

9. Dora BIANCHI COLUCCI. — Sulla preparazione della cianammide.

Dovendo eseguire una serie di preparazioni per le quali occorre adoperare la cianammide, si è presentata la necessità di disporre di una certa quantità di tale prodotto.

Sono stati, perciò, passati in rassegna vari metodi di preparazione di esso, per accertare quale fosse il più conveniente nei riguardi della resa, della facilità di preparazione e della disponibilità delle materie prime.

Risultano dalla letteratura i seguenti dati circa la preparazione della cianammide, a partire da una materia prima di basso costo quale la calciocianammide.

Un metodo di preparazione della cianammide dalla calciocianammide, descritto da F. Baum ⁽¹⁾ si basa sull'estrazione di questa con acqua, a freddo, neutralizzando l'estratto acquoso con acido solforico ed evaporando nel vuoto la soluzione di cianammide filtrata dal gesso. Con questo metodo si ha però una grande perdita di cianammide, poichè l'evaporazione del liquido, che può durare anche parecchie ore, dà modo ad essa di polimerizzarsi in diciandiammide. Questo processo di polimerizzazione viene facilitato anche dal fatto che la reazione del liquido durante l'evaporazione, tende a diventare alcalina.

Un altro metodo che presenta lo stesso inconveniente dell'evaporazione di una soluzione acquosa, è quello proposto da F. Reis ⁽²⁾. Egli procede all'estrazione della cianammide, sbattendo calciocianammide, con acido ossalico, filtrando l'ossalato di calcio ed evaporando poi nel vuoto la soluzione acquosa di cianammide.

Anche un altro metodo successivamente elaborato da E. A. Werner ⁽³⁾ e che presenta a prima vista dei vantaggi su quelli sopra riassunti, non dà tuttavia dei risultati soddisfacenti. Questo metodo evita l'impiego di forti quantità di acqua e la successiva evaporazione nel vuoto, adoperando nella neutralizzazione della calciocianammide una soluzione diluita

⁽¹⁾ Biochem. Z., 26, 330 (1910).

⁽²⁾ Biochem. Z., 25, 466 (1910).

⁽³⁾ J. Chem. Soc., 109, 1325 (1916).

di acido acetico, lasciando essiccare poi all'aria la pasta ottenuta, per 24 ore ed estraendo infine in Soxhlet con etere. Un primo inconveniente di questo procedimento si presenta durante la neutralizzazione, poichè il raffreddamento eseguito semplicemente con acqua fredda non è sufficiente ad eliminare il forte aumento di temperatura che si ha all'aggiunta dell'acido acetico.

Inoltre la presenza dell'acqua che non è possibile eliminare in sole 24 ore, per semplice esposizione all'aria, facilita la polimerizzazione della cianammide durante l'estrazione in Soxhlet.

Si deve anche tener presente che durante l'essiccamento la massa tende a diventare nettamente alcalina, favorendo già in questo modo il processo di polimerizzazione. Una prova in bianco, eseguita, facendo bollire a ricadere una soluzione di cianammide in etere, ha dimostrato che già dopo mezz'ora si è avuta completa trasformazione nel suo polimero diciandiammide.

Per alcune particolarità è importante far rilevare i risultati con il metodo di preparazione della cianammide da tiurea ed ossido di mercurio, descritto da E. Winterstein e K. A. Küng ⁽⁴⁾. Gli AA. infatti, procedono alla preparazione con gli accorgimenti che non furono successivamente osservati da altri:

Impiego di una quantità minima di acqua, contemporanea aggiunta di un forte eccesso di etere, e raffreddamento del recipiente di reazione in modo da evitare di raggiungere la temperatura di ebollizione dell'etere. L'estratto eterico essiccato su solfato di sodio anidro e quindi evaporato nel vuoto.

Da tutte le considerazioni sopra esposte si può quindi stabilire che i fattori che principalmente influenzano l'ottenimento della cianammide, sono: la temperatura, la quantità di acqua presente, il grado di acidità o di alcalinità del miscuglio di reazione al momento dell'estrazione con etere.

La maggiore o minore resa in cianammide dipende dall'aver rispettato più o meno rigorosamente i fattori sopra citati. Occorre, infatti, tenere presente la grande facilità con cui la cianammide tende a polimerizzarsi.

⁽⁴⁾ Z. physiol. Chem., 59, 144 (1909).

Nella nostra preparazione si è perciò, innanzi tutto, cercato di ridurre al minimo l'effetto termico prodotto dalla reazione tra calciocianammide e acido, mediante impiego di un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale.

Si è trovato inoltre il modo di eliminare completamente la piccola quantità di acqua necessariamente aggiunta con l'acido solforico diluito impiegato, prima di procedere all'estrazione del miscuglio di reazione con etere. Si è eseguita inoltre l'evaporazione dell'etere nel vuoto a temperatura più bassa possibile.

PARTE SPERIMENTALE

Si è adoperata calciocianammide del commercio, e allo scopo di allontanare da essa quanto più possibile le impurezze oleose e catramose che l'accompagnano, è stata sottoposta ad estrazione con etere in Soxhlet, prolungata finchè non si notava più alcuna colorazione dell'etere. Il prodotto seccato all'aria, ha dato all'analisi un titolo in azoto del 16%, corrispondente al 24% in cianammide.

10 g di calcionammide così lavata sono stati messi in un becher immerso in un miscuglio frigorifero di ghiaccio e sale.

La sostanza è stata ricoperta con 30-40 cm³ di etere. Dopo qualche minuto di riposo è stato aggiunto acido solforico diluito 1:1 (in volume), lasciandolo cadere lentamente a goccia a goccia e agitando con una bacchetta di vetro.

La presenza dell'etere, oltre a facilitare il rimescolamento del miscuglio di reazione fa sì che la sua rapida evaporazione aiuta ad eliminare il calore di neutralizzazione sviluppatosi al momento della caduta della goccia di acido.

Durante tale aggiunta è stata saggiata al tornasole la reazione del miscuglio. Per giungere alla neutralità sono stati necessari 8,5 cm³ di acido solforico della concentrazione suddetta.

E' necessario giungere al punto di neutralità con esattezza, poichè ciò influisce molto sulla resa ed anche sulla cristallizzazione o no del prodotto finale.

Poichè la presenza di acqua oltre a facilitare la polimerizzazione della cianammide la mantiene in soluzione (infatti è solubilissima in acqua) in modo da non permettere poi una estrazione completa con etere, è

stata eliminata quella proveniente dall'acido solforico diluito aggiungendo solfato di sodio anidro in eccesso e cioè g 6,7.

Si è ottenuta così una focaccia semisolida, dalla quale, dopo qualche minuto di riposo, sempre in bagno frigorifero, si è cercato di separare il più possibile l'etere presente nel miscuglio filtrando alla pompa. Il solido è stato spappolato nel becher ancora per due volte con 30-35 cm³ di etere e filtrando alla pompa. Agli estratti eterici riuniti colorati in giallo chiaro è stata aggiunta una piccola quantità di carbone animale, sbattuto per 1-2 minuti a freddo e quindi filtrato. Si è ottenuto un liquido perfettamente incolore. Allo scopo di eliminare ogni traccia di umidità è stato aggiunto solfato di sodio anidro e lasciato a bassa temperatura fino all'indomani.

Quindi è stato filtrato, concentrato nel vuoto a 20° circa, ottenendo così un residuo liquido spesso e torbido che è stato lasciato in frigorifero fino a completa cristallizzazione. Dopodichè è stato lasciato in essiccatore su cloruro di calcio nel vuoto.

La cianammide così ottenuta si presenta sotto forma di bei cristalli trasparenti incolori fondenti a 40°.

Sono stati ottenuti g 0,92 circa corrispondenti a circa il 40% del teorico ritenendo che tutto l'azoto presente nel prodotto commerciale si trovi combinato sotto forma di calciocianammide.

Da alcune esperienze eseguite con acido acetico anzichè con acido solforico sono stati ottenuti risultati meno soddisfacenti.

Roma. — Istituto superiore di Sanità - Laboratorio di chimica. 1945.

RIASSUNTO

Si prepara cianammide dalla calciocianammide del commercio, purificando quest'ultima per trattamento con etere; trattando a freddo con acido solforico dil. ed estraendo con etere la cianammide. Lavorando in ambiente anidro e a freddo il rendimento in cianammide è soddisfacente.

RÉSUMÉ

On prépare la cyanamide par extraction de la calciumcyanamide du commerce, en purifiant cette dernière avec de l'éther, en traitant à froid avec acide sulfurique dilué et en extrayant avec éther la cyanamide. En

travaillant en ambience anhydre et à froid la production de cyanamide est satisfaisante.

SUMMARY

Cynamide can be obtained by commercial calciumcynamide, by purifyng the latter through a treatment with ether, followed by a cold treatment with diluted sulphuric acid and by the extraction of cynamide with ether. If such treatment is made in an anydrous and cold surrounding, the quantity of cynamide obtained is satisfactory.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Herstellung des Zynamyds erfolgt indem das handelsübliche Calciumcynamide durch Behandlung mit Äther gereinigt wird; es wird auf kaltem Wege mit verdünnter Schwelsäure bearbeitet und das Zyanamyd durch Äther ausgezogen. Wird in einem trockenen und kaltem Raum gearbeitet, so ist die gewonnene Ausbeute an Zyanamyd befriedigend.
