

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

le ricerche procedono con grande lentezza, e dopo poco, occorre cominciare da capo. Dippiù, i prodotti sono costosissimi.

Ripeteremo questa reazione, allo scopo di completare lo studio delle due basi.

Ad ogni modo, i fatti elencati ci sembrano già molto concludenti per la costituzione anche dei prodotti dello ioduro di metile sul tetrametilpirrolo.

In queste esperienze fummo coadiuvati dal laureando Ghizzoni Enrico, che delle stesse farà oggetto di tesi di laurea.

Chimica fisica. — *La cianamide quale solvente crioscopico* ⁽¹⁾.
Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

Lo studio delle trasformazioni cui è soggetta la cianamide e i suoi derivati, al quale mi sono proposto di portare qualche nuovo contributo sperimentale, richiedeva la conoscenza preliminare di alcune caratteristiche fisico-chimiche della cianamide e de' suoi prodotti di trasformazione e, insieme, qualche conoscenza sul loro comportamento reciproco.

A tale scopo, in una prima serie di ricerche, i cui risultati sono esposti in questa Nota, ho fatto oggetto di studio il comportamento della cianamide quale solvente crioscopico. In una serie successiva, la ricerca venne estesa allo studio di alcuni sistemi binari fra i composti *cianamide*, *diciandiamide*, *urea* e *acqua*, e infine allo studio cinetico e termodinamico della reazione di trasformazione della *cianamide* in *diciandiamide*. I risultati di queste indagini verranno comunicati tra breve.

A determinare l'indirizzo di ricerca sopraindicato non fu estraneo il concetto di giungere per tale via a chiarire alcune questioni di costituzione, rimaste finora oscure, nel campo dei derivati della cianamide. I risultati ottenuti non ebbero peraltro da questo punto di vista che limitata importanza.

La preparazione della cianamide, sebbene agevolata oggi dalla preparazione industriale del suo derivato calcico, non è tuttora scevra di difficoltà, dipendenti soprattutto dall'alta sua labilità. Il prodotto del quale mi sono servito per le ricerche di cui do conto, venne ottenuto col procedimento seguente: dall'estratto acquoso del prodotto industriale venne separato, col metodo descritto dall'Ulpiani ⁽²⁾, il sale di calcio dell'acido cianamidocarbonico. Scomponendo questo sale con acido solforico diluito si ottiene, dopo filtrazione, una soluzione acquosa concentrata di cianamide, dalla quale questa può essere estratta con etere aggiungendo alla soluzione acquosa

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica agraria della R. Scuola superiore di Agricoltura di Milano.

⁽²⁾ Brev. It., 224/110

solfato sodico anidro in quantità sufficiente per fissare tutta l'acqua presente. Il prodotto ottenuto dalla distillazione di questa prima soluzione eterea può essere riestratto con etere anidro, dal quale, per distillazione, il prodotto viene ottenuto sufficientemente puro.

Il metodo, sebbene meno laborioso di quelli precedentemente usati, non dà, tuttavia, che rendimenti molto bassi.

La determinazione della costante crioscopica della cianamide venne condotta per duplice via: in base alla relazione termodinamica di van't Hoff e per mezzo della misura diretta degli abbassamenti crioscopici.

La determinazione del calore di fusione della cianamide venne eseguita col metodo consueto, usando quale calorimetro un tubo Dewar a tripla parete.

Il risultato di cinque determinazioni del calore di fusione della cianamide ha dato il valore medio

$$\text{cal. } 49,8$$

con un errore probabile di $\pm 0,7$.

Il valore della costante crioscopica, calcolata in base alla nota relazione di van't Hoff

$$K = \frac{0,02 T^2}{L},$$

è, per $L = 49,8$, $T = 315$ (¹),

$$39,8.$$

La determinazione della costante crioscopica in base alla misura diretta degli abbassamenti crioscopici venne compiuta sciogliendo in cianamide le seguenti sostanze:

Acqua, alcool etilico, urea, diciandiamide e formamide.

Quale solvente crioscopico la cianamide ha comportamento normale; cristallizza spontaneamente con sopraffusione di 3 o 4 decimi di grado e con un notevole numero di centri di cristallizzazione. Ogni determinazione crioscopica venne eseguita almeno in doppio, usando sempre le opportune cautele per rendere minimi gli errori sperimentali, non solo, ma anche per evitare gli errori dovuti all'alta igroscopicità e alla labilità del solvente.

La cianamide usata quale solvente, preventivamente essiccata per alcuni giorni su anidride fosforica, a pressione ridotta, riscaldata in tubetto, fondeva a 40°.

(¹) Quale punto di fusione della cianamide è adottata la temperatura di 42°9, determinata col metodo crioscopico.

La determinazione del punto di fusione col metodo crioscopico conduce peraltro, come di regola, a risultati più elevati. Tre diverse determinazioni hanno dato per punto di fusione i valori 42.8, 42.8, 42.9.

Degli altri prodotti, sperimentati quali soluti, la diciandamide venne ottenuta dalla calciocianamide commerciale e purificata per successive ricristallizzazioni. La formamide venne ottenuta dal prodotto « Kahlbaum » per distillazione frazionata su cloruro calcico a pressione ridotta, e presentava, al crioscopio, il punto di congelamento — 0°.40.

La serie delle determinazioni eseguite ha dato i seguenti risultati:

I. — SOLUZIONI DI ACQUA IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN ₂ H ₂ gr.	Acqua H ₂ O gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	6.750	0.119	2.78 } 2.78 }	2.78	28.4
2	6.750	0.186	4.30 } 4.31 }	4.30	28.1
3	6.750	0.225	5.00 } 5.00 }	5.00	27.0
4	6.750	0.332	7.12 } 7.12 }	7.12	26.1

II. — SOLUZIONI DI ALCOOL ETILICO IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN ₂ H ₂ gr.	Alcool etilico C ₂ H ₅ O gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	8.180	0.212	1.51 } 1.51 }	1.51	28.1
2	8.180	0.284	2.09 } 2.08 }	2.08	27.6
3	8.180	0.346	2.48 } 2.48 }	2.48	27.0
4	8.180	0.451	3.22 } 3.22 }	3.22	26.9
5	8.180	0.625	4.40 } 4.41 }	4.40	26.5
6	8.180	0.752	5.31 } 5.31 }	5.31	26.6

III. — SOLUZIONI DI FORMAMIDE IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Formamide CONH_2 gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	5.552	0.146	1.79 } 1.80 }	1.79	30.7
2	5.552	0.221	2.70 } 2.70 }	2.70	30.5
3	5.552	0.324	3.96 } 3.96 }	3.96	30.5
4	5.552	0.358	4.32 } 4.32 }	4.32	30.2
5	5.552	0.427	5.21 } 5.21 }	5.21	30.5

IV. — SOLUZIONI DI UREA IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN_2H_2 gr.	Urea CON_2H_4 gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	5.760	0.120	1.03 } 1.03 }	1.03	29.7
2	5.760	0.206	1.74 } 1.74 }	1.74	29.2
3	5.760	0.250	2.11 } 2.10 }	2.10	29.1
4	5.760	0.312	2.63 } 2.63 }	2.63	29.2
5	5.760	0.395	3.34 } 3.33 }	3.33	29.2
6	5.760	0.498	4.19 } 4.20 }	4.19	29.1

V. — SOLUZIONI DI DICIANDIAMIDE IN CIANAMIDE.

Numero d'ordine	Cianamide CN ₂ H ₂ gr.	Diciandiamide C ₂ N ₄ H ₄ gr.	Valori di Δ		Costante crioscopica K
			sperimentali	medi	
1	5.	0.145	1.12) 1.12)	1.12	32.5
2	5.	0.212	1.63) 1.63)	1.63	32.3
3	5.	0.250	1.91) 1.91)	1.91	32.1
4	5.	0.344	2.63) 2.63)	2.63	32.1
5	5.	0.442	3.41) 3.41)	3.41	32.4
6	5.	0.500	3.90) 3.90)	3.90	32.8

Quale risultato delle determinazioni dirette della costante crioscopica, appare anzitutto una notevole divergenza fra i valori ottenuti in base alla relazione di van't Hoff e quelli ottenuti col metodo empirico: divergenza che non è, peraltro, senza esempio, specie tra i solventi di costituzione analoga a quello studiato. In secondo luogo, le variazioni della costante crioscopica per una stessa soluzione in funzione della concentrazione del soluto pongono in rilievo uno spiccato potere associante della cianamide, che, come di regola, è massimo pei composti a funzione ossidrilica (*acqua ed alcool etilico*), e va via via decrescendo attraverso l'*urea*, la *formamide* e la *diciandiamide*.