

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica generale. — *Equilibrio chimico ed azione dei sali neutri* (1). Nota di G. POMA e di G. ALBONICO, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Abbiamo pubblicato recentemente due Note (2) intorno all'influenza che i sali neutri esercitano sugli equilibri omogenei di eterificazione; intendiamo ora, occupandoci nella presente comunicazione dello stesso argomento, di riferire i risultati da noi ulteriormente ottenuti proseguendo nella nostra ricerca.

L'indirizzo seguito e la tecnica sperimentale impiegata sono gli stessi che già dettagliatamente descrivemmo nelle Note precedenti.

Allo scopo di completare lo studio dell'azione dei sali neutri sugli equilibri omogenei di sistemi contenenti alcool metilico od alcool etilico e quantità assolute diverse d'acqua, abbiamo fatto le seguenti esperienze, nelle quali, come al solito, l'acido da eterificare era l'acido acetico.

TABELLA 1^a.

$$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{CH}_3\text{OH}] = 5$$

in assenza di sali neutri.

Numero di mole contenute in 100 cm ³		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
all'inizio t = 0	all'equilibrio t = ∞			
a = 0,1200	a ₁ = 0,0557	35'	67,55	0,0019
b = 0,7383	b ₁ = 0,6741	94	63,00	0,0019
c = 3,6968	c ₁ = 3,7611	180	57,65	0,0018
d = 0	d ₁ = 0,0643	259	53,70	0,0018
		371	49,52	0,0018
ζ = 1,6548 ; ξ = 0,0643		valor medio 0,0018		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1552$		k ₁ = 0,00213 k ₂ = 0,00033		

TABELLA 2^a.

$$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{CH}_3\text{OH}] = 5$$

sale neutro: Na Cl 2 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 = 0,0495	26'	67,10	0,0033
b = 0,6991	b ₁ = 0,6286	86	59,85	0,0033
c = 3,5150	c ₁ = 3,5855	174	52,42	0,0032
d = 0	d ₁ = 0,0705	250	47,65	0,0032
		362	43,30	0,0032
		480	40,00	0,0032
ζ = 1,3572 ; ξ = 0,0705		valor medio 0,0032		
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1231$		k ₁ = 0,00364 k ₂ = 0,00044		

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

(2) Rend. Acc. Lincei, anno 1915, 1° sem. pp. 747 e 979.

TABELLA 3^a.

[H₂O]:[CH₃OH] = 5
sale neutro: Li Cl 2 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 = 0,0487	21'	67,58	0,0036
b = 0,7072	b ₁ = 0,6359	82	59,30	0,0036
c = 3,5563	c ₁ = 3,6280	169	51,11	0,0036
d = 0	d ₁ = 0,0713	247	46,30	0,0036
		360	41,80	0,0036
		481	39,05	0,0035
ζ = 1,3527 ; ξ = 0,0713				
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1198$			valor medio	0,0036
			k ₁ =	0,00409
			k ₂ =	0,00049

TABELLA 4^a.

[H₂O]:[CH₃OH] = 5
sale neutro: Ca Cl₂ 2 norm. eq.

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 = 0,0512	20'	67,50	0,0040
b = 0,6465	b ₁ = 0,5767	60	61,95	0,0040
c = 3,2400	c ₁ = 3,3088	143	53,50	0,0039
d = 0	d ₁ = 0,0688	222	48,20	0,0038
		334	43,50	0,0038
ζ = 1,2930 ; ξ = 0,0688				
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1296$			valor medio	0,0039
			k ₁ =	0,00448
			k ₂ =	0,00058

TABELLA 5^a.

[H₂O]:[CH₃OH] = 5
sale neutro: Mg Cl₂ 2 norm. eq.

		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
a = 0,1200	a ₁ = 0,0526			
b = 0,6282	b ₁ = 0,5608	55	63,20	0,0037
c = 3,1525	c ₁ = 3,2199	143	54,72	0,0036
d = 0	d ₁ = 0,0674	217	49,80	0,0036
		329	45,00	0,0036
		445	41,90	0,0035
ζ = 1,2933 ; ξ = 0,0674				
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,1357$			valor medio	0,0036
			k ₁ =	0,00416
			k ₂ =	0,00056

TABELLA 6^a.

[H₂O]:[C₂H₅OH] = 10 ;
in assenza di sali neutri.

		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
a = 0,1200	a ₁ = 0,0908			
b = 0,4012	b ₁ = 0,3720	120	68,15	0,00083
c = 4,0121	c ₁ = 4,0413	240	66,20	0,00074
d = 0	d ₁ = 0,0292	360	64,45	0,00073
ζ = 2,3098 ; ξ = 0,0292				
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,2862$			per estrapolaz.	0,00071
			k ₁ =	0,00099
			k ₂ =	0,00028

TABELLA 7^a.

[H₂O]:[C₂H₅OH] = 10
sale neutro: KCl 2 norm.

		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
a = 0,1200	a ₁ = 0,0879			
b = 0,3789	b ₁ = 0,3468	115	67,85	0,00107
c = 3,7886	c ₁ = 3,8206	237	65,15	0,00104
d = 0	d ₁ = 0,0321	354	63,20	0,00102
ζ = 1,8894 ; ξ = 0,0320				
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,249$			valor medio	0,00104
			k ₁ =	0,00138
			k ₂ =	0,00034

TABELLA 8^a.

[H₂O]:[C₂H₅OH] = 10
sale neutro: Na Cl 2 norm.

		Tempo	X in ccm ³	k ₁ - k ₂
a = 0,1200	a ₁ = 0,0850			
b = 0,3853	b ₁ = 0,3503	109	67,30	0,00134
c = 3,8531	c ₁ = 3,8881	229	64,05	0,00133
d = 0	d ₁ = 0,0350	347	61,06	0,00132
ζ = 1,6909 ; ξ = 0,0350				
K = $\frac{k_2}{k_1} = 0,219$			valor medio	0,00133
			k ₁ =	0,00170
			k ₂ =	0,00037

TABELLA 9^a.

$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 10$
sale neutro: Li Cl 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0830$	48'	68,95	0,00136
$b = 0,3879$	$b_1 = 0,3508$	106	67,00	0,00137
$c = 3,8786$	$c_1 = 3,9156$	226	63,68	0,00139
$d = 0$	$d_1 = 0,0370$	344	61,54	0,00135
$\zeta = 1,6313$; $\xi = 0,0370$		valor medio 0,00137		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,201$		$k_1 = 0,00171$ $k_2 = 0,00034$		

TABELLA 10^a.

$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 10$
sale neutro: Ca Cl₂ 2 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0863$	55'	69,05	0,00139
$b = 0,3571$	$b_1 = 0,3234$	102	67,60	0,00140
$c = 3,5708$	$c_1 = 3,6044$	222	64,35	0,00140
$d = 0$	$d_1 = 0,0337$	340	62,28	0,00135
$\zeta = 1,6563$; $\xi = 0,0337$		valor medio 0,00138		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,230$		$k_1 = 0,00179$ $k_2 = 0,00041$		

TABELLA 11^a.

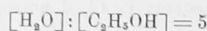
$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = 10$;
sale neutro: Mg Cl₂ 2 norm. eq.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0856$	97'	67,47	0,00127
$b = 0,3647$	$b_1 = 0,3303$	217	64,12	0,00133
$c = 3,6481$	$c_1 = 3,6825$	337	61,90	0,00127
$d = 0$	$d_1 = 0,0344$	valor medio 0,00129		
$\zeta = 1,6360$; $\xi = 0,0344$		$k_1 = 0,00166$ $k_2 = 0,00037$		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,223$				

Nelle esperienze fin qui compiute abbiamo studiato l'azione di una serie di cloruri, ed abbiamo così posto in luce l'influenza esercitata su di essa dalla natura chimica dei cationi dei sali neutri usati; abbiamo poscia ritenuto opportuno di studiare la stessa azione in rapporto alla natura chimica dei loro anioni. Abbiamo così impiegato il bromuro ed il nitrato di litio, usando corrispondentemente, come catalizzatore, acido bromidrico od acido nitrico, della stessa normalità alla quale prima avevamo adoperato l'acido cloridrico.

TABELLA 12^a.

Catalizzatore: HBrO, 2 norm.



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 $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0726$	87'	68,00	0,00070
$b = 0,6500$	$b_1 = 0,6026$	164	65,78	0,00069
$c = 3,2494$	$c_1 = 3,2968$	234	63,75	0,00069
$d = 0$	$d_1 = 0,0474$	474	58,70	0,00068
$\zeta = 2,2854$; $\xi = 0,0474$		valor medio 0,00069		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,280$		$k_1 = 0,00958$ $k_2 = 0,00268$		

TABELLA 13^a.

Catalizzatore: HBrO, 2 norm.

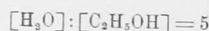


sale neutro: LiBr 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0586$	42'	68,00	0,00179
$b = 0,6126$	$b_1 = 0,5512$	90	64,90	0,00176
$c = 3,0617$	$c_1 = 3,1231$	164	60,38	0,00180
$d = 0$	$d_1 = 0,0614$	238	56,70	0,00180
$\zeta = 1,4384$; $\xi = 0,0614$		478	49,31	0,00178
		valor medio 0,00179		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,168$		$k_1 = 0,00215$ $k_2 = 0,00036$		

TABELLA 14^a.

Catalizzatore: HNO₃O, 2 norm.

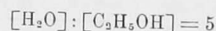


in assenza di sali neutri.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0729$	93'	68,07	0,00065
$b = 0,6476$	$b_1 = 0,6005$	164	66,00	0,00065
$c = 3,2375$	$c_1 = 3,2846$	241	63,95	0,00065
$d = 0$	$d_1 = 0,0471$	482	58,98	0,00065
$\zeta = 2,3003$; $\xi = 0,0471$		valor medio 0,0065		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,282$		$k_1 = 0,00090$ $k_2 = 0,00025$		

TABELLA 15^a.

Catalizzatore: HNO₃O, 2 norm.



sale neutro: LiNO₃ 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 ccm ³		Tempo	X in ccm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0598$	96'	65,78	0,00139
$b = 0,6071$	$b_1 = 0,5470$	162	62,60	0,00139
$c = 3,0335$	$c_1 = 3,0937$	244	59,45	0,00136
$d = 0$	$d_1 = 0,0602$	486	52,65	0,00136
$\zeta = 1,4692$; $\xi = 0,0602$		valor medio 0,00138		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,0176$		$k_1 = 0,00167$ $k_2 = 0,00029$		

In tutte le determinazioni di equilibrio fin qui riferite l'acido organico da eterificare era costantemente costituito dall'acido acetico; era interessante di eseguire alcune esperienze impiegando acidi diversi. Nelle misure che seguono gli acidi usati successivamente, in presenza di alcool metilico ed etilico, furono il formico ed il propionico; il catalizzatore fu l'acido cloridrico O, 2 norm.

TABELLA 16^a.

$[C_2H_5COOH] = 1.2$ norm.

$[H_2O]:[CH_3OH] = 5$

in assenza di sali neutri.

Numero di mole contenute in 100 cm ³		Tempo	X in cm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0538$	30'	67,58	0,00189
$b = 0,7186$	$b_1 = 0,6525$	74	64,40	0,00186
$c = 3,5933$	$c_1 = 3,6595$	133	60,09	0,00189
$d = 0$	$d_1 = 0,0662$	277	52,50	0,00188
$\zeta = 1,5360$; $\xi = 0,0662$		valor medio 0,00188		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,145$		$k_1 = 0,00219$ $k_2 = 0,00031$		

TABELLA 17^a.

$[C_2H_5COOH] = 1.2$ norm.

$[H_2O]:[CH_3OH] = 5$

sale neutro: Li Cl 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 cm ³		Tempo	X in cm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0441$	35'	64,54	0,00352
$b = 0,6870$	$b_1 = 0,6111$	65	60,25	0,00350
$c = 3,4350$	$c_1 = 3,5109$	95	56,51	0,00349
$d = 0$	$d_1 = 0,0759$	145	51,70	0,00345
$\zeta = 1,2083$; $\xi = 0,0759$		300	42,05	0,00344
		valor medio 0,00348		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,101$		$k_1 = 0,00387$ $k_2 = 0,00039$		

TABELLA 18^a.

$[C_2H_5COOH] = 1.2$ norm.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 5$;

in assenza di sali neutri.

Numero di mole contenute in 100 cm ³		Tempo	X in cm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0695$	105'	68,20	0,00060
$b = 0,6373$	$b_1 = 0,5867$	170	66,30	0,00062
$c = 3,1858$	$c_1 = 3,2363$	253	64,10	0,00064
$d = 0$	$d_1 = 0,0505$	495	59,09	0,00064
$\zeta = 2,0157$; $\xi = 0,0505$		valor medio 0,00063		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,249$		$k_1 = 0,00083$ $k_2 = 0,00020$		

TABELLA 19^a.

$[C_2H_5COOH] = 1.2$ norm.

$[H_2O]:[C_2H_5OH] = 5$;

sale neutro: Li Cl 2 norm.

Numero di mole contenute in 100 cm ³		Tempo	X in cm ³	$k_1 - k_2$
all'inizio $t = 0$	all'equilibrio $t = \infty$			
$a = 0,1200$	$a_1 = 0,0455$	60'	67,30	0,0017
$b = 0,6078$	$b_1 = 0,5333$	110	64,20	0,0017
$c = 3,0377$	$c_1 = 3,1122$	172	60,79	0,0017
$d = 0$	$d_1 = 0,0745$	253	56,60	0,0017
$\zeta = 1,0931$; $\xi = 0,0745$		500	49,02	0,0017
		valor medio 0,0017		
$K = \frac{k_2}{k_1} = 0,105$		$k_1 = 0,00189$ $k_2 = 0,00019$		

Per l'acido formico abbiamo dovuto limitarci a determinare la costante finale di equilibrio, pel fatto che con questo acido, certamente anche per autocatalisi, la velocità di reazione era molto grande; d'altro lato, nelle nostre condizioni sperimentali, la elevata tensione di vapore dell'etere formico che avrebbe dovuto formarsi sarebbe stata causa di gravi errori sperimentali.

TABELLA 20^a.

$$[\text{H}_2\text{O}]:[\text{R}'\text{OH}] = 5$$

per $t = 0$

$$[\text{HCl}] = 0.2 \text{ norm.}; \text{ temperatura } 25^\circ; [\text{RCO}_2\text{H}] = 1.2$$

N.	Acido da eterificare	Alcool eterificante	N. di mole cont. in 100 cm ³ allo stato di equilibrio $t = \infty$				Normalità del Li Cl	$K = \frac{k_2}{k_1}$	Δ	$\frac{100 \Delta}{K}$
			a_1 RCO ₂ H	b_1 R'OH	c_1 H ₂ O	d_1 RCO ₂ R'				
1	HCO ₂ H	CH ₃ OH	0,0690	0,6997	3,8048	0,0510	0	0,249	—	—
2	id.	id.	0,0631	0,6670	3,8763	0,0569	2	0,201	0,048	19,2
3	id.	C ₂ H ₅ OH	0,0851	0,6301	3,3591	0,0349	0	0,457	—	—
4	id.	id.	0,0759	0,5950	3,2376	0,0441	2	0,316	0,141	30,8
5	CH ₃ CO ₂ H	CH ₃ OH	0,0557	0,6741	3,7611	0,0643	0	0,155	—	—
6	id.	id.	0,0487	0,6359	3,6280	0,0713	2	0,120	0,035	22,5
7	id.	C ₂ H ₅ OH	0,0724	0,6034	3,3036	0,0476	0	0,279	—	—
8	id.	id.	0,0605	0,5653	3,1837	0,0595	2	0,181	0,098	35,1
9	C ₂ H ₅ CO ₂ H	CH ₃ OH	0,0538	0,6525	3,6595	0,0662	0	0,145	—	—
10	id.	id.	0,0441	0,6111	3,5109	0,0759	2	0,101	0,044	30,3
11	id.	C ₂ H ₅ OH	0,0695	0,5867	3,2363	0,0505	0	0,249	—	—
12	id.	id.	0,0455	0,5333	3,1122	0,0745	2	0,105	0,144	57,8

CONCLUSIONE.

Prendiamo ora rapidamente in esame i risultati esposti nella presente Nota e nelle altre due da noi già pubblicate, sullo stesso argomento, in questi Rendiconti.

La prima conclusione generale che possiamo trarre è che, nelle condizioni sperimentali da noi realizzate, la presenza di un sale neutro sposta l'equilibrio omogeneo di eterificazione e di idrolisi, come se una parte dell'acqua presente nel sistema venisse sottratta al giuoco immediato dell'equilibrio. Tale spostamento dipende innanzi tutto, in modo molto evidente, dalla concentrazione dei sali neutri adoperati e dalla natura dei loro cationi; esso cresce rapidamente al diminuire dell'elettroaffinità di questi ultimi: ordinandoli infatti secondo la crescente attività presentata dai loro sali di un medesimo acido, si ottiene la serie K⁺, Na⁺, Li⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺. Meno evidente, ma non trascurabile, è l'influenza esercitata dalla natura dell'anione. Così, mentre la presenza di due mole di Li Cl per litro determina una diminuzione, nella costante K di equilibrio del 35,7 %, quella, *ceteris paribus*, di due mole di Li Br fa diminuire la stessa costante del 40 % e quella di due mole di Li NO₃ del 37,5 %.

Nel loro insieme questi primi risultati potrebbero essere completamente spiegati ammettendo che i sali neutri in soluzione formassero degli idrati le

cui complessità crescessero al decrescere dell'elettroaffinità dei loro ioni. Ma contro tale ipotesi si eleva una grave difficoltà: Nella 25^a tabella della seconda Nota vediamo infatti che la presenza di una quantità costante di Li Cl, in sistemi nei quali il rapporto molecolare iniziale tra l'acqua e l'alcool etilico varia come da due a dieci, determina una diminuzione della costante K di equilibrio che, fatta astrazione da piccole oscillazioni che potrebbero derivare dagli inevitabili errori sperimentali, si mantiene invariata.

Uno di noi (1) ebbe già occasione di porre in luce un fatto analogo a questo. Come abbiamo ricordato precedentemente, l'azione esercitata dai sali neutri sulle concentrazioni apparenti degli ioni rameici può, per le condizioni sotto le quali essa si determina, essere spiegata con la formazione degli idrati in soluzione. La determinazione di tali concentrazioni ioniche veniva fatta mediante la misura delle f. e. m. di pile di concentrazione e in base alla nota teoria osmotica della pila ed alla conseguente formula del Nernst. La spiegazione, ammessa provvisoriamente, per interpretare i fatti ora ricordati, fu che in soluzione esistesse l'equilibrio



e che solo gli ioni anidri fossero elettromotoricamente attivi nello stabilirsi della differenza di potenziale tra l'elettrodo di rame e le soluzioni contenenti gli ioni rameici. L'aggiunta di una sostanza capace di combinarsi, in soluzione, con l'acqua, stabilendo una concorrenza fra lo ione idratato e la sostanza stessa, doveva far crescere, nella soluzione, il numero degli ioni rameici anidri, anche se in realtà la concentrazione complessiva degli ioni rameici idratati e non, veniva a diminuire. Con questa ipotesi tutti i fatti messi in evidenza nel caso dell'azione dei sali neutri sulla concentrazione degli ioni rameici potevano essere spiegati senza difficoltà; nel caso degli ioni idrogenici, invece, mentre i fatti si ripetevano identicamente per quanto si riferiva all'ordine di attività spiegata dai detti sali neutri in rapporto alla loro concentrazione ed alla natura dei loro cationi, si è osservato che l'incremento apparente della concentrazione ionica dell'idrogeno era indipendente, o quasi, dalla sua diluizione.

L'analogia con quanto abbiamo ora dimostrato nel caso degli equilibri di eterificazione è evidente. Il fatto che la diminuzione della costante di equilibrio e l'incremento della concentrazione apparente dello ione idrogenico, determinati da una stessa quantità di sale neutro, si mantengano indipendenti dalla quantità assoluta d'acqua presente nei rispettivi sistemi, appare difficilmente conciliabile con l'ipotesi che tali variazioni attribuisca soltanto alla formazione degli idrati in soluzione. Per chiarire questo argomento, che presenta un così elevato interesse in sé stesso, ma più ancora per l'intimo

(1) Ztschr. physik. Chemie (1914) 87, 196; 88, 678.

rapporto che lo collega col problema fondamentale dello stato dei corpi in soluzione, abbiamo già iniziato nuove ricerche sull'azione dei sali neutri in rapporto al potere solvente, al calorico specifico ed alle tensioni parziali di vapore delle miscele idroalcoliche.

Come appare dalla ventesima tabella di questa Nota, l'azione dei sali neutri sulla costante di equilibrio è influenzata dalla natura chimica degli acidi organici da eterificare e da quella degli alcoli eterificanti; infatti, tale costante cresce rapidamente al crescere dei pesi molecolari degli uni e degli altri. È nostra intenzione compiere una ricerca, seguendo la metodica del Berthelot e del Péan de Saint Gilles, sulla costante dell'equilibrio di eterificazione, in assenza di sali neutri, con alcoli ed acidi diversi.

Vogliamo finalmente far osservare che l'azione acceleratrice esercitata dai sali neutri sulle singole velocità di eterificazione e d'idrolisi, come può dedursi dalle variazioni delle corrispondenti costanti di reazione k_1 e k_2 , è, generalmente, tanto maggiore quanto più elevata è l'affinità per l'acqua dei sali neutri impiegati; questo risultato quindi si differenzia nettamente da quanto venne dimostrato studiando l'azione dei sali neutri nelle ordinarie condizioni⁽¹⁾. È opportuno poi di rilevare che, nel caso presente, tale influenza fa crescere la velocità di eterificazione, in modo che, grossolanamente, può ritenersi proporzionale alla concentrazione salina complessiva; mentre invece essa determina sulla velocità d'idrolisi incrementi minori di quanto vorrebbe la legge della semplice proporzionalità. È interessante di osservare che le velocità d'idrolisi e di eterificazione oscillano intorno a valori costanti, benchè il rapporto molecolare tra l'acqua e l'alcool varii fortemente. I risultati contenuti nella tabella 25^a della nostra seconda Nota portavano a concludere che, in queste condizioni, le due velocità dovevano singolarmente assumere valori almeno fra di loro proporzionali; l'insieme di tutti gli altri risultati da noi ottenuti permette di spingere ancor più innanzi le nostre conclusioni e di dire che dette velocità oscillano intorno a valori costanti, non ostante le forti variazioni delle quantità di acqua e di alcool presenti nei sistemi⁽²⁾.

(¹) G. Poma, *Ueber Neutralsalzwirkung Medd. K. Vetensk. Akad. Nobelinstitut*, Bd. 2, n. 11. Uppsala, 1912.

(²) Nella Nota precedente — questi Rend., anno 1915, 1° sem., pag. 979 — il proto scambiò l'intestazione della tabella 22^a con quella della tabella 23^a, e viceversa; nella tabella 25^a la normalità iniziale dell'acido, acetico invece di 0,12, era 1,2; nella stessa tabella, in terza colonna, al posto di « concentrazioni molecolari di equilibrio » bisogna porre « numero di mole contenute in 100 ccm³ ».