

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica generale. — *Azione dei sali neutri sulla costante dell'equilibrio chimico* ⁽¹⁾. Nota di G. POMA e di G. ALBONICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'intimo meccanismo secondo il quale si determina la singolare proprietà, posseduta dai sali neutri, di accelerare il decorso di alcune reazioni, è ancor oggi perfettamente oscuro; vi sono però elementi per ritenere che esso sia collegato con l'anomalia che gli elettroliti forti presentano nei riguardi della legge di azione di massa, e quindi anche col problema fondamentale che concerne l'essenza del processo di soluzione.

Uno di noi ⁽²⁾ ebbe già occasione di concorrere a dimostrare sperimentalmente:

1°) che l'intensità dell'azione spiegata dai sali neutri è in stretta relazione con la natura chimica dei loro anioni, e va ordinatamente diminuendo passando dai cloruri ai bromuri e da questi ai nitrati ed agli ioduri;

2°) che essa è indipendente dalla natura chimica dei loro cationi;

3°) che essa sembra essere proporzionale, non già alla concentrazione salina complessiva della soluzione, ma solo alla sua concentrazione ionica.

Questi risultati bastano a dimostrare che l'azione dei sali neutri sulla velocità di reazione non è dovuta, nè in modo esclusivo e neppure in modo prevalente, alla probabile formazione degli idrati in soluzione. Per venire ora rapidamente allo scopo della presente comunicazione, ci limitiamo a ricordare che uno di noi ⁽³⁾, al fine di chiarire questo argomento, ha cercato di realizzare un fatto omologo a quello dell'azione dei sali neutri sulla velocità di reazione, in un ordine di fenomeni completamente diverso da quello in cui tale influenza era stata fin allora studiata. Se si determina, misurando la forza elettromotrice di una pila convenientemente preparata ed impiegando la nota formola del Nernst, la concentrazione dello ione rameico in una serie di soluzioni acquose contenenti nitrato di rame ad una concentrazione costante e quantità variabili di un nitrato alcalino od alcalino-terroso, si osserva che, in contrasto con la legge di azione di massa, la concentrazione apparente dello ione rameico cresce col crescere di quella del sale

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Parma.

⁽²⁾ G. Poma, *Ueber Neutralsalzwirkung*. Meddel. K. Vetens. Akad. Nobelinstitut. Bd. 2, n. 11. Uppsala, 1912.

⁽³⁾ G. Poma ed A. Patroni, *Einfluss der Neutralsalze auf den Zustand der Ionen in Lösung*, Erste Mitteilung-Ztschr. physik. Chemie, 87, 196 (1914); G. Poma, *Neutralsalzwirkung und Zustand der Ionen in Lösung*, Zweite Mitteil. Ztschr. physik. Chemie, 88, 678 (1914).

neutro. Altrettanto si verifica, *ceteris paribus*, per la concentrazione dello ione idrogenico, quando essa pure venga determinata col metodo elettrometrico nelle soluzioni acquose di un acido qualsiasi.

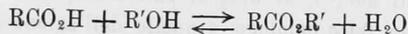
L'azione esercitata dai sali neutri sulla concentrazione apparente degli ioni rameici ed idrogenici possiede le seguenti caratteristiche:

1°) la sua intensità è una funzione della natura chimica dei *cationi*; essa cresce al crescere dell'affinità per l'acqua dei sali che li contengono: infatti, ordinandoli secondo la loro crescente attività, si ottiene la serie Rb, K, Na, Li, Ca e Mg;

2°) essa non è una proprietà esclusiva degli elettroliti, poichè la presenza di sostanze non ionizzate, almeno in misura apprezzabile, ma fortemente acquoaffini, come sono gli alcoli metilico ed etilico (¹), esercita sulla concentrazione dello ione rameico una influenza analoga a quella dei sali deliquescenti;

3°) al crescere della diluizione dello ione rameico, essa diminuisce fortemente.

Per queste ragioni si può concludere che l'influenza dei sali neutri sulla concentrazione apparente degli ioni rameici ed idrogenici, a differenza di quanto abbiamo visto sussistere per quella che essi spiegano sulla velocità di reazione, può essere ritenuta, allo stato attuale della questione, la conseguenza della formazione degli idrati in soluzione. Allo scopo appunto di valutare l'attendibilità di una tale interpretazione, e, soprattutto, di estendere la cerchia delle nostre conoscenze sull'argomento, abbiamo pensato di studiare in modo sistematico e completo l'azione che i sali neutri esercitano sugli equilibri chimici. Per ragioni evidenti di semplicità, abbiamo prescelto la reazione



che, come è noto, venne studiata dal Berthelot (²). Per far raggiungere più rapidamente al sistema lo stato di equilibrio, lo abbiamo messo in presenza di un acido forte.

La costante di questo equilibrio è quasi indipendente dalla temperatura e, come vuole la legge di Guldberg e Waage, dalle concentrazioni iniziali che le singole sostanze reagenti avevano nella miscela. Questi fatti appaiono ovvii ad un primo esame, ma lo sembrano meno, quando si tenga presente che l'acqua e l'alcool, essendo sostanze dissocianti ed ossidrilate, sono liquidi

(¹) Uno di noi, in collaborazione con B. Tanzi, ha dimostrato che l'aggiunta di un non elettrolita esercita sulla velocità di una reazione un'influenza acceleratrice quando la sua costante dielettrica sia maggiore di quella del solvente in cui avviene la reazione; in caso contrario, l'influenza è o piccolissima o nulla. Gazz. chim., 42, I, 425.

(²) *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique*, tome second, pag. 69.

fortemente associati, nei quali sono presenti molecole semplici e molecole di varia complessità, tutte fra loro in equilibrio. Ora, siccome è da ritenere molto probabile, che al gioco immediato dell'equilibrio chimico, da noi considerato, partecipino esclusivamente le molecole semplici di ciascuna delle sostanze reagenti, così bisognerebbe anche ammettere che singole concentrazioni delle speci monomolecolari dell'acqua e dell'alcool si mantenessero tra loro costantemente proporzionali, attraverso a qualsiasi variazione di temperatura e di concentrazione delle sostanze costituenti il sistema. Su questo punto assai importante, ma oltremodo oscuro, del problema degli equilibri omogenei, stiamo eseguendo una ricerca, sulla quale speriamo poter riferire tra breve.

Data la natura essenzialmente dinamica dell'equilibrio chimico, dobbiamo ritenere che qualunque spostamento di esso, determinato dalla presenza di una sostanza estranea, sia la risultante di una azione esercitata in diversa misura sulla velocità delle due reazioni inverse che avvengono simultaneamente nel sistema e che caratterizzano quell'equilibrio. Nel caso nostro, se la molecola indissociata dell'acido minerale idrolizzante, o lo ione idrogenico che esso mette in libertà, avesse un'azione puramente catalitica, e se l'influenza che i sali neutri esercitano sulla velocità di reazione interessasse soltanto questa attività, allora catalizzatore e sali neutri non dovrebbero spostare in alcun modo l'equilibrio, e quindi dovrebbero far variare proporzionalmente la velocità delle due reazioni simultanee ed inverse di eterificazione e d'idrolisi che ad esso conducono.

Ma in realtà le cose non procedono in questo modo; ciò infatti ha dimostrato per il primo O. Knoblauch⁽¹⁾ e confermarono in questi ultimi tempi W. J. Jones⁽²⁾, F. P. Worley⁽³⁾ ed altri. Allo scopo di meglio precisare l'oggetto della presente ricerca, diremo che abbiamo voluto studiare l'azione dei sali neutri sulla costante di equilibrio in rapporto con la concentrazione del catalizzatore, con la natura chimica dell'acido organico da eterificare, con quella dell'alcool eterificante, con la natura e la concentrazione dei sali neutri adoperati, e, finalmente, in funzione del rapporto molecolare tra le quantità di acqua e di alcool presenti nel sistema. Nelle diverse miscele che abbiamo impiegato, erano presenti, all'inizio di ciascuna esperienza, solo tre delle quattro sostanze partecipanti all'equilibrio; di esse due, erano date costantemente dall'acqua e dall'alcool, e la terza era, a seconda dei casi, l'etere salino ovvero l'acido libero corrispondente. Inoltre, in ciascuna miscela, si trovava sempre un acido minerale energico, il catalizzatore e,

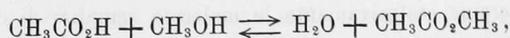
(¹) Ztschr. physik. Chemie, 22, 269 (1897).

(²) Journ. chem. Soc. London, 99, 1427 (1911); 105, 1542 (1914).

(³) Journ. chem. Soc. London, 99, 349 (1911); Proc. Royal Soc. London. 87, A, 604, dal Z, 1913-1-898.

quando ne era il caso, anche un sale neutro che aveva l'anione in comune con tale acido.

Nel processo da noi ora considerato



rappresentiamo rispettivamente con a, b, c, d , le concentrazioni iniziali espresse in mole delle quattro sostanze reagenti,; con k_1 e k_2 le costanti di eterificazione e d'idrolisi, e con K la costante dell'equilibrio; con x conveniamo di rappresentare le quantità di acido acetico e di alcool metilico scomparse dal sistema per effetto della reazione, e quindi anche quelle di acqua e di etere formatesi sino al momento della misura. Come ben sappiamo, raggiunto nel sistema lo stato di equilibrio, deve sussistere la seguente equazione:

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \frac{(a-x)(b-x)}{(c+x)(d+x)}.$$

D'altro lato, quando la reazione sia ancora in atto, deve essere verificata la seguente equazione differenziale:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x).$$

Però, nel nostro caso, dicemmo già che una delle quattro concentrazioni iniziali è stata fatta uguale a zero. Supponiamo che ciò si sia verificato per la concentrazione d dell'etere salino; allora, trasformando opportunamente l'equazione soprascritta, in modo da facilitarne la integrazione, avremo:

$$dt = \frac{dx}{x^2(k_1 - k_2) - x(ak_1 + bk_1 + ck_2) + abk_2},$$

da cui può ottenersi, ricordando che il rapporto tra k_1 e k_2 è uguale a K , quanto segue:

$$\begin{aligned} (k_1 - k_2) dt &= \frac{dx}{x^2 - x \frac{ak_1 + bk_1 + ck_2}{k_1 - k_2} + ab \frac{k_1}{k_1 - k_2}} = \\ &= \frac{dx}{x^2 - x \frac{a + b + cK}{1 - K} + \frac{ab}{1 - K}}. \end{aligned}$$

Per ragioni di semplicità facciamo ora

$$\alpha = \frac{a + b + cK}{1 - K} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{ab}{1 - K}.$$

Sostituendo queste lettere ai loro valori, nella precedente equazione, si ottiene:

$$(k_1 - k_2) dt = \frac{dx}{x^2 - \alpha x + \beta} = \frac{dx}{(x - \zeta)(x - \xi)} = \frac{1}{\zeta - \xi} \left(\frac{dx}{x - \zeta} + \frac{dx}{x - \xi} \right),$$

in cui ζ e ξ sono le radici dell'equazione quadratica: $x^2 - \alpha x + \beta = 0$. Integriamo ora questa funzione e definiamo la costante d'integrazione facendo $t=0$, nel qual caso deve anche essere $x=0$; in definitiva otterremo così l'equazione:

$$k_1 - k_2 = \frac{1}{(\zeta - \xi)t} \ln \frac{\xi(x - \zeta)}{\zeta(x - \xi)}$$

che, associata con l'altra $K = \frac{k_2}{k_1}$, ci permette di calcolare i singoli valori di k_1 e k_2 .

Le nostre determinazioni di equilibrio e, insieme, di velocità di reazione, vennero effettuate nelle ordinarie condizioni sperimentali, alla temperatura di $25^\circ \pm 0,01^\circ$, in bevute di vetro di Jena, munite del dispositivo Price, destinato a diminuire le inevitabili perdite per evaporazione dei più volatili componenti del sistema, e tenute immerse in un grande termostato ad acqua, della capacità di circa centocinquanta litri. Abbiamo preparato una serie di soluzioni acquose degli acidi organici da eterificare, di quelli minerali da usare come catalizzatori, dei sali neutri aventi con questi ultimi l'anione in comune; preparammo inoltre le soluzioni alcoliche (metiliche ed etiliche) degli eteri salini corrispondenti, e le miscele acquose alcoliche dei due alcoli adoperati (metilico ed etilico). Di ciascuna di queste soluzioni determinammo, col massimo rigore possibile, la concentrazione e la densità alla temperatura di 15° . Mescolando volumi convenienti, esattissimamente misurati alla medesima temperatura, di alcune di queste soluzioni, e portandole al segno in matracci graduati, abbiamo ottenuto i sistemi omogenei, a composizione perfettamente nota, che erano sede dei fenomeni da noi studiati; da queste miscele, poste in termostato nelle condizioni già accennate, abbiamo prelevato, di tempo in tempo, volumi noti, e in questi abbiamo determinato l'acidità complessiva, con una soluzione titolata di barite. In tutte queste misure abbiamo usato matracci tarati e burette controllate dall'Istituto imperiale di Berlino. Le pipette vennero costruite su nostro disegno: esse erano a doppia parete, come sono i vasi Dewar; i loro tubi di efflusso e di aspirazione, sui quali erano incisi i segni limiti per la capacità, erano capillari e muniti di rubinetti. Queste pipette vennero da noi

stessi tarate con acqua distillata a 25°. In tutte le esperienze descritte nelle sottostanti tabelle, abbiamo impiegato, come catalizzatore, l'acido cloridrico 0,20 normale.

TABELLA 1^a.

In assenza di sali neutri.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0329$	82'	55,70	0,0022
$b = 1,2620$	$b_1 = 1,1750$	207	44,40	0,0020
$c = 2,5260$	$c_1 = 2,6131$	300	38,90	0,0020
$d = 0$	$d_1 = 0,0871$	390	35,30	0,0020
		775	28,55	0,0019
$\zeta = 2,093$; $\xi = 0,0870$		valor medio 0,0020		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,1700$		$k_1 = 0,00240$; $k_2 = 0,00041$		

Nella quarta colonna di questa tabella figurano i volumi di una soluzione di barite 0,2007 normale, necessari per neutralizzare 10 ccm³ della miscela. Con le lettere a, b, c, d abbiamo inteso rappresentare le quantità molari dell'acido $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, dell'alcool CH_3OH , dell'acqua e dell'etere salino, contenute inizialmente in cento ccm³ della miscela stessa: con le lettere a_1, b_1, c_1, d_1 , le quantità delle medesime sostanze che si trovavano nello stesso volume, dopo che il sistema aveva raggiunto il proprio stato di equilibrio. Come si vede, mentre, secondo le classiche esperienze del Berthelot, la costante di equilibrio possiede per alcoli ed acidi diversi il valore 0,25, nel nostro caso, invece, forse per la presenza del così detto catalizzatore, essa è uguale 0,17.

TABELLA 2^a.

Sale neutro: Li Cl 0,4315 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0319	56'	58,70	0,0025
b = 1,2550	b ₁ = 1,1669	199	43,30	0,0023
c = 2,5100	c ₁ = 2,5981	289	37,45	0,0023
d = 0	d ₁ = 0,0881	380	33,70	0,0023
		767	27,31	0,0023
ζ = 2,0390 ; ξ = 0,0877		valor medio 0,0023		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1620$		k ₁ = 0,00274 k ₂ = 0,00044		

TABELLA 3^a.

Sale neutro: Li Cl 0,863 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0315	48'	59,66	0,0027
b = 1,2470	b ₁ = 1,1583	178	42,60	0,0027
c = 2,4940	c ₁ = 2,5828	269	36,40	0,0027
d = 0	d ₁ = 0,0885	362	32,30	0,0027
		747	26,30	0,0028
ζ = 2,0113 ; ξ = 0,0885		valor medio 0,0027		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1590$		k ₁ = 0,00321 k ₂ = 0,00051		

TABELLA 4^a.

Sale neutro: Li Cl 1,295 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0291	172'	40,71	0,0032
b = 1,2346	b ₁ = 1,1437	259	34,60	0,0031
c = 2,4707	c ₁ = 2,5616	352	30,64	0,0031
d = 0	d ₁ = 0,0909	739	25,24	0,0030
		valor medio 0,0031		
ζ = 1,9008 ; ξ = 0,0910		k ₁ = 0,00362 k ₂ = 0,00052		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1428$				

TABELLA 5^a.

Sale neutro: Li Cl 2,000 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0270	59'	53,50	0,0041
b = 1,2175	b ₁ = 1,1245	129'	41,82	0,0040
c = 2,4355	c ₁ = 2,4355	220	33,53	0,0039
d = 0	d ₁ = 0,0930	309	29,20	0,0039
		697	24,57	0,0038
ζ = 1,8046 ; ξ = 0,0930		valor medio 0,0039		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1293$		k ₁ = 0,00448 k ₂ = 0,00058		

TABELLA 6^a.

Sale neutro: Li Cl 2,589 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0251	51'	54,70	0,0045
b = 1,2039	b ₁ = 1,1090	121	40,30	0,0047
c = 2,4095	c ₁ = 2,5044	213	31,44	0,0046
d = 0	d ₁ = 0,0949	301	27,21	0,0046
		valor medio 0,0046		
ζ = 1,7234 ; ξ = 0,0950		k ₁ = 0,00521 k ₂ = 0,00061		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1170$				

TABELLA 7^a.

Sale neutro: Li Cl 3,020 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0237	47'	52,72	0,0056
b = 1,1904	b ₁ = 1,0941	120	28,50	0,0054
c = 2,3831	c ₁ = 2,4794	201	29,74	0,0053
d = 0	d ₁ = 0,0963	304	25,41	0,0051
		valor medio 0,0053		
ζ = 1,6609 ; ξ = 0,0965		k ₁ = 0,00594 k ₂ = 0,00064		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1080$				

In tutte queste misure il rapporto molecolare tra le quantità iniziali di acqua e di alcool metilico era mantenuto rigorosamente costante ed uguale a due: ciò è stato fatto allo scopo di rendere più agevolmente paragonabili fra loro i risultati ottenuti impiegando diverse concentrazioni del sale neutro. È bensì vero che tale rapporto variava per effetto del procedere della reazione: ma, siccome l'acqua e l'alcool erano, nella nostra miscela, presenti in quantità assai superiori a quelle dell'acido acetico, così queste variazioni possono essere ritenute, con errore relativamente piccolo, irrilevanti per le conclusioni alle quali arriveremo.

I risultati da noi ottenuti dimostrano che la presenza del LiCl, anche in un solvente acquoso alcoolico, esercita un'azione acceleratrice tanto sulla velocità di eterificazione, quanto su quella d'idrolisi; però tale azione si esercita in misura diversa sulle due reazioni, poichè, mentre k_1 , la costante della prima, in presenza di tre mole di LiCl per litro, cresce da 0,00240 a 0,00594; k_2 , la costante della seconda, varia da 0,00041 a 0,00064; questo fatto corrisponde alla diminuzione della costante di equilibrio K, che, nelle stesse circostanze, discende da 0,170 a 0,108. Possiamo dunque concludere che la influenza, dal LiCl esercitata sul processo da noi considerato, non presenta la caratteristica fondamentale delle azioni catalitiche, ma che invece essa si determina come se il sale neutro sottraesse al giuoco immediato dell'equilibrio una parte dell'acqua presente nel sistema.

In una prossima Nota, per la quale abbiamo già raccolto il materiale sperimentale, esporremo i nuovi risultati ottenuti nella continuazione della presente ricerca.

Chimica fisica. — *Sugli equilibri dell'idrogenazione.* Nota di M. PADOA e di B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.