ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

ove x è una costante, il cui valore è molto prossimo, probabilmente un poco inferiore [1], ad 1,6, ed ove H è un'altra costante, il cui valore, in funzione di h, è dato dalla formola

$$H = \frac{3081,9096\, n\, P\, a\, b}{l\, D} \left[\frac{300\,\lambda}{N}\right]^x h.$$

« Ora, essendo nei miei esperimenti:

$n = 40$ $b = 0,3$ cm. $l = 22$ cm. $D = 2600$ mm. $\lambda = 4,2$ cm. $N = 250$, si ricava, corrispondentemente alla prima sensibilità dell'apparecchio ($P = 32$ grammi; $a = 0,382$ cm):

$$H = 7,903 \,.\, 5^x .\, h, \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

e, corrispondentemente alla seconda sensibilità dell'apparecchio ($P = 47,464$ grammi; $a = 0,818$ cm):

$$H = 25,101 \,.\, 5^x .\, h \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

« La relazione (5) serve per il calcolo della costante H, che si riferisce all'ebanite, alla paraffina, alla gommalacca, alla guttaperca, alla ceralacca, alla colofonia, alla stearina, alla seta ed all'ambra. La relazione (6) serve, invece, per il calcolo del valore di H corrispondente alla mica, al vetro, al caoutchouc, alla lana ed allo solfo.

« Si deduce che, entro i limiti di F (0,99 e 2,78 unità elettrostatiche *C. G. S.*) fra cui ho sperimentato, la (4) si può scrivere:

1.°	per il cilindro di ebanite	$W =$	287,718. $F^{1,614}$	$\cong$	288. $F^{1,6}$;
2.°	" " " mica	$W =$	1308,888. $F^{1,551}$	$\cong$	1309. $F^{1,6}$;
3.°	" " " paraffina	$W =$	120,978. $F^{1,561}$	$\cong$	121. $F^{1,6}$;
4.°	" " " vetro	$W =$	1388,248. $F^{1,589}$	$\cong$	1388. $F^{1,6}$;
5.°	" " " gommalacca	$W =$	165,578. $F^{1,579}$	$\cong$	166. $F^{1,6}$;
6.°	" " " guttaperca	$W =$	381,624. $F^{1,557}$	$\cong$	382. $F^{1,6}$;
7.°	" " " ceralacca	$W =$	216.383. $F^{1,557}$	$\cong$	216. $F^{1,6}$;
8.°	" " " caoutchouc	$W =$	902,745. $F^{1,573}$	$\cong$	903. $F^{1,6}$;
9.°	" " " colofonia	$W =$	139,747. $F^{1,591}$	$\cong$	140. $F^{1,6}$;
10.°	" " " stearina	$W =$	325,619. $F^{1,638}$	$\cong$	326. $F^{1,6}$;
11.°	" " " lana	$W =$	520,939. $F^{1,552}$	$\cong$	521. $F^{1,6}$;
12.°	" " " solfo	$W =$	758,064. $F^{1,628}$	$\cong$	758. $F^{1,6}$;
13.°	" " " seta	$W =$	257,946. $F^{1,551}$	$\cong$	258. $F^{1,6}$;
14.°	" " " ambra	$W =$	99,284. $F^{1,633}$	$\cong$	99. $F^{1,6}$ [2] ».

[1] Il valore di x, medio fra tutti i valori corrispondenti ai varî dielettrici sperimentati, risulta eguale a 1,584. Nell'ultima tabella, accanto ai valori di x trovati direttamente per i singoli cilindri, sono indicate le differenze δ fra i medesimi ed il detto valor medio.

[2] Le formole trovate sono analoghe a quelle con cui Steinmetz rappresenta il lavoro consumato per l'isteresi magnetica nei corpi magnetici (Elektrotechnische Zeitschrift, 6 febbraio 1891, p. 63: *Einige Bemerkungen über Hysteresis.* — Elektrotechnische Zeitschrift, 22 e 29 gennaio 1892, p. 43 e 55: *Experimentelle Bestimmungen des Energieverlustes durch Hysteresis und seiner Abhängigkeit von der Intensität der Magnetisirung*). Quindi le esposte esperienze concorrono a confermare l'idea, già da me manifestata nelle Note citate, che il fenomeno sia dovuto ad un'isteresi elettrostatica nei corpi dielettrici.

Geologia. — *Il postpliocene morenico nel gruppo montuoso del Sirino in Basilicata.* Nota di GIUSEPPE DE LORENZO, presentata dal Corrispondente FR. BASSANI.

Questa Nota verrà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Fisico-Chimica. — *Sulla natura della pressione osmotica.* Nota di G. MAGNANINI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

« In una comunicazione presentata a questa Accademia nella seduta d 19 marzo trascorso (1), il prof. Naccari, esponendo un determinato modo di sperimentare coll'apparecchio di Pfeffer, è arrivato alla conclusione che, la teoria di Van' t Hoff, riguardante l'analogia di comportamento della materia allo stato gazoso e della materia allo stato di soluzione diluita, non solo è insufficiente a spiegare i fatti conosciuti, ma è in contraddizione con essi; conclude colle seguenti parole:

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

« Nella seduta del 7 maggio, io ho presentato a questa Accademia una Nota *Sulla pressione osmotica*, nella quale osservavo come le esperienze del prof. Naccari, non solamente non sono in contraddizione colla teoria del Van' t Hoff, ma si spiegano invece molto bene colla medesima: ammettendo cioè la più completa analogia di comportamento fra lo zucchero disciolto e le sostanze gazose (2).

« Io sono arrivato pertanto alla conclusione che, qualunque sia la pressione alla quale è soggetta la soluzione nel vaso osmotico, lo zucchero, considerato come gaz, ha sempre se il volume e la temperatura rimangono costanti, la stessa pressione.

« Da pochi giorni è comparsa in questi Rendiconti una seconda Nota del prof. Naccari sul medesimo argomento, nella quale l'autore, con un ragiona-

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. I, fasc. 6°, 1873.

(2) Dopo di me, il dott. Le Blanc in una recensione della Nota del prof. Naccari, inserita nella Naturwissenschaftliche Rundschau (VIII Jahrs. N. 36, pubbl. il 9 settembre 1893), è arrivato sostanzialmente alle medesime conclusioni, alle quali sono pervenuto io.

mento algebrico, cerca di dimostrare ancora una volta l'insufficienza della teoria di Van' t Hoff a spiegare i fenomeni osservati, ed arriva alla medesima conclusione, che cioè: l'ipotesi che lo zucchero considerato come gaz, eserciti sempre la medesima pressione, è in contraddizione coi fatti. Il ragionamento algebrico adoperato dal Naccari in questa seconda Nota non è sostanzialmente differente da quello non algebrico da lui usato nella prima. È il seguente:

« Abbiasi il vaso poroso preparato colla membrana semipermeabile, chiuso con un manometro ad aria libera (fig. 1) (1); sia contenuta nel vaso poroso una soluzione di zucchero all'1 % di concentrazione; si immerga l'osmometro nell'acqua, e si mantenga costante il volume della soluzione aumentando la pressione col mezzo del manometro. Nello stato di equilibrio la pressione P, misurata dalla differenza di livello del mercurio, è eguale a circa 54 cent. (2). Si avrà equilibrio quando la pressione totale cui è soggetta la soluzione, meno la pressione esercitata dallo zucchero è uguale ad una atmosfera; e ciò è naturale poichè la pressione esercitata dal manometro P viene controbilanciata dalla pressione osmotica dello zucchero, pressione che chiameremo col Naccari π_1. Si ha dunque in questa esperienza:

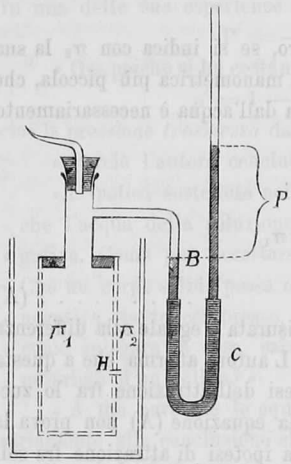

Fig. 1.

$$P = \pi_1 .$$

« Inoltre sia p la pressione che l'acqua esterna al vaso poroso trasmette attraverso la parete semipermeabile sopra l'acqua della soluzione contenuta nell'osmometro; questa pressione p nel caso in cui nel vaso esterno sia contenuta acqua pura è eguale ad un'atmosfera, giacchè trascurando, se esiste, una piccolissima differenza di livello, sopra l'acqua pesa appunto l'atmosfera. Il Naccari immagina che questa pressione venga trasmessa dall'esterno all'interno attraverso un (3) canaletto orizzontale H, per il quale non possono passare le molecole zuccherine disciolte. Esprimendo le pressioni in atmosfere si avrà:

$$p = 1.$$

(1) Per comodità del lettore riproduco la figura.
(2) Fra 53-54 (Pfeffer).
(3) Ovvero anche più canaletti.

« Alla superficie di contatto B fra il mercurio e la soluzione la condizione di equilibrio è:

$$P + 1 = \pi_1 + p$$

dove $P + 1$ è la pressione totale del manometro, compresa l'atmosfera, p è la pressione trasmessa dall'acqua esterna, e π_1 è la pressione osmotica esercitata dallo zucchero disciolto sopra B, e ciò come se lo zucchero si trovasse allo stato gazoso. Nel caso particolare in cui nel vaso esterno si abbia acqua pura si ha dunque:

$$P = \pi_1 .$$

« Se nel vaso esterno si aggiunge zucchero, se si indica con π_2 la sua pressione osmotica, si osserva un'altra pressione manometrica più piccola, che chiameremo P': la nuova pressione p' trasmessa dall'acqua è necessariamente diminuita, si ha

$$p' = 1 - \pi_2$$

e perciò la condizione di equilibrio è:

$$1 - \pi_2 = P' + 1 - \pi_1$$

cioè:

$$P' = \pi_1 - \pi_2 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(A)}$$

« In altri termini la pressione osmotica misurata è eguale alla differenza fra le pressioni osmotiche delle due soluzioni. L'autore afferma che a questa conclusione si arriva anche partendo dall'ipotesi dell'attrazione fra lo zucchero e l'acqua, e che perciò il verificarsi della equazione (A) non prova la teoria dello stato gazoso. Io dubito che con una ipotesi di attrazione fra solvente e soluto si arrivi a spiegare *completamente* questa relazione quantitativa; però sono benissimo convinto, che il verificarsi di questa relazione non è *da solo* bastevole per dimostrare il comportamento gazoso dello zucchero.

« L'autore passa poi ad esaminare quali conseguenze ne deriverebbero ammettendo, come io ammetto, che qualunque sieno i valori di π_2 e P', lo zucchero nel compartimento interno conservi sempre la stessa pressione osmotica π_1. Raggiunto l'equilibrio, alla superficie di contatto B fra soluzione e mercurio, la pressione totale $P' + 1$ che agisce dal di fuori al di dentro sarà necessariamente eguale alla pressione opposta; questa è eguale alla somma della pressione π_1, dovuta agli urti delle molecole zuccherine, e della pressione p' trasmessa dall'acqua attraverso H. Alla superficie di contatto fra soluzione e mercurio la condizione di equilibrio è dunque:

$$P' + 1 = \pi_1 + p'$$

e perciò la pressione trasmessa dall'acqua entro il vaso è

$$p' = P' + 1 - \pi_1 \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots \text{(B)}$$

« Ora supponiamo che nel compartimento esterno si abbia una soluzione di tale concentrazione che per la relazione (A) sia:

$$P' = \pi_1 - 1 ,$$

ciò è quanto dire che la soluzione di zucchero abbia una pressione osmotica $\pi_2 = 1$ (1). Allora per la relazione (B) si avrà:

$$p' = 0$$

cioè l'acqua esterna non trasmette attraverso il canaletto H nessuna pressione; in queste condizioni il mercurio del manometro segna una pressione negativa, e precisamente il livello esterno è di 22 cm. più basso di quello interno. Adoperando esternamente una soluzione di zucchero più concentrata, il Naccari osserva nel manometro pressioni osmotiche negativamente più grandi. In una delle sue esperienze si ottenne equilibrio quando si ebbe:

$$P' = -50 \text{ cm.} = -0{,}66 \text{ atm.}$$

« Ora poichè si ha costantemente $\pi_1 = 54$ cm. $= 0{,}71$ atm. sarà per la (B):

$$p' = 1 - 0{,}66 - 0{,}71 = -0{,}37 \text{ atm.}$$

cioè la pressione *trasmessa* dall'acqua attraverso H nel vaso poroso è negativa.

« Perciò l'autore conclude colle seguenti parole:

« L'ipotesi sostenuta nella nota citata (2) conduce dunque alla conclusione « che l'acqua della soluzione interna può trovarsi sotto pressione nulla o ne- « gativa. Come può accettarsi una ipotesi che conduce a tali conseguenze? « Che un corpo solido possa essere soggetto a pressione tanto positiva, quanto « negativa, tanto compresso, quanto stirato, si sa bene, ma per un liquido « come spiegare la cosa, salvo che si prestino al liquido per l'occasione le « proprietà d'un solido? ».

« A me pare che le equazioni ottenute dal Naccari non conducano necessariamente alla conclusione che un corpo liquido possa trovarsi sotto pressione negativa. Infatti che cosa è p? è la pressione trasmessa dalla soluzione esterna attraverso il canaletto H. Nel caso in cui esternamente si abbia acqua pura, p' è sensibilmente eguale all'atmosfera; se si tratta invece di una soluzione la cui pressione osmotica è π_2 si ha

$$p' = 1 - \pi_2 .$$

« Quando dunque è $\pi_2 = 1$ si ha $p' = 0$ cioè il liquido esterno non trasmette alcuna pressione, e ciò perchè la sua pressione osmotica fa equilibrio all'atmosfera. In questo caso si osserva nel manometro una pressione negativa, e precisamente il livello esterno del mercurio è di 22 centimetri più basso di quello interno. Chi sostiene il peso di questa colonna di mercurio? evidentemente la pressione atmosferica la quale, avendo un valore maggiore della pressione osmotica π_1, sostiene una colonna di mercurio eguale alla diferenza fra l'atmosfera e π_1. Non è completamente esatto dire che in questo caso l'acqua, per la relazione (B) si trova sotto pressione nulla; si deve dire che il liquido esterno non *trasmette* attraverso il canaletto alcuna pressione. Supponiamo ora $\pi_2 > 1$. Allora la pressione osmotica della soluzione esterna è maggiore della atmosfera; se questa soluzione si trovasse in un vaso ordi

(1) La concentrazione corrispondente è compresa fra 1%-2%.

(2) Cioè la mia.

nario, non in contatto di una parete semipermeabile, non si osserverebbe nessun fenomeno: la pressione che per effetto delle attrazioni molecolari esiste normalmente alla superficie liquida (Binnendruck) (1), di grandezza certamente superiore a mille atmosfere, tiene freno alla pressione osmotica (2): nessuno vorrebbe certamente affermare che tale soluzione si trovi sotto pressione negativa. Quando si colloca la soluzione nel vaso esterno dell'osmometro l'effetto è evidentemente diverso: in presenza della parete semipermeabile la pressione osmotica agisce necessariamente, e tende ad aumentare il volume del liquido esterno a scapito dell'interno; con ciò viene trasmessa una pressione negativa. Nella esperienza citata dal Naccari questo sforzo è misurato da — 0,36 atmosfere. È erroneo dire che il liquido si trova sotto una pressione negativa, dobbiamo dire invece che viene trasmessa una pressione negativa.

« Per comprendere poi il meccanismo col quale queste pressioni osmotiche si aggiungono nel loro effetto alle pressioni idrostatiche e vengono trasmesse con esse, e ciò senza ricorrere a pressioni negative nel liquido, valga il seguente esempio:

« Abbiasi un cilindro nel quale sia scorrevole uno stantuffo, che io vorrei chiamare doppio; cioè formato da due stantuffi A e B, collegati rigidamente col mezzo di un'asta C. Nell'interno del cilindro si trovi fisso un diaframma D provveduto di un foro centrale E attraverso il quale, ed a sfregamento, passa l'asta rigida C; in tal modo un gaz che si trova nel primo compartimento a sinistra H, non è in comunicazione col gaz che si trova nel compartimento a destra K. Però le due masse gazose sono fra loro collegate da questa relazione: che il volume complessivo H + K è sempre costante.

« Supponiamo in una prima esperienza che nel compartimento di sinistra si trovi una certa massa di aria, la cui densità sia tale che si abbia la pressione $\pi_1 = 54$ cent. di mercurio (1); nello scompartimento di destra vi sia il vuoto. Allora per avere equilibrio è necessario esercitare in B, nel senso positivo, indicato dalla freccia, una pressione $P = \pi_1$. Nell'apparecchio agiscono le seguenti pressioni: quella atmosferica, che agisce in B

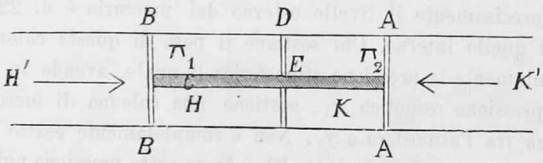

Fig. 2.

(1) Ostwald Jahrb. der allg. Ch. I Bd. pag. 538.

(2) Vedi in proposito le obbiezioni mosse dal sig. Pupin, Zeitschr. f. Phys. Ch. IV, 591.

(3) Immaginiamo che in tutte queste esperienze la temperatura venga mantenuta costante.

e che è eguale ma di segno contrario a quella che agisce in A: la pressione P esercitata artificialmente in B e che è eguale ma di segno contrario alla pressione π_1 che agisce parimenti in B ma sulla faccia opposta: la grandezza dello spazio vuoto K dipende evidentemente dalla massa d'aria contenuta in H e dalla pressione π_1. In tale stato di equilibrio la verga rigida C sopporta una pressione eguale ad una atmosfera.

« Supponiamo ora, in una seconda esperienza di modificare lo stato considerato, nel seguente modo: introduciamo senza muovere lo stantuffo nello spazio vuoto K dell'aria e in una misura tale che la sua densità sia quella dell'atmosfera; cioè si abbia una pressione $\pi_2 = 1$. Per avere equilibrio, è chiaro, sarà sufficiente diminuire la pressione P del valore π_2, cioè di una atmosfera; con ciò sulla parete esterna B dello stantuffo dovrà esercitarsi una pressione eguale complessivamente a

54 cent. di mercurio,

cioè dovremo togliere la pressione P e rarefare l'aria esterna in H′ fino a che un manometro ad aria libera segni un dislivello di 22 cent. In questa esperienza l'asta rigida C non trasmette alcuna pressione.

« Supponiamo finalmente, di aggiungere nuova aria nello scompartimento K fino ad avere la pressione $\pi_2 > 1$. Volendo mantenere lo stantuffo nella medesima posizione dovremo diminuire ulteriormente la pressione complessiva esercitata in B. Con ciò l'asta rigida C trasmette da H in K una pressione negativa, cioè soffre uno stiramento. La pressione P′ è tanto minore di π_1 quanto maggiore è il valore della differenza delle due pressioni π_2 e π_1.

« Noi possiamo passare ora facilmente dai casi considerati, a quelli, e perfettamente analoghi, in cui si abbiano delle soluzioni. Basta rimpiazzare le due masse gazose colle due soluzioni, collocandole, fino a riempimento, rispettivamente negli scompartimenti H e K; togliere l'asta rigida, ed in luogo del diaframma forato immaginare collocata una parete semipermeabile.

« Se le concentrazioni delle due soluzioni sono tali, che le pressioni osmotiche abbiano rispettivamente i valori π_1 e π_2, il sistema non resta perturbato; le stesse condizioni di equilibrio valevoli per il sistema gazoso varranno anche per il sistema liquido: chi farà l'ufficio dell'asta rigida? evidentemente il liquido; ed in ciò è d'accordo anche il Naccari. La questione fondamentale si riduce dunque a questa: può il liquido nel suo ufficio venire paragonato *completamente* all'asta rigida? il Naccari afferma di sì, io invece affermo di no.

« Infatti consideriamo la terza esperienza, nella quale l'asta rigida trasmette una pressione negativa: nel caso nel quale si abbiano le soluzioni, che cosa dovrebbe accadere? evidentemente se il liquido è stirato dovrà dividersi, per es., in un punto a, a', a'' ..... Ora ciò non accade; dunque è vero che il liquido non può paragonarsi all'asta rigida. Ed infatti chi dovrebbe spezzare il liquido? la pressione osmotica; giacchè nel sistema considerato, eccezione fatta delle pressioni osmotiche, nessuna delle pressioni idrostatiche

esistenti tende certamente a stirare la massa. Ora la pressione osmotica non può certamente stirare il liquido suddividendolo, perchè nel suddividersi la pressione osmotica *nè compie, nè consuma lavoro*. Supposto poi una volta che il liquido fosse diviso per es., in *a*, gli effetti osmotici cesserebbero e la pressione atmosferica ricondurrebbe la soluzione a contatto della soluzione.

« A me pare perciò che l'equivoco nel quale è incorso il prof. Naccari derivi dal non avere l'autore tenuto presente che gli effetti della pressione osmotica non sono del tutto paragonabili a quelli della pressione idrostatica, e non possono rendersi manifesti nelle soluzioni, così come si trovano in un vaso qualunque; ciò in causa principalmente della pressione normale (Binnendruck) che esiste alla superficie dei liquidi, e la quale è sempre incomparabilmente più grande della pressione osmotica. Gli effetti osmotici non sono visibili che in contatto di una parete semipermeabile perchè essendo questa attraversabile liberamente dall'acqua, la sua presenza fa sì che a contatto di essa non esiste una superficie di acqua; perciò la pressione osmotica può agire liberamente [1].

« Riesce ancora più agevole comprendere l'ufficio del liquido nel sistema considerato, immaginando che l'esperienza venga condotta in un altro modo che è differente nella forma, ma non diverso nella sostanza.

« Supponiamo che i due stantuffi A e B vengano fissati nella parete del cilindro; venga tolta per conseguenza l'asta rigida, e reso mobile nel cilindro a modo di stantuffo, ed a sfregamento, il diaframma semipermeabile. Supponiamo che sia cosa possibile di fissare il diaframma in una posizione dello spazio, cosichè i fatti osmotici che accadono nel sistema portino con sè, necessariamente, un movimento del cilindro rispetto al diaframma fisso. Se in una prima esperienza si colloca in H la soluzione π_1, ed in K acqua pura, l'effetto osmotico tende ad aumentare il volume H a scapito del volume K; lo sforzo di tale effetto è misurato dalla pressione π_1, e per avere equilibrio è necessario contrapporre in B una pressione eguale ed opposta a π_1. Se finalmente si colloca in K una soluzione più concentrata per la quale sia $\pi_2 > 1$, l'effetto osmotico è opposto, e tende ad allontanare A dal diaframma, con uno sforzo che è misurato dalla differenza delle due pressioni osmotiche. In tal caso si può avere equilibrio diminuendo convenientemente la pressione esercitata in B nel senso della freccia.

« In una forma come è questa, di comprendere l'esperimento, la verga rigida è sostituita dalla superficie chiusa e rigida ABBA; la quale, nel sistema di soluzioni, corrisponde alla superficie liquida colla propria pressione normale (Binnendruck), di valore grandissimo ».

[1] Un altro caso nel quale la pressione osmotica agisce liberamente è quello della diffusione *in seno* ad un liquido, della sostanza disciolta.