tempo, andava continuamente scemando il titolo in  $\text{CN}_2\text{Ca}$ .

Infatti una serie di determinazioni eseguite in diverse epoche degli anni 1904 e 1905 su di esso, mi portò a dei risultati sui quali non poteva cadere dubbio e che qui appresso riassumo:

Per cento:

marzo	1904	$\text{CN}_2\text{Ca}$	=	14,60
maggio	"	"	=	13,30
ottobre	"	"	=	9,35
"	1905	"	=	{ 0,87
				{ 0,80

Per essi si scorge quale diminuzione subisse la calciocianamide, la quale al presente non costituisce che una parte minima del peso dell'intero concime ed appena il 5,8 % della calciocianamide contenuta nel campione al principio delle ricerche.

Stabilito un tale fatto, per fare un primo passo verso la spiegazione di esso, tentai determinare se questa scomparsa della calciocianamide s'accordasse con una qualche perdita dell'azoto contenuto nel concime; ma eseguito il dosaggio dell'azoto totale di esso, col metodo Kjeldhal, ottenni:

Per cento:

$$\text{N} = \begin{cases} 12,63 \\ 12,20 \end{cases}$$

mentre originariamente il campione ne conteneva il 15,80 %; cosicchè, pur constatando una perdita di circa il 3,30 % di azoto, questa non poteva in alcun modo spiegarmi la notevole diminuzione della calciocianamide in parola.

Conclusi che dessa dovesse trasformarsi in altri composti.

E per intraprendere sistematicamente le ricerche atte a portarmi alla conoscenza di questi composti, incominciai dal preparare l'estratto alcoolico del concime, dal determinare la percentuale e dal fare con esso alcuni primi saggi.

In un palloncino tarato da gr. 250 pesai gr. 2,5 del mio campione di "Kalkstickstoff" e versai su di esso dell'alcool ad 80° fino al volume segnato. Dopo avere accuratamente agitato il tutto, lasciai in riposo il recipiente per 48 ore, trascorse le quali filtrai il liquido procurando di mantenerne costante il volume.

I.  $\text{Cm}^3$  25,0 di questa soluzione svaporati a bagnomaria e seccati a 110° C dettero un residuo di gr. 0,0455;

II.  $\text{Cm}^3$  50,0 della medesima soluzione svaporati e seccati come sopra, dettero un residuo di gr. 0,0885;

Per cento:

$$\text{estratto} = \begin{cases} 18,20 \\ 17,70 \end{cases}$$

Il residuo cristallizzato di queste e di altre successive svaporazioni, ripreso con acqua distillata, fornì una soluzione che, separata per filtrazione da una piccolissima quantità di sostanze insolubili, con nitrato d'argento in ambiente ammoniacale non dette alcun apprezzabile precipitato, che invece si ottenne con lo stesso reattivo acido per  $\text{HNO}_3$ , di color bianco, non alterabile alla luce e solubile in eccesso di  $\text{NH}_3$ .

Procedei ad una preparazione in grande della sostanza cristallina segnalata, operando l'estratto alcoolico con 100 gr. del concime in  $200 \text{ cm}^3$  di alcool ad  $80^\circ$ : svaporando poi questo e depurando il residuo cristallizzando altre due volte dall'alcool ed infine una terza volta dall'acqua.

Ottenni per tal mezzo una bellissima sostanza unica cristallizzata che non tardai a riconoscere per diciandiamide.

Infatti la sostanza cristallizza dall'acqua e dall'alcool in cui non è molto solubile, in sottili tavole o fogliette trimetriche, riunite in grandi ciuffi cristallini, insolubili in etere.

Brucia completamente.

Fonde a  $205^\circ \text{C}$  precisi.

La soluzione acquosa precipita con nitrato di argento in aghi bianchi difficilmente solubili in acqua a freddo e contenente  $\text{HNO}_3$ ; più facilmente a caldo.

Volli eseguire alcune determinazioni di azoto su una parte della sostanza nuovamente depurata ed essiccata nel vuoto.

I. Gr. 0,0842 di sostanza dettero  $\text{cm}^3$  47,8 di azoto alla temperatura di  $15,0^\circ \text{C}$  ed alla pressione di 758 mm.

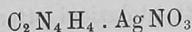
II. Gr. 0,0754 di sostanza dettero  $\text{cm}^3$  44,2 di azoto alla temperatura di  $19,0^\circ \text{C}$  ed alla pressione di 749 mm.

Per cento:

I	Trovato II	Calcolato per $\text{C}_2 \text{N}_4 \text{H}_4$
N = 66,31	66,39	66,66

Ma se tali analisi stabiliscono che la sostanza non possa essere cianamide calcica poichè l'azoto calcolato per  $\text{CN}_2 \text{Ca}$  sarebbe = 35,0%, lasciano il dubbio che essa possa avere una formola metà di quella calcolata ed essere semplicemente cianamide:  $\text{CN}_2 \text{H}_2$ . Perciò, ad evitare qualsiasi obiezione, ho voluto determinare il peso molecolare del composto valendomi della combinazione ch'esso forma con il nitrato di argento.

Specialmente per i lavori di F. Beilstein e di A. Geuther <sup>(1)</sup>, si trovò fin da parecchio tempo fa che il composto ottenuto trattando la soluzione acquosa della diciandiamide con nitrato d'argento ha la formola:



ed esso può ottenersi puro con non molta difficoltà. Preparato quindi un tale composto, lavatolo con acqua fredda ripetute volte ed essiccatolo nel vuoto, procedetti alla determinazione in esso dell'argento mediante semplice calcinazione.

I. Gr. 0,2015 della sostanza calcinata in crogiuolo di porcellana dettero a costanza di peso gr. 0,0855 di argento metallico.

II. Gr. 0,1940 della medesima nello stesso modo trattati dettero gr. 0,0820 di argento metallico.

Per cento:

Trovato	Calcolato per $C_2H_4N_4 \cdot AgNO_3$
I	II
Ag = 42,4	42,2
	42,5

Per la concordanza di queste cifre, nonchè per la genesi e per i caratteri fisici e chimici, rimane dimostrata la natura del derivato argentario così che, ponendo  $Ag = 108$ , la percentuale della sostanza con esso combinata, detratto il peso del gruppo  $NO_3$ , porta ad una cifra di 84 che rappresenta il peso molecolare della diciandiamide.

Quantunque il fatto della spontanea trasformazione della cianamide in diciandiamide fosse già noto, pure la dimostrazione del medesimo fatto verificantesi nel prodotto concimante posto in commercio e contenente calcio-cianamide — con la quale potrebbe forse ottenersi con una certa facilità, poichè alla tendenza della cianamide a polimerizzarsi, s'accoppierebbe la capacità dell'atomo di calcio a distaccarsi e ad idratarsi per azione dell'umidità ambiente — mi pare che debba essere preso in molta considerazione. E ciò non tanto per la circostanza che la conoscenza di esso viene a gettare una maggiore luce sulla composizione chimica e sulle proprietà del concime, il quale viene a presentarsi sempre sotto qualche punto di vista nuovo ed interessante, quanto anche perchè con esso è possibile ottenere la spiegazione di alcuni fatti dei quali finora non si poteva dire la ragione.

Accennerò a tal proposito ad una divergenza sorta tra i risultati degli studi miei e quelli del prof. A. Frank di Charlottenburg, l'illustre preparatore del prodotto artificiale concimante in questione.

(1) F. Beilstein u. A. Geuther, *Notiz über des Dicyandiamid*, Ann. 123, 241.

Questi, in una visita di cui recentemente onorò il laboratorio ove lavoro, mi fece notare come io avessi altra volta sostenuto che non tutto l'azoto contenuto nel « Kalkstickstoff » si trovasse sotto forma di calciocianamide, ma che solo una terza parte di esso appartenesse a questa combinazione. Deducevo ciò dalle concordanti titolazioni ottenute con nitrato d'argento ammoniacale centinormale sul campione del prodotto che era a mia disposizione e che avevano portato ad un contenuto in  $\text{CN}_2\text{Ca}$  del 14,60 %, mentre quello dell'azoto totale era del 15,80 %. Il Frank d'altra parte, preparando la calciocianamide per mezzo dell'estratto del concime, trovava l'azoto totale sensibilmente concordante con il peso di quella, e sosteneva in conseguenza che l'azoto del prodotto trovavasi esclusivamente sotto forma di cianamide calcica.

Ora, pur ammettendo che il metodo seguito dal Frank non potesse presentare qualche lato debole, dato quanto ho di sopra esposto circa la spontanea trasformazione della calciocianamide in diciandiamide, la quale non dà precipitato con nitrato di argento ammoniacale e che perciò non può venir dosata con il mio metodo come la calciocianamide quando si trova nelle soluzioni acquose, è facile mettere d'accordo i due modi di vedere. Il Frank possedendo campioni di recente fabbricazione, poteva benissimo trovare la quasi totalità dell'azoto sotto forma di  $\text{CN}_2\text{Ca}$ : io che avevo un campione già da parecchio tempo preparato, trovavo che la calciocianamide rappresentava solo una parte dell'azoto totale. Ho, difatti, sufficientemente illustrato come il tenore in calciocianamide del mio campione andasse con una certa rapidità scemando fino a divenire quasi nullo, così che l'azoto residuo nel campione per il 12,5 % viene sensibilmente a corrispondere a quello contenuto nell'estratto alcoolico che, aggirandosi intorno al 18 %, è dato quasi esclusivamente da diciandiamide.

Ma ben altro interesse presenta il fatto della spontanea trasformazione della calciocianamide in diciandiamide, per le conseguenze che possono derivarne in rapporto alla utilizzazione del prodotto nella pratica agricola.

Il concime si trasforma. In esso si produce con una certa facilità diciandiamide; così che molto difficilmente è possibile si dia il caso che in un campione non si trovi in quantità maggiori o minori questo composto. Ora, si deve constatare come in tutti gli studi — che ormai cominciano ad essere veramente numerosi — istituitisi con il « Kalkstickstoff », non si è tenuto affatto conto della diciandiamide e per un pezzo si è seguito ad attribuire le proprietà fisiche, chimiche, fisiologiche e concimanti del prodotto soltanto alla calciocianamide o ad altri composti più o meno ipotetici quali l'azoturo di calcio. Si rende quindi palese la necessità d'invadere tutto un nuovo campo di ricerche, dalle quali per ora non si può dire che cosa potrà conseguire.

Se alla diciandiamide soltanto, od alla calciocianamide, od in quale mi-

sura all'una ed all'altra si debbano attribuire le proprietà venefiche del « Kalkstickstoff »; se alla prima anzichè alla seconda spetti un maggior valore concimante; quale ufficio la diciandamide — che si forma come primo prodotto dell'azione dell'acqua sulla calciocianamide — compia nei processi di pratica trasformazione del prodotto; quale convenienza od altro possa eventualmente esservi nel favorire industrialmente lo spontaneo processo della trasformazione della calciocianamide in diciandamide, ecc., sono tutti quesiti che io mi sono già proposti, ed ai quali spero di poter dare prossimamente una risposta sperimentale.

**Fisiologia.** — *Sul riflesso orbicolare delle palpebre nel pescecanne (Scyllium)* (1). Nota del dott. G. VAN RYNBERK, presentata dal Socio L. LUCIANI.

È noto quanta importanza la clinica neuropatologica attribuisce alle varie modalità del riflesso orbicolare delle palpebre nell'uomo (2). Nel corso d'alcuni esperimenti sulla respirazione nei pescicani (*Scyllium catulus*) (3) ebbi l'agio di osservare alcuni fatti in riguardo a questo riflesso, che mi sembrarono interessanti, sicchè ne feci l'oggetto d'una piccola ricerca apposta, procedendo nel seguente modo.

Sospendeva uno Scillio orizzontalmente a fior d'acqua, mediante un laccio piuttosto lento intorno al tronco, subito dietro alle pinne toraciche, ed un altro, stretto, alla coda. Dopo pochi minuti di rabbiosa ribellione gli animali si adattano a questa posizione e si mantengono tranquilli, respirando regolarmente.

A questo punto io cominciava una serie di stimolazioni meccaniche in varie parti del corpo per vedere da quali punti ed in quali condizioni mi fosse dato osservare il riflesso. Come stimolo debole mi serviva una lunga spilla applicata colla punta o colla capocchia, per semplice contatto o per strisciamento. Come stimolo forte usava una pinza dritta, a punte acute, colla quale sollevava cautamente e stringeva una piccola piega di cute o di mucosa. I risultati di questi esperimenti sono i seguenti.

(1) Lavoro eseguito nella sezione di Fisiologia della Stazione Zoologica di Napoli durante l'estate 1905.

(2) Per la discussione critica dei fatti vedi U. Cerletti, *Sopra un nuovo riflesso del volto*. Annali dell'Istituto Psichiatrico della R. Università di Roma, vol. I, 1902; ed A. Zeri, *Del riflesso trigemino facciale o trigemino orbicolare delle palpebre*. Ibidem, vol. III, fasc. 2°, pag. 269-304, 1901; i quali autori danno pure per esteso la letteratura dell'argomento.

(3) Vedi le Note precedenti in questi Rendiconti, vol. XIV, 2° sem. 1905, fasc. 9, 10 e 12.