

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica-fisica. — *La tensione superficiale e l'idratazione in soluzione.* Nota di M. PADOA e G. TABELLINI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *I sistemi binari cianamide-acqua, cianamide-urea e cianamide-diciandiamide* ⁽¹⁾. Nota di M. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI.

In una serie di ricerche, di cui ho dato conto in una Nota precedente ⁽²⁾, ho fatto oggetto di studio il comportamento della cianamide quale solvente crioscopico. Allo scopo di giungere ad una più esatta conoscenza del comportamento reciproco dei composti studiati, mi sono indotto, di fronte alle notevoli anomalie di carattere associativo, che sono emerse dalle ricerche crioscopiche, a completare lo studio dei sistemi binari *cianamide-acqua, cianamide-urea e cianamide-diciandiamide*. I risultati di tale ricerca sono oggetto della presente Nota.

Per tutti e tre i sistemi studiati, la ricerca venne limitata all'esame delle curve di congelamento. Le determinazioni vennero eseguite seguendo i metodi consueti. Le curve di congelamento del sistema *cianamide-acqua*, nel quale più notevoli si presentano le anomalie crioscopiche di carattere associativo, vennero determinate con termometro Beckmann al centesimo di grado; quelle dei sistemi *cianamide-urea e cianamide-diciandiamide*, con termometro al decimo.

Nello studio dei sistemi *cianamide-urea e cianamide-diciandiamide* la ricerca ha naturalmente dovuto esser limitata al campo di stabilità della cianamide, il cui limite superiore può porsi, nelle condizioni sperimentali delle ricerche presenti, fra 90° e 100° ⁽³⁾. Nei diagrammi che seguono, le linee tratteggiate indicano l'andamento probabile delle curve di congelamento a temperature superiori a quelle che segnano il limite di stabilità della cianamide.

Per quanto ha riguardo alla preparazione e alla purezza dei prodotti adoperati, mi richiamo alla mia Nota precedentemente citata.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola superiore di agricoltura, di Milano.

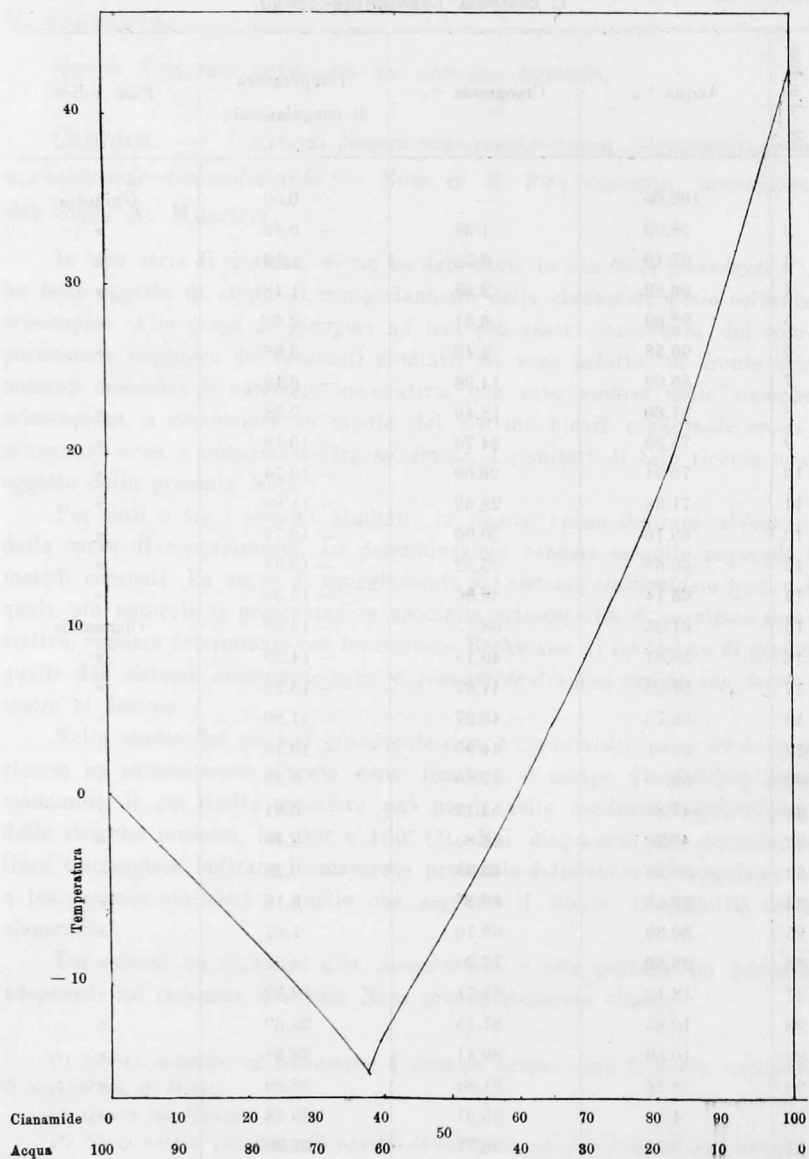
⁽²⁾ Questi Rendiconti.

⁽³⁾ Giova notare, (ciò che sarà oggetto di una Nota successiva) che la trasformazione della cianamide solida procede lentissima a temperatura ordinaria; e anche alla temperatura di fusione, è solo sensibile dopo alcuni giorni. Nel limite di alcuni minuti, la velocità di trasformazione è ancora trascurabile a 80°.

I risultati delle ricerche compiute sono raccolti nei prospetti che seguono :

I. Sistema *Cianamide-Acqua*.

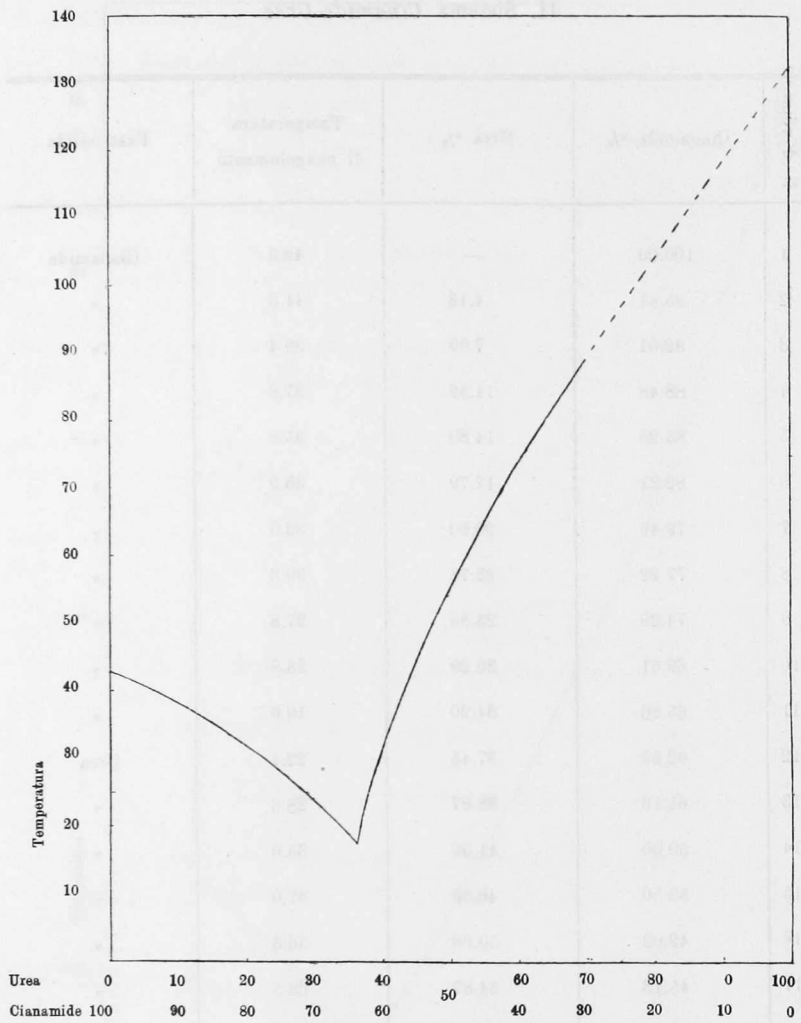
N. d'ordine	Acqua %	Cianamide %	Temperatura di congelamento	Fase solida
1	100.00	—	0.00	Ghiaccio
2	98.62	1.38	— 0.62	"
3	97.42	2.58	— 1.13	"
4	96.62	3.38	— 1.48	"
5	93.69	6.31	— 2.60	"
6	90.58	9.42	— 3.96	"
7	85.02	14.98	— 6.19	"
8	81.60	18.40	— 7.58	"
9	75.30	24.70	— 10.19	"
10	73.91	26.09	— 10.74	"
11	71.38	28.62	— 11.88	"
12	69.10	30.90	— 12.72	"
13	66.68	33.32	— 13.93	"
14	63.14	36.86	— 15.39	"
15	61.25	38.75	— 15.59	Cianamide
16	59.81	40.19	— 14.39	"
17	58.33	41.67	— 13.23	"
18	56.73	43.27	— 11.80	"
19	55.01	44.99	— 10.76	"
20	52.40	47.60	— 8.92	"
21	47.88	52.12	— 5.81	"
22	43.20	56.80	— 2.49	"
23	39.65	60.35	+ 0.28	"
24	33.63	66.37	5.12	"
25	30.30	69.70	7.85	"
26	23.80	77.20	14.50	"
27	18.19	81.71	19.32	"
28	12.85	87.15	25.60	"
29	10.59	89.41	28.58	"
30	8.16	91.84	32.00	"
31	4.69	95.31	35.78	"
32	3.23	96.77	37.90	"
33	2.68	97.32	38.60	"
34	1.76	98.24	40.12	"
35	—	100.00	42.90	"



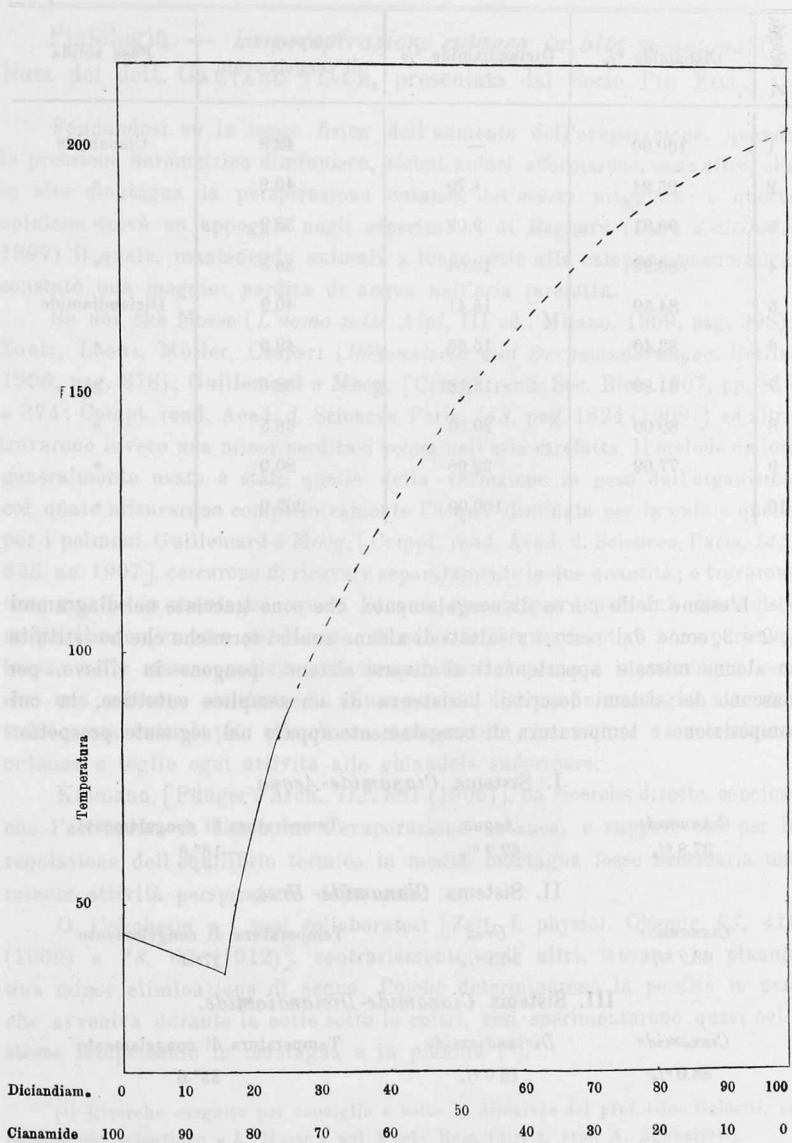
Diagr. I. Sistema *Cianamide-Acqua*.

II. Sistema *Cinamide-Urea*.

N. d'ordine	Cianamide %	Urea %	Temperatura di congelamento	Fase solida
1	100.00	—	42.9	Cianamide
2	95.84	4.16	41.3	"
3	92.01	7.99	39.4	"
4	88.48	11.52	37.6	"
5	85.20	14.80	35.8	"
6	82.21	17.79	33.9	"
7	79.40	20.60	32.0	"
8	77.22	22.78	30.3	"
9	74.20	25.80	27.8	"
10	69.61	30.29	23.8	"
11	65.80	34.20	19.6	"
12	62.55	37.45	22.4	Urea
13	61.13	38.87	28.6	"
14	59.00	41.00	35.0	"
15	53.50	46.50	47.0	"
16	49.02	50.98	56.3	"
17	45.13	54.87	63.5	"
18	41.90	58.10	68.7	"
19	39.06	60.94	74.8	"
20	32.79	67.21	84.8	"
21	30.70	69.30	88.4	"
22	—	100.00	132.00	"



Diagr. II. Sistema *Cianamide-Urea*.



Diagr. III. Sistema *Cianamide-Diciandiamide*.

III. Sistema *Cianamide-Diciandiamide*.

N. d'ord.	Cianamide %	Diciandiamide %	Temperatura di congelamento	Fase solida
1	100.00	—	42.9	Cianamide
2	95.24	4.70	40.9	"
3	90.91	9.09	38.9	"
4	86.96	13.04	36.8	"
5	84.59	15.41	40.9	Diciandiamide
6	83.40	16.60	49.6	"
7	81.80	18.18	58.6	"
8	80.00	20.00	66.5	"
9	77.02	22.98	80.0	"
10	—	100.00	205.0	"

L'esame delle curve di congelamento, che sono tracciate nei diagrammi 1, 2 e 3, come del resto i risultati di alcune analisi termiche che ho istituite su alcune miscele appartenenti ai diversi sistemi, pongono in rilievo, per ciascuno dei sistemi descritti, l'esistenza di un semplice eutettico, la cui composizione e temperatura di congelamento appare nel seguente prospetto:

I. Sistema *Cianamide-Acqua*.

<i>Cianamide</i>	<i>Acqua</i>	Temperatura di congelamento
37.8 %	62.2 %	— 16°.6

II. Sistema *Cianamide-Urea*.

<i>Cianamide</i>	<i>Urea</i>	Temperatura di congelamento
63.9 %	36.1 %	17°.4

III. Sistema *Cianamide-Diciandiamide*.

<i>Cianamide</i>	<i>Diciandiamide</i>	Temperatura di congelamento
85.0 %	15.0 %	35°.6