

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCII.

1905

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVICCI

1905

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Comunicazioni pervenute all'Accademia sino al 2 luglio 1905.

Fisica. — *Sulla natura della pressione osmotica.* Nota del
Corrispondente A. BATTELLI e di A. STEFANINI (1).

1. Da qualche tempo abbiamo in corso delle ricerche, dirette a riconoscere se è possibile stabilire alcuni fatti sperimentali che possano servire a decidere della natura della pressione osmotica; la quale non è assegnata con sicurezza, nonostante i molti studi di cui è stata finora oggetto.

La spiegazione più generalmente ammessa dei fatti che si osservano allorchè una membrana semipermeabile separa una soluzione dal solvente puro, è quella di van't Hoff, di attribuire cioè la pressione osmotica che in quei casi si presenta, agli urti delle molecole del soluto contro la membrana. Com'è noto, il concetto che guidò il van't Hoff è quello di ritenere che le sostanze disciolte si trovino in seno alla soluzione in uno stato analogo allo stato gassoso; e da tal concetto, completato con l'ipotesi di Arrhenius sulla dissociazione elettrolitica, è derivata la teoria più geniale delle soluzioni, che ha provocato studi oltremodo importanti e che ha trovato applicazioni estesissime.

Ma per quanto geniale essa sia, e nonostante le molte conferme che ha ricevuto da svariatissimi esperimenti, la teoria van't Hoff-Arrhenius è stata da molti contrariata; e noi abbiamo già avuto occasione di esporre estesamente (2) le principali prove che si possono addurre in suo favore, e le principali obiezioni che le si possono muovere. L'esame spassionato che noi allora facemmo, ci condusse a concludere che alcune di quelle obiezioni restavano ancora da risolvere, e che quindi alla teoria della dissociazione elettrolitica

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica dell'Università di Pisa.

(2) A. Battelli e A. Stefanini, *La teoria della dissociazione elettrolitica*. Lucca, Baroni, 1899.

mancava quell'armonia e quell'evidenza, che sarebbero necessarie per farla ritenere dimostrata.

Molti dei dubbi che allora ci si presentavano, furono poco dopo nuovamente sollevati da Fitzgerald (1), da Kahlenberg (2), da Quincke (3) e da altri, ed anche recentemente il Traube (4) torna ad impugnare la spiegazione che della pressione osmotica fu data da van't Hoff; e d'altra parte Berkeley e Hartley (5) hanno pubblicato dei risultati, che per la pressione osmotica discorderebbero notevolmente — se fossero definitivi — da quelli che la teoria farebbe prevedere.

Le nostre esperienze, che tendono, fra l'altro, a ricercare l'esatta relazione fra pressione osmotica e temperatura, per la lentezza con cui necessariamente debbono procedere, e per le difficoltà materiali che presentano, non sono ancora del tutto ultimate; ma crediamo opportuno esporre intanto alcuni risultati già ottenuti, e le considerazioni che ci vengono suggerite dalla lettura della recente Memoria del Traube.

2. Dall'esame di numerosi dati sperimentali il Traube giunge a formulare le conclusioni seguenti:

Quanto maggiore è la velocità osmotica di una sostanza solubile nell'acqua, tanto più tale sostanza ne abbassa la costante capillare.

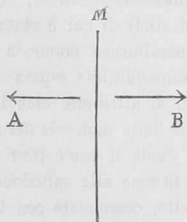


Fig. 1^a.

Le sostanze invece che non possono attraversare le membrane (rispetto alle quali cioè le membrane sono semipermeabili) accrescono la costante capillare dell'acqua.

E dalla connessione che così stabilisce fra la capillarità e l'osmosi, egli è indotto a immaginare i processi osmotici nel modo illustrato dallo schema della fig. 1^a.

(1) *Nature*, 62, pag. 524, 1900.

(2) *Journ. Phys. Chem.*, 5, pag. 339, 1901 e *Beibl. zu den Ann. der Phys.*, 26, pag. 670, 1902.

(3) *Drude's Ann* 7, pag. 631, 1902.

(4) *Phil. Mag.* (6), 8, pag. 704, 1904.

(5) *Proc. R. Soc.*, 73, pag. 436, 1904.

Sia M una membrana, e A e B due liquidi che essa separa. Le superfici di ambedue i liquidi sono attratte verso l'interno con una forza che è determinata dalla loro tensione superficiale. Se la tensione superficiale di A è maggiore di quella di B, allora B attraverserà la membrana, o avrà la tendenza ad attraversarla. *La differenza fra le tensioni superficiali è quella che determina la direzione e la velocità dell'osmosi*, ed è a tal differenza che, secondo Traube, si deve la pressione osmotica. Egli ritiene perciò di aver messo finalmente in luce l'origine della pressione osmotica, la cui natura si rivelerebbe quale, non ostante le molte critiche sfavorevoli, era stata da lui propugnata da parecchi anni. La migrazione dell'acqua nelle soluzioni di zucchero e la pressione che ne risulta sono dovute, secondo Traube, alla differenza fra le tensioni superficiali del solvente e della soluzione, e a niente altro; e non può più sostenersi l'ipotesi, che ascrive la pressione osmotica solamente alle molecole del soluto.

3. Queste conclusioni il Traube le conforta con dati numerici relativi alle conseguenze che se ne traggono per la solubilità relativa di due liquidi, di un solido in un liquido, del potere narcotico di varie sostanze, ecc., su cui non è il caso d'insistere; qui dobbiamo fermarci soltanto a considerare il suo concetto fondamentale, che è quello di far dipendere la pressione osmotica dai fenomeni capillari.

Tale spiegazione era stata suggerita anche da Jäger⁽¹⁾ e da Moore⁽²⁾, e nel nostro libro citato (pag. 10) accennammo ai calcoli che quest'ultimo faceva per determinare il diametro che avrebbero dovuto avere i tubi capillari della membrana separante il solvente dalla soluzione, perchè in essi la tensione superficiale avesse il valore della pressione osmotica. Noi non insistemmo allora su tali spiegazioni; ma ora che la questione si presenta sotto un nuovo aspetto, dobbiamo riprendere in esame pure quei lavori, che conducono a conclusioni anche più determinate di quelle del Traube, il quale si limita a stabilire che la direzione e la velocità dell'osmosi dipendono dalla differenza fra le tensioni superficiali dei due liquidi, e non riconosce alcuna relazione numerica costante fra quelle differenze e il valore della pressione osmotica.

4. L'Jäger considerando un tubo ad anello, diviso inferiormente da una membrana semipermeabile, e in cui si trovi da una parte la soluzione, dall'altra il solvente, e calcolando i lavori occorrenti pel passaggio di una molecola del solvente dalla soluzione o dal solvente puro nel vapore soprastante, deduce la relazione

$$(1) \quad \alpha' - \alpha = k p v,$$

(1) Viener Ber., 100, 1891.

(2) Phil. Mag. (5), 38, pag. 279, 1894.

dove α e α' sono le tensioni superficiali del solvente e della soluzione rispettivamente v il volume del solvente che passa attraverso la membrana, p la pressione osmotica, e k una costante.

Secondo Jäger, cioè, la pressione osmotica è proporzionale alla differenza fra le tensioni superficiali della soluzione e del solvente puro.

A questa medesima conclusione giunge per altra via anche Jaumann ⁽¹⁾; e pure il Bouty ⁽²⁾ aveva espresso l'opinione che la pressione osmotica fosse il risultato di un'attrazione fra soluzione e solvente.

Il Monti ⁽³⁾ però, contro la spiegazione dell' Jäger obietta che — a parte certe difficoltà teoriche che la farebbero apparire piuttosto possibile che necessaria — per le soluzioni acquose di salicina si ha $\alpha' < \alpha$, mentre tali soluzioni danno una pressione osmotica positiva. Adunque la relazione (1) sarebbe contraddetta dall'esperienza.

E contro le conclusioni del Moore, secondo il quale il passaggio dei liquidi attraverso un setto qualunque dovrebbe sempre effettuarsi dalla parte ove la tensione superficiale è minore verso quella dov'è maggiore, il Monti portò il caso dell'alcool etilico e dell'acqua, separati da una membrana animale. Siccome è l'acqua che va verso l'alcool attraverso la membrana, il passaggio avviene qui in senso opposto a quello voluto dal Moore.

Questi fatti citati dal Monti stanno anche contro la spiegazione proposta dal Traube.

5. A noi è tuttavia sembrato che il concetto del Traube — che già da tempo antico per vie diverse si era presentato alla mente dei fisici — di attribuire i fenomeni osmotici a differenze di tensioni superficiali (nel senso più generale, comprendendovi, cioè, tanto la diosmosi quanto l'osmosi del v. Hoff), sia giusto; e abbiamo perciò voluto ricercare se fosse possibile, con opportune modificazioni, conciliarlo coi fatti citati e con tutti gli altri già bene stabiliti.

6. Per metterci nelle condizioni in cui le conclusioni di Traube e di Jäger siano rigorosamente applicabili, bisognava escludere il caso delle membrane ordinarie, e studiare ciò che avviene con quelle semipermeabili.

Infatti, se quando l'acqua è separata dall'alcool per mezzo di una membrana animale è l'acqua che va verso l'alcool, si potrebbe rispondere alla difficoltà affacciata dal Monti osservando che ciò avviene perchè la vescica di bove s'imbeve circa 8 volte più di acqua che di alcool; ma che se adoperasi come setto separatore il cautiù, che s'imbeve di alcool e non di

⁽¹⁾ Drude's Ann., 3, pag. 578, 1900.

⁽²⁾ Journ. de Phys. (3), 4, pag. 165, 1895.

⁽³⁾ N. Cim. (4), 5, pag. 186, 1897.

acqua, è l'alcool che va verso l'acqua (1), come vorrebbero le conclusioni di Moore e di Traube.

Abbiamo voluto perciò studiare il comportamento dell'alcool etilico e dell'acqua separati da una membrana semipermeabile; e poichè quella di ferrocianuro di rame è disciolta dall'alcool, abbiamo ricorso a una membrana di ferrocianuro di nichel, sulla quale l'alcool non ha nessun'azione.

Anche con questa membrana, nel primo stadio del fenomeno è l'acqua che attraversa la membrana per entrare nello spazio occupato dall'alcool. Dunque anche questo fatto starebbe contro il Moore e il Traube, e confermerebbe le obiezioni del Monti.

7. L'osservazione però e l'esame di altri fatti ci hanno condotto a modificare il concetto del Traube, in maniera da interpretare i fenomeni noti e da annullare le obiezioni sopra esposte.

Noi riteniamo, cioè, che è sempre la differenza fra le tensioni superficiali che determina il senso dell'osmosi, ma non crediamo che il passaggio attraverso la membrana debba avvenire sempre dal liquido di tensione superficiale minore a quello di tensione maggiore, come vuole il Traube. *Tale passaggio deve invece, secondo noi, avvenire caso per caso in quel senso, che serve ad uguagliare le tensioni superficiali dei liquidi che sono dalle due parti della membrana.*

8. Vediamo come questo nuovo concetto dei fenomeni osmotici spieghi tutti i fatti conosciuti.

a) Nel caso dell'alcool, infatti, se la membrana è assolutamente impermeabile all'alcool, è l'acqua che deve andare verso l'alcool o verso la soluzione alcoolica, perchè una diluizione maggiore della soluzione alcoolica tende a portare all'uguaglianza le tensioni superficiali dei due liquidi separati dalla membrana.

Ma se la membrana è permeabile anche all'alcool, nello stesso tempo che l'acqua va verso l'alcool, questo deve andare verso l'acqua, perchè ambedue questi passaggi tendono ad uguagliare la tensione superficiale dalle due parti della membrana.

Ora, questo è precisamente ciò che abbiamo trovato con la membrana di ferrocianuro di nichel. Mettendo nell'interno della cellula osmotica alcool etilico assoluto e all'esterno acqua, si stabilisce subito nell'interno un eccesso di pressione di circa 2 cm. di liquido, che rimane stazionario per 24 ore circa.

Dopo 3 giorni però, *la pressione interna è divenuta uguale a quella esterna*; si è trovato alcool all'esterno, e *i due liquidi dalle due parti della membrana si sono trovati di uguale tensione superficiale.*

(1) Dutrochet (in Wundt, Physique médicale, 1871, pag. 126).

Comportamento del tutto uguale si è ottenuto mettendo all'interno della cellula osmotica una soluzione di alcool etilico al 5 %, e all'esterno acqua pura.

Ed altrettanto avviene se acqua ed alcool sono separati dall'argilla porosa. Si determina, anche allora, dapprima un eccesso di pressione nello interno; l'acqua viene assorbita con avidità dall'alcool per qualche giorno, poi si ristabilisce poco a poco l'equilibrio di pressione all'interno e all'esterno; e infine i due liquidi entro e fuori del vasetto hanno la stessa tensione superficiale.

Secondo il nostro concetto, *la maggiore o minore intensità di una corrente rispetto all'altra deve dipendere dai valori relativi della variazione che la costante capillare di uno dei due liquidi subisce, allorchè con N delle sue molecole si mescolano a molecole dell'altro.*

Cioè, dovrà essere più veloce il passaggio di quel liquido, che a numero uguale di molecole produce sull'altro una variazione minore nella tensione superficiale.

Nel caso dell'alcool e dell'acqua noi abbiamo trovato che l'aggiunta di una molecola d'alcool in N molecole d'acqua, produce nella tensione superficiale dell'acqua un abbassamento maggiore dell'aumento che nella tensione dell'alcool produce una molecola d'acqua aggiunta ad N molecole d'alcool.

Questo risultato spiega perchè attraverso la membrana o il vasetto poroso, di cui noi abbiamo fatto uso, è l'acqua che da principio va in maggior copia verso l'alcool. Poichè lo scambio dei liquidi deve avvenire in modo da uguagliare la tensione superficiale dalle due parti, è infatti necessario che le molecole dell'acqua entrino in maggior quantità nella cellula osmotica o nel vasetto a diluire l'alcool, per alzarne la tensione superficiale, e per bilanciare l'effetto più intenso, che un minor numero di molecole d'alcool producono per abbassare la tensione dell'acqua dall'altra parte.

Tutto ciò deve essere indipendente dalle quantità assolute di alcool e di acqua che si trovano dalle due parti del setto; perchè l'effetto attivo della mescolanza reciproca si deve manifestare da prima solamente entro lo spessore del setto. Ed in vero, come dicemmo, lo stesso andamento si osserva tanto con alcool assoluto, che con soluzione di alcool al 5 %.

b) Per quanto si riferisce al comportamento delle soluzioni di salicina, siccome questa non può attraversare la membrana di ferrocianuro di rame (o almeno l'attraversa con difficoltà) e quindi non può portarsi nell'acqua per diminuirne la tensione superficiale fino al valore che ha per la soluzione che trovasi entro la cellula osmotica, è naturale che sia l'acqua che vada nella soluzione. Ogni diluizione della soluzione di salicina, aumentandola infatti la tensione superficiale, tende ad uguagliare — nel solo modo ora possibile — la tensione dalle due parti.

c) E questo nostro concetto, mentre spiega le anomalie segnalate dai Monti, rende ragione anche dei casi normali.

Infatti, per le soluzioni di quei corpi che aumentano la tensione superficiale dell'acqua, come il cloruro di sodio, il nitrato di potassio, ecc. è chiaro che l'acqua debba entrare nella cellula a stabilirvi la pressione osmotica; perchè se il soluto non attraversa la membrana, è solamente con una diluizione della soluzione, che si può portare all'uguaglianza la tensione superficiale dalle due parti. L'entrata dell'acqua dovrà tuttavia ad un certo punto cessare; quando cioè, la pressione osmotica avrà acquistato un valore sufficiente ad ostacolarla.

Secondo tutte le esperienze conosciute, non vi è peraltro alcuna membrana che sia assolutamente impermeabile alle molecole delle sostanze disciolte nell'acqua. Lo dimostra, del resto, anche il fatto, che lo spessore delle membrane così dette semipermeabili si accresce tanto più, quanto più dura l'azione dei liquidi membranogeni.

Stando al concetto che l'osmosi avviene nel senso più adatto ad uguagliare le tensioni superficiali dalle due parti della membrana, è infatti naturale che anche il soluto debba — se lo può — passare in parte nell'acqua pura; perchè questo passaggio, al pari del passaggio dell'acqua nella soluzione, tende ad uguagliare le tensioni superficiali. Se però le molecole del soluto trovano difficoltà a passare a traverso la membrana, sarà più abbondante il passaggio dell'acqua, supponendo che nell'interno del vasetto l'acqua possa entrare liberamente, cioè che il vasetto sia aperto.

Ma se impediamo all'acqua di entrare, se manteniamo, cioè, nell'interno la pressione osmotica facendo restar costante il volume della soluzione, allora essendo opposto un ostacolo all'entrata dell'acqua, è probabile che il soluto esca in maggior copia dall'osmometro; e poichè ad un'uscita del soluto corrisponde un abbassamento della concentrazione interna e un aumento nella tensione superficiale all'esterno, ne consegue che nell'osmometro entrerà meno acqua di quella che entrerebbe se la membrana non si lasciasse attraversare dal soluto. La pressione osmotica effettiva dovrà in tal caso esser minore di quella, che si avrebbe se il passaggio del soluto non avvenisse.

Queste considerazioni potrebbero spiegare perchè con membrane diverse la pressione osmotica di una stessa sostanza è stata trovata diversa. Dove la pressione osmotica è minore, la permeabilità al soluto dovrebbe esser maggiore.

Con alcune celle, che stiamo costruendo in modo che possano sopportare fortissime pressioni, ci riserbiamo di eseguire delle esperienze per verificare anche queste conseguenze del nostro ragionamento.

9. Nella citata Memoria il Traube dice che una membrana, la quale non è attraversata da una sostanza in soluzione acquosa allorchè questa so-

luzione ha tensione superficiale maggiore dell'acqua, potrà divenire permeabile a quella sostanza se si aggiunge alla soluzione un corpo, che ne abbassi la tensione superficiale al di sotto di quella dell'acqua. E il Traube avvertiva di voler sottoporre a prova sperimentale questa sua conclusione.

Secondo però quanto abbiamo dimostrato di sopra, ciò che dice il Traube non dovrebbe avvenire.

Infatti, abbiamo stabilito che il passaggio delle diverse sostanze succede sempre nel senso più adatto a ridurre uguali le tensioni superficiali dalle due parti della membrana: vediamo adunque che cosa dovrebbe accadere nel caso proposto dal Traube, che si può realizzare separando, mediante una membrana di ferrocianuro di nichel, l'acqua da una soluzione acquosa di KNO_3 , e aggiungendo poi tanto alcool etilico, da portarne la tensione superficiale ad esser minore di quella dell'acqua.

In questo caso apparisce impossibile che il KNO_3 passi nell'acqua pura dopo che nella sua soluzione si è aggiunto l'alcool; poichè, se tal passaggio avvenisse, il KNO_3 uscendo dalla cellula diminuirebbe ancor più la tensione superficiale della soluzione, mentre, sciogliendosi nell'acqua pura, aumenterebbe la tensione superficiale all'esterno; in tal modo invece di annullarla, renderebbe ancora maggiore la differenza fra le tensioni superficiali dalle due parti nella membrana.

Nel nostro concetto, invece, dovrebbe accadere tutt'altro. Cioè: d'ordinario il KNO_3 esce dalla cellula attraverso le membrane precipitate e ciò coopera, col passaggio inverso dell'acqua, all'uguaglianza delle tensioni superficiali. Ma se l'alcool etilico aggiunto ha fatto scendere la tensione superficiale della soluzione al di sotto di quella dell'acqua, il passaggio del KNO_3 deve cessare affatto; perchè, come abbiamo detto, tal passaggio aumenterebbe la differenza di tensione superficiale fra i due liquidi. Dovrà invece passare all'esterno solamente dell'alcool, perchè soltanto questo passaggio è necessario e sufficiente a stabilire l'uguaglianza dalle due parti.

Per interpretare ciò che afferma il Traube, bisognerebbe supporre che la nuova soluzione delle due sostanze (di cui una aumenta e l'altra diminuisce la tensione superficiale) funzionasse come un unico liquido, di tensione superficiale minore di quella dell'acqua, e che perciò — nel suo concetto — per tal liquido la membrana non fosse più semipermeabile. Ovvero, cessando la membrana di essere impervia al primo soluto, verso la parte dell'acqua pura dovrebbe passare un miscuglio delle due sostanze (nel caso supposto di KNO_3 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) in modo che prevalendo quella che abbassa la costante capillare dell'acqua, le tensioni superficiali dalle due parti divenissero uguali.

Tutto ciò è sommamente improbabile; pur nondimeno ci riserbiamo di eseguire delle esperienze anche in proposito.

10. Già il fatto, da noi constatato (8a) — che in breve tempo viene a cessare quell'eccesso di pressione interna, che si stabiliva in un osmometro a ferrocianuro di nichel contenente una soluzione di alcoole etilico, allorchè esso veniva immerso nell'acqua pura — mostra che la causa determinante la pressione osmotica deve ricercarsi nella differenza fra le tensioni superficiali dei due liquidi, e non già negli urti delle molecole del soluto contro le pareti ad esse impermeabili.

Ma per l'importanza capitale che ha questo risultato, abbiamo voluto assicurarcene in altro modo più diretto.

Se una membrana semipermeabile separa due soluzioni non isotoniche, secondo van't Hoff si deve stabilire una pressione osmotica in quella soluzione, che ha una concentrazione molecolare maggiore.

Secondo quanto abbiamo esposto fin qui, deve invece avvenire che se una membrana semipermeabile separa due soluzioni di ugual tensione superficiale, sebbene separatamente esse non sieno isosmotiche rispetto all'acqua pura, non si deve stabilire nessuna differenza di pressione.

L'esperienza dà risultati del tutto conformi a questa nostra conclusione.

Infatti, con un osmometro a ferrocianuro di nichel abbiamo trovato che *soluzioni aventi ugual tensione superficiale sono sempre, poste dalle due parti della membrana, in equilibrio osmotico, quantunque non equimolecolari.*

Ad es., abbiamo trovato che una soluzione di NaCl al 5 % ha la stessa tensione superficiale di una soluzione di CuSO_4 al 5,156 %.

Tali soluzioni non sono evidentemente equimolecolari: ebbene, mettendone una all'interno e l'altra all'esterno della cellula osmotica, non si è stabilito alcuna differenza fra la pressione interna e quella esterna.

Si potrebbe obiettare che trattandosi di soluzioni di elettroliti, una diversa dissociazione dei due soluti potrebbe render conto del fatto.

Ma lo stesso risultato l'abbiamo ottenuto con soluzioni di zucchero e di mannite. Allorchè tali soluzioni hanno la medesima tensione superficiale, non sono equimolecolari; ciò nonostante poste l'una entro e l'altra fuori della cella, *sono state sempre trovate in equilibrio osmotico.*

11. Secondo Oker-Blom⁽¹⁾, allorchè una membrana di ferrocianuro di rame separa una soluzione di CuSO_4 da una di ClNa di concentrazione molecolare molto maggiore, si osserva da principio un passaggio di acqua dalla prima alla seconda soluzione; ma poi la corrente s'inverte e si stabilisce definitivamente una pressione osmotica corrispondente alla concentrazione della soluzione di CuSO_4 .

L'Oker-Blom spiega questo fatto, osservando che il CuSO_4 non può attraversare la membrana, che è invece attraversata dal ClNa , e che quindi il

(1) Zeits. f. phys. Chem. 37, pag. 714, 1901.

CiNa si distribuisce uniformemente dalle due parti della membrana, talchè in ultimo resterà attiva soltanto la pressione osmotica del CuSO_4 .

Anche noi abbiamo riconosciuto che il fenomeno descritto da Oker-Blom avviene realmente; ma tutto ciò si spiega anche secondo il nostro modo di vedere.

Infatti, da principio la tensione superficiale della soluzione di NaCl essendo maggiore di quella dell'altra soluzione, sarà il CiNa che passerà dall'altra parte della membrana, nello stesso tempo che l'acqua passerà in senso inverso a diluire la soluzione più concentrata; perchè ambedue questi passaggi avranno per effetto di diminuire la differenza fra le tensioni superficiali dalle due parti. Da un certo punto in poi, però, l'acqua non dovrà passare più dal CuSO_4 al CiNa, perchè per le cambiate concentrazioni, una sottrazione ulteriore di acqua dalla parte ove si trovava la soluzione di CuSO_4 produrrebbe nella tensione superficiale della soluzione mista di NaCl e di CuSO_4 che ora vi è, un aumento maggiore della diminuzione, che l'aggiunta della stessa quantità di acqua determinerebbe nella tensione della soluzione residua di NaCl. Giunte le cose a questo punto, dovrebbe quindi mantenersi l'equilibrio. Ma poichè il CiNa può passare attraverso la membrana, la sua presenza non ha più nessun effetto, e si manifesta solamente l'azione del CuSO_4 . Ora, non potendo questo sale attraversare la membrana, si verificherà ciò che si è detto per gli altri casi analoghi, e sarà l'acqua che entrerà nella soluzione di CuSO_4 , per diminuirne la tensione superficiale.

Il passaggio dell'acqua dovrebbe durare indefinitamente, perchè è solo con una diluizione infinita che la soluzione acquisterebbe la tensione superficiale dell'acqua; ma s'intende che sarà ostacolato a un certo punto dalla pressione osmotica che si desta.

12. Nella sua Nota sopracitata il Traube riporta le curve delle tensioni superficiali di alcune soluzioni, e da esse apparisce che le soluzioni di zucchero hanno tensioni superficiali maggiori dell'acqua, e crescenti con la concentrazione, che nelle curve del Traube arriva fino al 7%.

Secondo il Grumnach⁽¹⁾ invece la soluzione di zucchero al 19% ha la tensione superficiale = 0,069, la soluzione al 30% ha la tensione = 0,067 (essendo quella dell'acqua = 0,074).

Combinando i risultati di Traube con quelli del Grumnach, dovrebbe esistere una soluzione di zucchero di concentrazione tale, da avere la stessa tensione superficiale dell'acqua.

Tal soluzione, secondo il nostro concetto, non avrebbe dovuto presentare alcuna pressione osmotica rispetto all'acqua pura.

Ma facendo soluzioni di zucchero di concentrazione crescente, abbiamo

(1) Drude's Ann. 3, pag. 660, 1900.

trovato che per tutte la tensione superficiale è minore di quella dell'acqua; ci viene quindi a mancare il modo d'istituire questa nuova prova.

Se anche le soluzioni di zucchero hanno tensione superficiale inferiore a quella dell'acqua, ciò non infirma per nulla quanto abbiamo sopra stabilito. Esse non fanno che costituire una nuova anomalia, analoga a quella delle soluzioni di salicina, e che già abbiamo veduto (8. b) come si spiega.

13. Tutti i risultati di cui abbiamo reso conto in questa Nota, contraddicono adunque in modo inoppugnabile la teoria di v. Hoff, che attribuisce la pressione osmotica agli urti molecolari del soluto — supposto allo stato gassoso entro la soluzione — contro le pareti ad esso impermeabili.

Allorchè la membrana separa due soluzioni non equimolecolari, gli urti dalle due parti non produrrebbero — secondo quella teoria — ugual pressione; e si dovrebbe quindi avere un eccesso di pressione in quella soluzione, in cui la concentrazione molecolare fosse maggiore.

Noi abbiamo invece stabilito sperimentalmente (8. a; 10) che tale eccesso di pressione manca purchè le due soluzioni — quantunque non equimolecolari — abbiano la stessa tensione superficiale.

Già da qualche tempo si erano sollevati dei dubbi molto seri sulla validità dei ragionamenti coi quali il van't Hoff aveva stabilito l'identità fra la pressione osmotica e la pressione dei gas; e nel suo recente pregevolissimo trattato di termodinamica, il Weinstein (1) ha mostrato chiaramente quanto poco sicure e rigorose sieno le argomentazioni teoriche, che servono a stabilire quella identità.

Inoltre è da osservare che la pressione osmotica, nel senso in cui s'intende nelle equazioni termodinamiche che conducono alla relazione di van't Hoff, potrebbe avere un'esistenza reale solamente nel caso in cui esistessero membrane veramente semipermeabili. Invece il Naccari (2) — come già notammo nel nostro libro sopra citato — e già il Walden, il Tammann, il Meerburg, e più recentemente il Quincke (3) hanno mostrato che più o meno tutte le membrane così dette semipermeabili si lasciano attraversare da qualunque sostanza; onde la realizzazione di una membrana semipermeabile nel vero concetto di van't Hoff è sempre problematica.

Un validissimo appoggio alla teoria di van't Hoff era tuttavia fornito dal fatto che ammettendo la pressione da lui definita, il Nernst potè stabilire la teoria osmotica della pila, che è una delle più belle e feconde parti della fisico-chimica. Ciò ha infatti valore grandissimo dal punto di

(1) B. Weinstein, *Thermodynamik und Kinetik der Körper*. Braunschweig, 1903 (vol. II).

(2) N. Cim. (4), 8. pag. 259. 1898.

(3) Drude's Ann. 7, pag. 681, 1902.

vista dell'unità di concetto scientifico, che, quando è possibile, deve esser scopo costante degli investigatori dei fenomeni naturali; ma la stessa formula del Nernst era già stata ottenuta dall'Helmholtz mediante concetti puramente termodinamici; e recentemente l'Jaumann (1) ha ritrovato quella medesima relazione partendo dai concetti di Faraday e di Maxwell, ritenendo che solo i vortici elettrici sieno la causa di ogni forza elettromotrice.

14. Altro argomento a sostegno delle nostre deduzioni ci è fornito dalla recentissima critica del Kahlenberg (2) alle teorie di van't Hoff e di Arrhenius.

Il Kahlenberg, infatti, insiste sulla circostanza che il valore della pressione osmotica dipende dalla natura della membrana adoperata, e che per alcune soluzioni tal pressione diminuisce col crescere della diluizione, tanto da divenire nulla per concentrazione circa $\frac{1}{20}$ normale.

Il Kahlenberg spiega questo annullarsi della pressione osmotica, ritenendo che al crescere della diluizione si arrivi ad un punto, nel quale l'affinità fra la soluzione e il solvente nuovamente aggiunto sia equilibrata da quella fra la membrana e il solvente.

Secondo noi, invece, poichè la membrana si lascia attraversare dal soluto, diluendo successivamente la soluzione, accadrà che la tensione superficiale si troverà uguale dalle due parti.

15. Concludendo, possiamo affermare:

1) I fenomeni osmotici sono sempre determinati da differenze di tensioni superficiali.

2) La direzione dell'osmosi si stabilisce, in ogni caso, sempre in quel senso che più si addice ad uguagliare le tensioni superficiali dalle due parti del setto.

3) Soluzioni di ugual tensione superficiale, anche se non sono equimolecolari, son sempre in equilibrio osmotico.

4) Per tutto ciò appare assai improbabile che la pressione osmotica sia di natura puramente cinetica.

(1) Phil. Mag. (5), vol. 9, pag. 214, 1905.

(2) Drude's Ann. 3, pag. 578, 1900.