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. — *Influenza esercitata dai sali neutri sull'equilibrio chimico* [1]. Nota di G. Poma e di G. Albonico, presentata dal Socio G. Ciamician.

In una Nota che pubblicammo di recente su questi stessi Rendiconti [2], abbiamo iniziato lo studio dell'azione esercitata dai sali neutri sulle costanti delle due reazioni inverse di eterificazione e di idrolisi che, avvenendo simultaneamente nel medesimo sistema, conducono all'equilibrio seguente:

$$CH_3CO_2H + CH_3OH \rightleftarrows H_2O + CH_3CO_2CH_3 .$$

E nostro intendimento riferire nella presente comunicazione, i risultati che abbiamo ottenuti nell'ulteriore svolgimento di questa ricerca: nelle nostre nuove esperienze mantenemmo invariati il metodo d'indagine e le condizioni sperimentali che già avemmo occasione di descrivere. Così la temperatura, alla quale vennero mantenute le nostre soluzioni, era di 25° ± 0,01°, il valore iniziale del rapporto molecolare tra l'acqua e l'alcool metilico venne conservato, per le seguenti tredici prime tabelle, uguale a due, i sali neutri adoperati erano cloruri di cationi fortemente elettroaffini, ma dotati di diversa avidità per l'acqua. Le quantità di acido cloridrico, che introducemmo nel nostro sistema, per rendere cataliticamente più rapido lo svolgimento del processo, erano di 0,2 mole per litro.

Tabella 1ª.

In assenza di sale neutro.

Numero di mole contenute in 100 cm³ all'inizio $t = 0$	Numero di mole contenute in 100 cm³ all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0329$	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
$\zeta = 2,0930$; $\xi = 0,0870$		valor medio		**0,0020**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,170}$		$k_1 = \mathbf{0,00240}$ $k_2 = \mathbf{0,00041}$		

Tabella 2ª.

Sale neutro: Ca Cl₂ 0,5 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_3$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0328$	54′	61,70	0,0026
$b = 1,2118$	$b_1 = 1,1246$	106	54,45	0,0025
$c = 2,4183$	$c_1 = 2,5055$	158	48,90	0,0025
$d = 0$	$d_1 = 0,0872$	264	40,75	0,0025
		358	36,30	0,0025
$\zeta = 2,0580$, $\xi = 0,0872$		valor medio		**0,0025**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,169}$		$k_1 = \mathbf{0,00301}$ $k_2 = \mathbf{0,00051}$		

Per tutto ciò che si riferisce alle nostre tabelle ed al procedimento matematico che permette di calcolare i valori delle costanti K, k_1 e k_2 rinviamo senz'altro il lettore alla nostra precedente comunicazione; vogliamo

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Parma.

[2] Rend. Acc. Lincei, anno 1915, 1° sem., pag. 747.

soltanto ricordare che con le lettere a, b, c, d intendiamo rispettivamente rappresentare l'acido acetico, l'alcool metilico, l'acqua e l'etere metilico allo stato iniziale, e con le lettere a_1, b_1, c_1, d_1 le stesse sostanze allo stato di equilibrio, dopo trascorso un tempo infinito dalla preparazione della miscela.

TABELLA 3ª.

Sale neutro: $Ca\,Cl_2$ 1 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t=0$	all'equilibrio $t=\infty$	Tempo	X in ccm³	k_1-k_2
$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0322$	55′	60,50	0,0030
$b=1{,}1803$	$b_1=1{,}0925$	154	46,61	0,0030
$c=2{,}3555$	$c_1=2{,}4433$	221	41,03	0,0029
$d=0$	$d_1=0{,}0878$	341	34,40	0,0029
		438	32,16	0,0028
$\zeta=1{,}9277$; $\xi=0{,}0878$		valor medio		**0,0029**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,163**		$k_1=$ **0,00346** $k_2=$ **0,00056**		

TABELLA 4ª.

Sale neutro: $Ca\,Cl_2$ 1,41 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t=0$	all'equilibrio $t=\infty$	Tempo	X in ccm³	k_1-k_2
$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0317$	58′	59,90	0,0033
$b=1{,}0846$	$b_1=0{,}9964$	108	51,80	0,0033
$c=2{,}2526$	$c_1=2{,}2526$	185	43,20	0,0033
$d=0$	$d_1=0{,}0883$	257	38,00	0,0033
		354	33,50	0,0033
$\zeta=1{,}7541$; $\xi=0{,}0883$		valor medio		**0,0033**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,159**		$k_1=$ **0,00392** $k_2=$ **0,00059**		

TABELLA 5ª.

Sale neutro: $Ca\,Cl_2$ 2 norm. eq.

$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0312$	57′	58,10	0,0039
$b=1{,}0845$	$b_1=0{,}9958$	109	49,40	0,0039
$c=2{,}1650$	$c_1=2{,}2538$	188	40,60	0,0038
$d=0$	$d_1=0{,}0888$	244	36,65	0,0038
		343	32,20	0,0037
$\zeta=1{,}7354$; $\xi=0{,}0888$		valor medio		**0,0038**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,155**		$k_1=$ **0,00461** $k_2=$ **0,00071**		

TABELLA 6ª.

Sale neutro: $Mg\,Cl_2$ 0,5 norm eq.

$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0321$	45′	63,72	0,0025
$b=1{,}2353$	$b_1=1{,}1474$	160	48,61	0,0024
$c=2{,}4650$	$c_1=2{,}5529$	228	43,40	0,0024
$d=0$	$d_1=0{,}0879$	347	36,58	0,0024
		444	33,30	0,0023
$\zeta=2{,}0181$; $\xi=0{,}0879$		valor medio		**0,00047**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,164**		$k_1=$ **0,00287** $k_2=$ **0,00047**		

TABELLA 7ª.

Sale neutro: $Mg\,Cl_2$ 1 norm. eq.

$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0314$	42′	63,00	0,0029
$b=1{,}1975$	$b_1=1{,}1089$	154	46,61	0,0029
$c=2{,}3894$	$c_1=2{,}4780$	221	41,03	0,0029
$d=0$	$d_1=0{,}0886$	341	34,40	0,0029
		438	32,16	0,0027
$\zeta=1{,}9278$; $\xi=0{,}0886$		valor medio		**0,0029**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,159**		$k_1=$ **0,00345** $k_2=$ **0,00055**		

TABELLA 8ª.

Sale neutro: $Mg\,Cl_2$ 1,41 norm. eq.

$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0308$	39′	62,70	0,0035
$b=1{,}1720$	$b_1=1{,}0828$	151	45,10	0,0033
$c=2{,}3411$	$c_1=2{,}4303$	220	39,00	0,0033
$d=0$	$d_1=0{,}0892$	306	34,30	0,0033
		403	31,10	0,0032
$\zeta=1{,}8636$; $\xi=0{,}0912$		valor medio		**0,0032**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,154**		$k_1=$ **0,00390** $k_2=$ **0,00060**		

TABELLA 9ª.

Sale neutro: $Mg\,Cl_2$ 2 norm. eq.

$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0300$	144′	43,04	0,0041
$b=1{,}1175$	$b_1=1{,}0275$	214	36,75	0,0041
$c=2{,}2307$	$c_1=2{,}3205$	285	32,68	0,0041
$d=0$	$d_1=0{,}0900$	382	29,65	0,0040
$\zeta=1{,}7469$; $\xi=0{,}0900$		valor medio		**0,0041**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,147**		$k_1=$ **0,00480** $k_2=$ **0,00070**		

TABELLA 10ª.

Sale neutro: $Li\,Cl$ 1,41 norm.

$a=0{,}1200$	$a_1=0{,}0288$	40′	62,05	0,0035
$b=1{,}2243$	$b_1=1{,}1331$	78	51,70	0,0034
$c=2{,}4444$	$c_1=2{,}5355$	120	48,40	0,0033
$d=0$	$d_1=0{,}0912$	167	42,82	0,0033
		210	39,10	0,0033
$\zeta=1{,}8758$; $\xi=0{,}0912$		valor medio		**0,0034**
$K=\frac{k_2}{k_1}=$ **0,140**		$k_1=$ **0,00395** $k_2=$ **0,00055**		

La normalità equivalente della soluzione di barite impiegata nelle esperienze che corrispondono alle prime quattordici tabelle, era 0,1913.

Dai risultati che abbiamo esposti fin qui, appare che anche i cloruri di calcio e di magnesio esercitano, sia sulla velocità di eterificazione, come su quella di idrolisi, un'azione acceleratrice, e che questa è subita, proporzionalmente, in misura assai maggiore dalla prima che non dalla seconda, in conseguenza di ciò la costante di equilibrio $K = k_2 : k_1$ diminuisce. Se confrontiamo ora i risultati avuti impiegando soluzioni contenenti, per litro, lo stesso numero di mole (non grammo equivalenti) di sale neutro, vediamo che lo spostamento dell'equilibrio cresce passando dal cloruro di litio a quello di calcio e da questo al cloruro di magnesio.

Abbiamo già visto, nella Nota precedente, che la costante di equilibrio determinata in assenza di sale neutro, ma in presenza di 0,2 mole di HCl per litro, risulta

TABELLA 11ª.

H Cl = 0,4 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0328$	24′	74,60	0,0044
$b = 1,2610$	$b_1 = 1,1740$	74	61,95	0,0043
$c = 2,5190$	$c_1 = 2,6050$	140	51,80	0,0043
$d = 0$	$d_1 = 0,0872$	273	44,30	0,0042
$\zeta = 2,0899$; $\xi = 0,0871$		valor medio **0,0043**		
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,1695}$		$k_1 = \mathbf{0,00517}$ $k_2 = \mathbf{0,00087}$		

TABELLA 12ª.

H Cl 0,6 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0323$	42′	73,40	0,0069
$b = 1,2550$	$b_1 = 1,1673$	91	61,40	0,0068
$c = 2,5070$	$c_1 = 2,5947$	146	54,90	0,0067
$d = 0$	$d_1 = 0,0877$	205	51,35	0,0067
$\zeta = 2,0589$; $\xi = 0,0887$		valor medio **0,0068**		
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,1658}$		$k_1 = \mathbf{0,00815}$ $k_2 = \mathbf{0,00135}$		

TABELLA 13ª.

H Cl = 0,8 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0319$	39′	79,55	0,0098
$b = 1,2600$	$b_1 = 1,1719$	72	69,90	0,0097
$c = 2,5170$	$c_1 = 2,6051$	97	65,90	0,0096
$d = 0$	$d_1 = 0,0881$	202	59,45	0,0095
$\zeta = 2,0475$; $\xi = 0,0881$		valor medio **0,0097**		
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,1629}$		$k_1 = \mathbf{0,01158}$ $k_2 = \mathbf{0,00188}$		

TABELLA 14ª.

HCl = 1 norm.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0316$	35′	87,70	0,0129
$b = 1,2360$	$b_1 = 1,1482$	60	78,83	0,0130
$c = 2,4670$	$c_1 = 2,5550$	105	72,30	0,0128
$d = 0$	$d_1 = 0,0884$			
$\zeta = 1,9988$; $\xi = 0,0884$		valor medio **0,0129**		
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,1606}$		$k_1 = \mathbf{0,01537}$ $k_2 = \mathbf{0,00247}$		

uguale a 0,17, numero notevolmente inferiore a quello che si può calcolare

in base alle celebri esperienze del Berthelot e del Péan de Saint-Gilles [1] e che oscilla, per acidi ed alcooli diversi, intorno a 0,25. Siccome questo fatto legittimava la ipotesi che l'acido cloridrico non esercitasse sul nostro processo una azione esclusivamente catalitica, ci è sembrato opportuno eseguire alcune delle nostre esperienze operando in guisa da far variare le concentrazioni dell'acido cloridrico, senza far variare, in modo apprezzabile, nessuno dei fattori dell'equilibrio.

I risultati ottenuti in queste esperienze sono raccolti nelle tabelle 1, 11, 12, 13 e 14; da essi appare evidente che la presenza di quantità crescenti di HCl determina sulla costante di equilibrio K variazioni nello stesso senso e del medesimo ordine di grandezza di quelle dovute ai sali neutri prima sperimentati, come è naturale invece, tale presenza fa crescere assai più rapidamente le singole costanti di eterificazione k_1 e d'idrolisi k_2: è interessante notare che ciascuna di queste due costanti cresce più rapidamente delle corrispondenti concentrazioni dell'acido cloridrico; infatti, mentre la normalità di quest'ultimo varia tra 0,2 ed uno, k_1 varia tra 0,00240 e 0,01537, e k_2 tra 0,00041 e 0,00247. Ciò evidentemente conferma le vedute di coloro che ritengono essere l'attività catalitica delle molecole indissociate degli acidi forti, più intensa di quella spiegata dallo ione idrogenico libero [2].

Allo scopo di conoscere l'influenza esercitata dalla natura chimica dell'alcool

TABELLA 15ª.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 2$; **in assenza di sale neutro.**

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0492$	48′	68,15	0,00072
$b = 1,0213$	$b_1 = 0,9505$	94	65,65	0,00071
$c = 2,0423$	$c_1 = 2,1131$	239	59,75	0,00065
$d = 0$	$d_1 = 0,0708$	335	56,60	0,00064
$\zeta = 2,5460$; $\xi = 0,0705$		per estrapolazione. . .		**0,00062**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,317}$		$k_1 = \mathbf{0,00092}$ $k_2 = \mathbf{0,00030}$		

TABELLA 16ª.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 2$; **sale neutro: LiCl 2 norm.**

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a' = 0,0364$	52′	64,70	0,0018
$b = 0,9700$	$b_1 = 0,9336$	94	60,50	0,0018
$c = 1,9720$	$c_1 = 2,0550$	221	51,05	0,0018
$d = 0$	$d_1 = 0,0836$	318	45,78	0,0017
$\zeta = 1,7630$; $\xi = 0,0835$		valor medio		**0,0018**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,198}$		$k_1 = \mathbf{0,00224}$ $k_2 = \mathbf{0,00044}$		

[1] Ann. de chim. et de physique, *65* e *66* (1862) e *68* (1863).

[2] H. Goldschmidt, Zetschr. f. Elektrochem., *17*, 684 (1911); G. Bredig, Ztschr. f. Elektrochem., *18*, 535 (1912); C. S. Snethlage, Ztschr. f. Elektrochem., *18*, 539 (1912) e Ztschr. physik. chem., *85*, 211 (1913); H. S. Taylor, Ztschr. f. Elektrochem., *20*, 201 (1914); J. W. Mac Bain, Journ. chem. Soc. London, *105*, 1517 (1914).

e, sopra tutto del suo peso molecolare, sul fenomeno che c' interessa, abbiamo sostituito all'alcool metilico l'alcool etilico. Nelle tabelle 15 e 16 abbiamo appunto raccolto i dati numerici ottenuti in tali esperienze, la normalità del catalizzatore era ancora 0,2; nelle tabelle che seguono abbiamo fatto variare il rapporto molecolare iniziale tra l'acqua e l'alcool, ma abbiamo mantenuto costanti tutte le altre condizioni. A questo punto è necessario avvertire che siccome la differenza $k_1 - k_2$ nella tabella 14 e in tutte quelle che seguono e che corrispondono a misure fatte in assenza di sali neutri, diminuisce

TABELLA 17ª.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 3$; **in assenza di sale neutro.**

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0589$	53′	68,15	0,00076
$b = 0,8625$	$b_1 = 0,8014$	108	65,75	0,00075
$c = 2,5875$	$c_1 = 2,6486$	265	60,60	0,00066
$d = 0$	$d_1 = 0,0611$	359	58,15	0,00065
$\zeta = 2,3937$; $\xi = 0,0611$		per estrapolazione. . .		**0,00063**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,292}$		$k_1 = \mathbf{0,00089}$ $k_2 = \mathbf{0,00026}$		

TABELLA 18ª.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 3$; **sale neutro: LiCl 2 norm.**

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0458$	59′	65,10	0,0017
$b = 0,8270$	$b_1 = 0,7528$	108	61,40	0,0017
$c = 2,4800$	$c_1 = 2,5542$	246	53,10	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0742$	343	48,90	0,0016
$\zeta = 1,6346$; $\xi = 0,0742$		valor medio		**0,0017**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,182}$		$k_1 = \mathbf{0,00208}$ $k_2 = \mathbf{0,00038}$		

TABELLA 19ª.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 4$; **in assenza di sale neutro.**

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0662$	121′	66,15	0,00073
$b = 0,7447$	$b_1 = 0,6909$	228	62,80	0,00071
$c = 2,9780$	$c_1 = 3,0318$	331	60,15	0,00068
$d = 0$	$d_1 = 0,0538$	452	57,40	0,00067
$\zeta = 2,3049$; $\xi = 0,0540$		per estrapolazione. . .		**0,00066**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,280}$		$k_1 = \mathbf{0,00092}$ $k_2 = \mathbf{0,00026}$		

TABELLA 20ª.

$[H_2O:C_2H_5OH] = 4$; **sale neutro: Li Cl 2 norm.**

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0536$	57′	66,00	0,0018
$b = 0,7110$	$b_1 = 0,6446$	132	61,25	0,0017
$c = 2,8430$	$c_1 = 2,9094$	238	55,50	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0664$	341	51,50	0,0017
		474	47,60	0,0017
$\zeta = 1,5648$; $\xi = 0,0664$		valor medio		**0,0017**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,179}$		$k_1 = \mathbf{0,00207}$ $k_2 = \mathbf{0,00037}$		

rapidamente, abbiamo calcolato il valore finale da attribuirsi ad essa per estrapolazione; a ciò siamo stati indotti dal fatto che al crescere del tempo essa sembra tendere verso un limite. Non avendo però elementi per mettere in luce la causa di tale diminuzione, così, al valore calcolato per questa via non assegnamo che un significato provvisorio. La normalità della soluzione di barite impiegata per tutte le misure che seguono alla tabella 15 era 0,1966.

TABELLA 21ª.

$[H_2O : C_2H_5OH] = 5$; **in assenza di sale neutro.**

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0724$	65′	68,50	0,00079
$b = 0,6510$	$b_1 = 0,6034$	115	66,70	0,00078
$c = 3,2560$	$c_1 = 3,3036$	292	62,30	0,00070
$d = 0$	$d_1 = 0,0476$	386	60,45	0,00068
$\zeta = 2,2724$; $\xi = 0,0476$		per estrapolazione. . .		**0,00065**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,279}$		$k_1 = \mathbf{0,00090}$ $k_2 = \mathbf{0,00025}$		

TABELLA 22ª.

$[O_2H] : [C_2H_5OH] = 5$;
sale neutro: $CaCl_2$ 2 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'inizio $t = 0$	Numero di mole contenute in 100 ccm³ all'equilibrio $t = \infty$	Tempo	X in ccm³	$k_1 - k_2$
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0605$	71′	65,90	0,0017
$b = 0,6248$	$b_1 = 0,5653$	122	62,81	0,0017
$c = 3,1242$	$c_1 = 3,1837$	274	56,30	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0595$	371	53,20	0,0016
$\zeta = 1,5381$; $\xi = 0,0595$		valor medio		**0,0017**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,181}$		$k_1 = \mathbf{0,00207}$ $k_2 = \mathbf{0,00037}$		

TABELLA 23ª.

$[H_2O : C_2H_5OH] = 5$; **sale neutro: Li Cl 2 norm.**

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0659$	77′	66,10	0,0018
$b = 0,5543$	$b_1 = 0,5002$	128	63,25	0,0018
$c = 2,7720$	$c_1 = 2,8261$	292	56,96	0,0018
$d = 0$	$d_1 = 0,0541$	387	54,20	0,0018
$\zeta = 1,6131$; $\xi = 0,0541$		valor medio		**0,0018**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,215}$		$k_1 = \mathbf{0,00229}$ $k_2 = \mathbf{0,00049}$		

TABELLA 24ª.

$[O_2H] : [C_2H_5OH] = 5$;
sale neutro: $MgCl_2$ 2 norm eq.

$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0639$	82′	65,50	0,0018
$b = 0,5698$	$b_1 = 0,5137$	132	62,58	0,0018
$c = 2,8190$	$c_1 = 2,9061$	309	55,60	0,0018
$d = 0$	$d_1 = 0,0561$	404	53,10	0,0017
$\zeta = 1,5236$; $\xi = 0,0562$		valor medio		**0,0018**
$K = \frac{k_2}{k_1} = \mathbf{0,201}$		$k_1 = \mathbf{0,00225}$ $k_2 = \mathbf{0,00045}$		

TABELLA 25ª.

$[HCl] = 0.2$ norm.; Temperatura 25°; $[CH_3CO_2H] = 0.12$ per $t = 0$.

N.	$[H_2O]:[C_2H_5OH]$ per $t = 0$	Concentrazione molari di equilibrio $t = \infty$: a_1 CH_3CO_2H	b_1 C_2H_5OH	c_1 H_2O	d_1 $CH_3CO_3C_2H_5$	Normalità del Li Cl	$K = \frac{k_2}{k_1}$
1	2	0,0492	0,9505	2,1131	0,0708	0	0,317
2	2	0,0364	0,9336	2,0550	0,0836	2	**0,198**
3	3	0,0589	0,8014	2,6486	0,0611	0	0,292
4	3	0,0458	0,7528	2,5542	0,0742	2	**0,182**
5	4	0,0662	0,6909	3,0318	0,0538	0	0,280
6	4	0,0536	0,6446	2,9094	0,0664	2	**0,179**
7	5	0,0724	0,6034	3,3036	0,0476	0	0,279
8	5	0,0605	0,5653	3,1837	0,0595	2	**0,181**
9	7	0,0817	0,4871	3,7163	0,0383	0	0,280
10	7	0,0703	0,4521	3,5632	0,0497	2	**0,179**
11	8	0,0848	0,4337	3,8162	0,0352	0	0,278
12	8	0,0747	0,4115	3,7003	0,0453	2	**0,183**
13	10	0,0909	0,3721	4,0410	0,0291	0	0,288
14	10	0,0815	0,3475	3,8985	0,0385	2	**0,189**

Nella tabella che segue sono raccolti i valori che la costante di equilibrio assume sia in assenza di sale neutro che in presenza di una quantità costante di LiCl, quando il rapporto molecolare iniziale tra l'acqua e l'alcool etilico vada crescendo. Gli altri fattori dell'equilibrio, come pure la concentrazione del catalizzatore, vennero mantenuti invariati.

In una prossima Nota, dopo aver esposti nuovi fatti che abbiamo già potuto accertare e che sono necessarî per chiudere la presente ricerca, trarremo, dalla discussione di tutti gli elementi dei quali saremo così venuti in possesso, la opportuna conclusione.

Fisiologia. — *Ricerche sulla secrezione spermatica.* IV: *Influenza del riposo sulla secrezione spermatica del cane.* Nota del dott. G. Amantea [1], presentata dal Socio Luciani.

Un argomento fondamentale di studio, all'inizio delle indagini che mi sono proposto di eseguire sulla secrezione spermatica, mi è sembrato quello del rapporto tra quest'ultimo e il riposo sessuale più o meno prolungato. Tenendo conto del numero di spermatozoi eliminato in ciascuna ejaculazione, della quantità totale di sperma raccolto e della durata del coito fittizio, secondo la tecnica da me proposta e descritta precedentemente [2], mi si presentava facile una tale serie di ricerche sul cane. Siccome poi il numero di spermatozoi eliminati rappresenta, entro certi limiti, un criterio di misura del lavoro testicolare; la quantità di liquido ejaculato un criterio di misura del lavoro prostatico soprattutto nel cane, in cui mancano vescichette seminali e glandole del Cowper, e infine la durata del coito fittizio un criterio di misura specialmente del lavoro dei centri nervosi per l'erezione e l'ejaculazione; così lo studio dell'argomento accennato mi sarebbe appunto servito a dimostrare il modo come può variare la funzione di tutto il complesso degli organi suddetti col variare del ritmo della loro attività e del loro riposo.

Qui mi limiterò solo a riassumere i fatti osservati riportando, a titolo di esempio, sotto forma di tabelle o quadri, alcuni dei protocolli, che ad essi si riferiscono. La discussione e le considerazioni che ne deriverebbero costituiranno l'oggetto di una Nota a parte, che mi propongo di far seguire alla pubblicazione di altra serie analoga di osservazioni sull'uomo.

[1] Lavoro eseguito nel Laboratorio di fisiologia della R. Università di Roma, diretto dal prof. L. Luciani.

[2] G. Amantea, Atti della R. Acc. dei Lincei, vol. XXIII, ser. 5ª, 1° sem., fasc. V, an. 1914; ibd., vol. XXIII, ser. 5ª, 1° sem., fasc. VI, 1914; Arch. ital. de biol., tom. LXII, pag. 34, an. 1914.