

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

dimostrata corrispondente alle argille vaticane. Le superfici che limitano sopra e sotto l'argilla descritta sono ondulate ed assai irregolari, al disopra per l'erosione precedente la deposizione delle sabbie giallastre a concrezioni travertinose, al disotto perchè l'argilla si posò sopra un cumulo di materie trascinate al fondo di quel mare.

« A complicare la costituzione delle ultime propaggini dei M. Parioli si aggiungono alcuni affioramenti di tufo per lo più grigio, che rappresentano forse i residui scampati all'erosione, di uno o due banchi assai più estesi la cui continuazione si può rintracciare all'altra sponda del Tevere. Questa ultima conclusione vale specialmente, e credo senza alcun dubbio, per quel tufo grigio grossolano che sta subito dopo la basilica di S. Valentino (e che non isfuggì all'occhio del v. Buch) la cui continuazione sarebbe il piccolo affioramento visibile presso la punta dei Nasoni subito dopo l'impianto di macchine per la triturazione del tufo bruno impiegato come pozzolana. Vi si scorge agevolmente che esso era già eroso quando fu ricoperto da sabbie ghiaiose. Su queste sta un tufo granulare tipico per aspetto e consistenza, ma contenente file di ciottoli calcari che ne dimostrano la deposizione in seno all'acqua.

« I Monti Parioli terminano a picco sul Tevere ai sassi di S. Giuliano con la collina di villa Glori. Prima della costruzione dell'argine e della strada lungo il fiume, vi era una cava di ghiaia ricoperta da sabbie giallognole a concrezioni che ivi costituiscono un potente masso di travertino giallo con fossili⁽¹⁾, in cui fu tentata l'apertura di una cava, e che è identico a quello che giace su ghiaia incontro all'altra riva del Tevere sulla strada del campo di Tor di Quinto ».

Fisico-chimica. — *Sulla pressione osmotica.* Nota di GAETANO MAGNANINI⁽²⁾, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« Nel 6° fasc. di questi Rendiconti, seduta del 19 marzo trascorso, si trova una Nota del prof. Naccari, *Sulla pressione osmotica*, nella quale il chiarissimo autore espone un determinato modo di sperimentare coll'apparecchio di Pfeffer, ed alcune considerazioni, secondo le quali il principio della

Roma 1891). Se non si potesse avere alcun dubbio (come per i detti strati di tufo) sulla autentica giacitura di tali materie vulcaniche, la locuzione di *ghiaie non ad elementi vulcanici* o senza elementi vulcanici, di cui si è fatto uso finora per distinguere queste ghiaie da quelle nella cui composizione entrano in abbondanza i materiali vulcanici macroscopicamente visibili, non sarebbe più conveniente, perchè inesatta in senso assoluto; ma varrebbe ancora nel senso pratico e relativo, poichè in generale le due qualità di ghiaia differiscono per facies, giacitura ed età.

(1) Clerici E., *Sopra alcune formazioni quaternarie dei dintorni di Roma*. Boll. del R. Com. geol., an. 1885 n. 11 e 12.

(2) Dal Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Modena.

analogia fra la materia allo stato gassoso e la materia allo stato di soluzione diluita è contraddetto dalla esperienza.

« Il modo col quale viene condotto dal prof. Naccari l'esperimento è il seguente:

« All'osmometro del Pfeffer, preparato colle membrane di ferrocianuro di rame, viene applicato, in luogo del manometro ad aria compressa, un manometro ad aria libera, che è formato da due tubi verticali congiunti col mezzo di un tubo di gomma. Uno di questi tubi è fermamente congiunto all'osmometro, anzi è saldato a fuoco al cilindro di vetro, che, applicato con cera-lacca alla bocca del vaso poroso, serve a chiuderlo (vedi fig. 1). La cellula è piena di una soluzione di zucchero all'uno per cento di concentrazione, per la quale si ha, alla temperatura ordinaria, una pressione di circa 54 cm. di mercurio. Il manometro è dunque costituito da un braccio esterno A e da un braccio interno, nel quale il punto B, livello del mercurio, segna il volume di soluzione contenuta nella celletta. Alzando ed abbassando il braccio esterno del manometro è possibile esercitare sulla soluzione contenuta nella celletta una pressione maggiore o minore. L'autore comincia col collocare

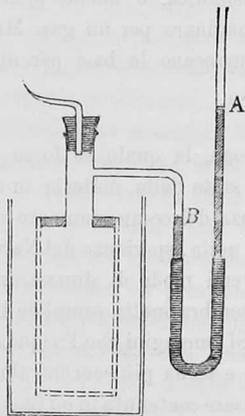


FIG. 1.

l'osmometro così preparato, cioè il vaso poroso, nell'acqua pura, con ciò si determina la pressione osmotica la quale tende ad abbassare il livello B del manometro, e si ha un aumento di volume della soluzione per entrata di acqua nella cellula. L'autore innalzando il braccio esterno del manometro di tanto, che la differenza di livello BA sia eguale alla pressione osmotica, può impedire l'entrata di acqua, e per conseguenza anche l'aumento di volume della soluzione. Questa soluzione di zucchero all'1 % esercita così la sua pressione osmotica, occupa il volume determinato dal punto B, e fa equilibrio alla pressione di circa 54 cm. di mercurio, sollevati nel manometro (1).

« In una seconda esperienza l'autore toglie l'acqua dal vaso esterno, e vi pone una soluzione di zucchero, più concentrata di quella che si trova nell'osmometro, e nella quale questo viene immerso. Con ciò il fenomeno è evidentemente differente. Invece che entri acqua nella cellula, si osserva che ne esce, e questa uscita di acqua è tanto più sensibile, quanto maggiore è la concentrazione della soluzione esterna. Se si immagina tolto il manometro, l'osmosi perdura fino a che le due soluzioni sono egualmente concentrate (2).

(1) Esperienza di Pfeffer.

(2) Supposto che la uscita di acqua dalla cellula non determini notevoli differenze di livello, e perciò pressioni estranee alle pressioni osmotiche.

Se non si toglie il manometro, questo subisce una pressione che è naturalmente opposta a quella della prima esperienza, e che tende a far entrare il mercurio nell'osmometro. L'autore, anche in questo caso, abbassando opportunamente il braccio esterno del manometro, diminuisce la pressione e la diminuisce di tanto che gli riesce ad impedire l'uscita di acqua dalla cellula. Nello stato di equilibrio che così viene raggiunto, il livello B del manometro è invariato, si ha cioè la stessa quantità di soluzione, alla medesima concentrazione (1 %) e che occupa il medesimo volume; in questa esperienza la *soluzione* interna sopporta una pressione tanto più differente dalla sua pressione osmotica, quanto maggiore è la differenza di concentrazione delle due soluzioni, la esterna cioè e la interna. Se la soluzione esterna è molto più concentrata, la pressione interna assume naturalmente un valore che può anche essere inferiore a quello dell'atmosfera.

« Da queste esperienze l'autore conclude:

- « Viene così dimostrato in modo evidente, che un gaz, il quale si comportasse come lo zucchero sciolto nell'acqua, potrebbe avere *a volume costante ed a temperatura costante*, e in uno stato di equilibrio, tutte le pressioni possibili al di sotto della pressione osmotica, e anche pressioni negative, se alcun che di simile si potesse immaginare per un gaz. Manca adunque ogni traccia della legge del Boyle e mancano le basi per applicare alle soluzioni la teoria cinetica dei gaz ».

« A me pare veramente che questa conclusione, la quale se fosse vera distruggerebbe la bella teoria di Van't Hoff sullo stato della materia in soluzione diluita, non risulti come necessaria conseguenza del comportamento dello

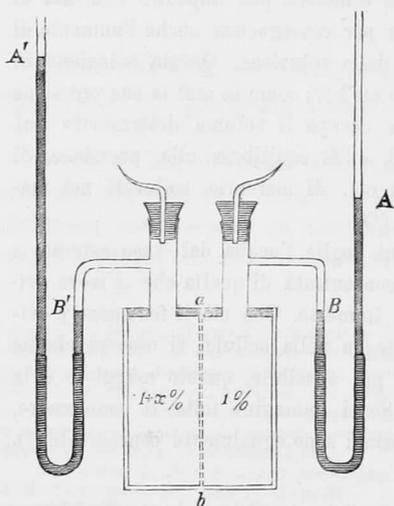


Fig. 2.

zucchero nelle esperienze del Naccari. Fra i diversi modi di dimostrare la cosa mi sembra molto semplice il seguente: Si immagini che l'acqua, e la soluzione esterna più concentrata, invece di essere contenuta in un vaso qualunque si trovi essa pure in un osmometro. Uno dei modi di disporre l'esperimento sarebbe questo; di costruire cioè un doppio osmometro formato da una parete semipermeabile *ab* (fig. II) che separa le due soluzioni; le altre pareti sieno impermeabili tanto allo zucchero come all'acqua. Se immaginiamo di togliere ad uno degli osmometri il manometro, lasciando aperta la cellula e collocarvi dell'acqua, noi ci troviamo precisamente nel caso con-

templato dalla prima esperienza del Naccari, cioè volendo evitare l'entrata di acqua l'osmometro che contiene zucchero (1 %) ne dobbiamo esercitare in B col manometro una pressione eguale a 54 c. m. di mercurio circa. Supponiamo ora di collocare nel secondo osmometro la soluzione di zucchero più concentrata sino a B', in contatto cioè col secondo manometro, e supponiamo per un momento di allontanare il manometro dal primo degli osmometri e mettere, in luogo della soluzione 1 % dell'acqua pura. Se si vuole evitare l'osmosi, cioè il passaggio di acqua attraverso *ab* si dovrà esercitare in B' col secondo manometro una pressione eguale precisamente alla pressione osmotica della seconda soluzione, la quale sarà tanto maggiore quanto maggiore è la quantità $(1 + x)$ % di zucchero disciolto. Collocando invece, come nella seconda esperienza del Naccari, in entrambi gli osmometri due soluzioni di zucchero noi dobbiamo considerare separatamente le due pressioni osmotiche che vengono esercitate in B e B'. Se entrambe queste due pressioni sono rispettivamente controbilanciate dai manometri, cosicchè l'altezza B' A' sia proporzionatamente maggiore della BA non si avrà osmosi ⁽¹⁾, cioè la soluzione più diluita (1 %) eserciterà in B la propria pressione osmotica, come se si trovasse in comunicazione con acqua pura, attraverso la parete semipermeabile. Ma se la pressione B' A' è più piccola della pressione osmotica propria alla soluzione più concentrata $[(1 + x) \text{ %}]$, allora è chiaro che si dovrà avere un passaggio di acqua attraverso *ab* ⁽²⁾ nel senso da B a B' fino ad ottenere equilibrio nelle pressioni. Volendo perciò impedire l'osmosi sarà necessario diminuire la pressione in B, abbassando il manometro A di un certo livello.

« Nella seconda delle esperienze del Naccari noi siamo in questo caso: che cioè in B' non viene esercitata nessuna pressione giacchè il secondo osmometro è aperto. È chiaro dunque che, affinchè l'osmosi non accada, sia necessario diminuire la pressione in B di tanto, quanto è il valore della pressione osmotica della soluzione più concentrata. Si intende come considerando per tal modo la differenza, possa anche risultare in B una pressione negativa ⁽³⁾.

« A me pare dunque che queste esperienze del prof. Naccari *si spieghino assai bene* colla teoria di Van't Hoff, ammettendo cioè la perfetta analogia fra le sostanze disciolte e le sostanze allo stato gassoso. Infatti si suppongano i due osmometri colle soluzioni di zucchero a 1 % ad $(1 + x)$ %; sieno i due osmometri in equilibrio cioè non si abbia osmosi, e fra gli infiniti modi di ottenere questo equilibrio consideriamo dapprima quello che si presenta come più naturale, che cioè i due manometri segnino pressioni rispettivamente eguali alle pressioni osmotiche. Nel primo osmometro si osserverà

(1) È da osservare che in B e B' si esercita anche la pressione atmosferica, la quale è eguale e di segno contrario per le due cellule.

(2) Giacchè l'acqua può passare attraverso a questa parete senza consumare lavoro.

(3) In ogni caso però praticamente mai inferiore a -1 atmosfera.

allora una altezza manometrica BA di circa 54 cent., il cui peso⁽¹⁾ è sostenuto dalla tensione dello zucchero disciolto (1 %), e ciò come se questa sostanza si comportasse come un gaz. Nel secondo osmometro la colonna B'A' avrà una altezza maggiore proporzionatamente alla concentrazione $(1 + x)$; il peso di questa colonna di mercurio è anche esso sostenuto dalla maggiore tensione dello zucchero. Se io diminuisco la pressione manometrica in B', è naturale che lo zucchero, analogamente come lo farebbe un gaz, tenda ad espandersi, spingendo il punto B' in basso; avviene perciò una aspirazione di acqua attraverso la parete semipermeabile *ab*, aspirazione che è resa possibile dalla pressione atmosferica la quale gravita sull'acqua, ed alla quale aspirazione non si contrappone, che solo parzialmente, la pressione osmotica della soluzione più diluita. Se si toglie affatto il secondo manometro, cioè se si opera come il Naccari con un solo osmometro, la maggior pressione osmotica della soluzione più concentrata andrà tutta⁽²⁾ apparentemente a detrimento della pressione osmotica della soluzione zuccherina più diluita; e dico *apparentemente* perchè di fatto la vera pressione osmotica è sempre quella; e non si tratta qui che di una diversa composizione e trasmissione delle pressioni nell'apparecchio.

« In conclusione, dunque, si può dire che l'obbiezione mossa dal Naccari alla teoria di Van't Hoff si basa sopra un equivoco: le differenti pressioni idrostatiche che egli misura ponendo successivamente l'osmometro nell'acqua e nella soluzione zuccherina, non corrispondono, come egli crede, alla pressione osmotica della soluzione all'uno per cento, ma bensì alla differenza fra la pressione osmotica della soluzione che si trova nella colletta e quella del liquido esterno; è chiaro che questa differenza può avere tutti i valori possibili. Solamente nel caso in cui il liquido esterno è formato da acqua semplice la pressione manometrica corrisponde alla osmotica; quando invece esternamente si trova una soluzione zuccherina, la colonna di mercurio del manometro, non esprimendo che la differenza fra le pressioni osmotiche dei due liquidi, non può essere considerata come equivalente alla pressione osmotica di uno di essi.

« Il risultato paradossale al quale arriva il prof. Naccari: che cioè una medesima soluzione, della stessa concentrazione, senza mutare volume e temperatura possa esercitare pressioni osmotiche differenti, è dunque del tutto *apparente* ».

(1) S'intende riferito alla unità di superficie.

(2) Per quanto lo permetta l'aspirazione.