

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

chè l'ho accertata colla fotografia racchiudendo in una cassetta opaca e annerita una lampada ad incandescenza che, col suo globo spulito e col suo asse perpendicolare ad una lastra di vetro-porcellana, illuminava un circolo del diametro di 16 mm. avente davanti a sè un disco opaco e nero di 24 mm., e più in là una lastra del Lumière messa a nudo.

Fisica. — *Misure dirette di pressione osmotica.* Nota del Corrispondente A. NACCARI.

1. *Del modo di preparare gli osmometri.* Benchè il metodo da me seguito differisca pochissimo da quello del Pfeffer, che trovo migliore delle modificazioni proposte da altri, indicherò il modo, in cui preparai gli osmometri, perchè anche piccole particolarità possono influire notevolmente sui risultati.

I vasi porosi da me adoperati provengono in parte dalla casa Richard di Milano, in parte da una fabbrica inglese, della quale ignoro il nome. Hanno 6,5 cm. di altezza, 2,3 cm. di diametro interno. In generale tutti i vasi usati, salvo poche eccezioni, si mostrarono adatti alla formazione delle membrane.

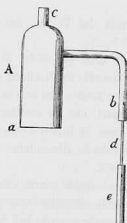


FIG. 1.

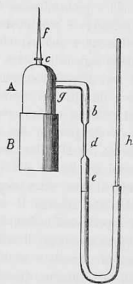


FIG. 2.

Ogni vaso poroso vien lasciato per qualche giorno in una soluzione di idrato potassico, poi nell'acqua pura. Indi lo si pone per qualche tempo in acido cloridrico diluito, poi di nuovo nell'acqua. Si asciuga, si riscalda sopra una fiamma Bunsen, poi vi si adatta con ceralacca la parte inferiore a del cilindro di vetro A (fig. 1). Al tubo c con cui termina superiormente il cilindro, si applica pure con ceralacca un cannello f (fig. 2) affilato di vetro.

All'estremità del tubo ricurvo congiunto al cilindro si attacca con calacca un tubo sottile d di vetro e al capo libero del tubo sottile un pezzo di tubo di vetro dello stesso diametro del tratto b .

Per impregnare di soluzione di solfato di rame le pareti del vaso poroso, questo viene immerso in una soluzione di quel sale, la quale ha una concentrazione del 3 per 100. Si chiude a fuoco il cannello f e adattando un tubo di gomma al tubo e , si estrae l'aria con la macchina pneumatica dall'interno dell'osmometro. Allora la soluzione entra nel vaso poroso attraverso le pareti. Quando ve n'è entrata una certa quantità, rotta la punta del cannello f , si vuota l'osmometro, lo si lava con acqua e lo si lascia vuoto per un quarto d'ora circa nell'aria. Per formar la membrana s'introduce poi fino al livello g una soluzione di ferrocianuro potassico, che ha la concentrazione del 3 per 100. La si aspira per f dopo aver immerso la estremità del tubo e in un vaso contenente la soluzione. Il vaso poroso si immerge allora nell'acqua. Si adatta quindi il manometro all'osmometro. Un tubo di gomma viene applicato in e stringendolo con un pezzo di filo di rame. L'altro capo si adatta all'estremità inferiore di un tubo verticale h , di vetro sorretto da un sostegno di ferro. Nel tubo si versa poi del mercurio in modo che esso col suo livello giunga nei tubi di vetro. La fig. 2 rappresenta l'osmometro così composto. Al tubo sottile d si adatta una scala di carta per poter facilmente avvertire i piccoli spostamenti del mercurio nel tubo stesso.

Per riempire interamente l'osmometro si procede così. Il cannello f si circonda con un tubo di vetro del diametro di due centimetri circa, chiuso inferiormente con un tappo di sovero. Lungo l'asse di questo è praticato un foro, nel quale s'infilà il cannello f . Nel tubo si versa la soluzione di ferrocianuro potassico. Se il cannello f è più corto del tubo che lo circonda e il liquido empie interamente il tubo, si può fare in modo che il liquido entri nell'osmometro. Alzando il tubo h del manometro, l'aria esce per f attraversando lo strato del liquido che sta sopra la punta del cannello f ; abbassando quel tubo si fa che il liquido entri in causa della rarefazione che si produce nell'osmometro. Alla fine, quando tutta l'aria è uscita, si fa in modo che il livello del mercurio nel braccio chiuso del manometro arrivi verso la parte più alta del cannello d e si chiude con un colpo di fiamma la punta f . Allora si sostituisce al vaso d'acqua in cui durante questa operazione si tiene immerso il vaso poroso, un vaso pieno della soluzione di solfato di rame sopra indicata.

Comincia tosto in generale ad abbassarsi il mercurio nel tratto d . La sottigliezza del cannello e la scala applicativi permettono di vedere anche i più piccoli movimenti. Si può allora aumentare la pressione che si esercita nell'interno dell'osmometro innalzando il tubo h e fissandolo ad altezze successivamente crescenti. È bene andar gradatamente e non troppo ra-

pidamente in questo aumento perchè altrimenti può guastarsi la membrana.

Quando una membrana sostiene la pressione di un'atmosfera, si può esaminare se essa sia atta a dare la pressione osmotica dello zucchero. ponendovi, ad esempio, una soluzione di 1 % di zucchero. Prima però d'introdurre questa soluzione nell'osmometro, è necessario lavarlo con acqua pura, anzi è bene esaminare, se ponendovi acqua pura, si palesi pressione osmotica. Senza questa avvertenza si può incorrere facilmente in errore. In certi casi io ebbi dei valori della pressione che giunsero a 60 e 70 cm. di mercurio dopo aver lavato con acqua tre o quattro volte l'osmometro e avervi poi messo acqua pura. Quando si vede che con acqua pura non si ha pressione sensibile, si introduce nell'osmometro una soluzione di zucchero e si osserva se si ottiene la pressione osmotica normale.

Il manometro con un braccio mobile permette di fare l'esperienza molto più sollecitamente che non col manometro fisso ad aria compressa usato dagli altri sperimentatori. Il cannello sottile *d* provveduto di scala permette di osservare anche piccolissime variazioni del liquido interno. Di mano in mano che si vede abbassarsi il mercurio in *d*, si può, alzando il braccio mobile del manometro, aumentar la pressione e così contrastare l'ingresso dell'acqua nell'osmometro. Bisogna naturalmente tener conto delle variazioni di temperatura, le quali producono da sole degli spostamenti nel livello del mercurio, e anche di un altro fatto, che può venire erroneamente interpretato e condurre in errore. Sia che si ponga acqua pura nell'osmometro, sia che vi si ponga una soluzione, in generale dopo chiuso l'osmometro, si palesa una dilatazione, ossia un abbassamento del mercurio in *d*, che non deve dipendere da pressione osmotica. Questo fenomeno si va attenuando ben presto, ma può prolungarsi per sei o sette ore. Esso mi impedì di applicare a sostanze disciolte, che possono passare attraverso la membrana, lo stesso metodo che applicai a sostanze che non l'attraversano. Seguendo i moti anche piccoli del mercurio in *d* ed alzando il braccio *h* del manometro finchè si veda che il mercurio si abbassa, parera possibile di ottenere in breve tempo la pressione osmotica d'una soluzione qualunque, anche quella d'una sostanza che potesse attraversar la membrana. Invece per il fatto accennato occorre lasciar passare qualche ora prima di determinare la pressione osmotica, e se la sostanza disciolta può attraversar la membrana, in quel tempo la soluzione può essersi notevolmente alterata.

In generale il tempo necessario per preparare una buona membrana semipermeabile non è breve. Esso può variar molto a seconda della qualità del vaso poroso. Spesso poi avviene, che nel corso dell'esperienze le membrane si guastino e conviene restaurarle rimettendo i liquidi membranogeni dentro e fuori dell'osmometro e lasciandoveli per più giorni. Di qui e dalla necessità di provare ciascun osmometro con lo zucchero prima di adoperarlo

per una determinazione, viene che tali esperienze esigono molto tempo. I pochi numeri, che io riferisco in questa nota, sono frutto di molti mesi di esperienze.

Le cause d' errore che ho indicate, l' influenza cioè che può esercitare un avanzo della soluzione di ferrocianuro potassico rimasto nell' osmometro, e le imperfezioni che possono esistere nella membrana, fanno sì che non è facile determinare con precisione il valore della pressione osmotica. La prima di quelle cause tende a produrre valori troppo alti, l' altra a produrre valori troppo piccoli.

2. *Risultati sperimentali.* In tutte le esperienze che riferisco qui sotto, il valore della pressione fu ottenuto cercando anzitutto un limite superiore della pressione stessa, vale a dire una pressione tale che il mercurio cominci ad alzarsi nel tubo *d*. Allora si diminuiva alquanto la pressione fino ad avere un movimento in senso opposto nel livello del mercurio in *d*. Si può così restringere entro limiti abbastanza vicini il valore della pressione osmotica. Sei osmometri erano continuamente in attività. Scelsi in generale le sostanze da studiare in modo che dessero la pressione osmotica normale senza alterazione prodotta da dissociazione.

Glucosio. — Soluzione di 4‰. Osmometro IV. Pressione osmotica calcolata 37,6 cm. a 0°. I esp. Pressione osmotica effettiva 40 cm. a 16°. Ammesso il coefficiente 0,00367 di variazione di pressione per grado, si ha la P. O. effettiva a 0° 37,7.

II. esp. Osmometro VI.	P. O. effettiva a 0°	37,0
III. " " VI.	" " "	37,8
IV. " " VI.	" " "	37,8

Il medio dei valori trovati è 37,6 che s' accorda bene col valore calcolato.

Salicina. — I. Serie. Concentrazione 4‰. P. O. calcolata a 0° 23,7.

I. esp. Osmometro III.	P. O. effettiva a 0°	23,1
II. " " V.	" " "	23,1

II. Serie. Concentrazione 6‰. P. O. calcolata a 0° 35,6.

I. esp. Osmometro V.	P. O. effettiva a 0°	35,6
II. " " VI.	" " "	35,6

III. Serie. Stessa concentrazione.

I. esp. Osmometro IV.	P. O. effettiva a 0°	36,8
II. " " VI.	" " "	37,5
III. " " VI.	" " "	37,2

IV. Serie. Stessa concentrazione.

I. esp. Osmometro III.	P. O. effettiva a 0°	34,6
II. " " III.	" " "	34,8
III. " " III.	" " "	34,1

Se per le due concentrazioni si prendono le medie si ha:

Concentrazione	Calcolata	P. O. effettiva
4 ‰	23,7	23,6
6 ‰	35,6	35,8

Si può dunque asserire che per la salicina il valore medio della pressione osmotica osservata concorda bene col valore teorico.

Mannite. — Tutte le soluzioni di mannite avevano la concentrazione di 4 ‰ alla quale spetta la pressione osmotica calcolata a 0° di 37,3 cm.

I. Serie.

I. esp. Osmometro IV.	P. O. effettiva a 0°	38,1
II. " " VI.	" " "	37,3
III. " " VI.	" " "	36,4
IV. " " VI.	" " "	37,6

II. Serie.

I. esp. Osmometro II.	P. O. effettiva a 0°	37,9
II. " " IV.	" " "	37,5
III. " " IV.	" " "	36,7

III. Serie.

I. esp. Osmometro III.	P. O. effettiva a 0°	37,0
II. " " III.	" " "	37,0
III. " " V.	" " "	36,3
IV. " " III.	" " "	36,3

La media 37,1 concorda col valore calcolato.

Antipirina. — Tutte le soluzioni adoperate avevano la concentrazione del 4 ‰. Pressione osmotica calcolata 36,1.

I. Serie.

I. esp. Osmometro II.	P. O. effettiva a 0°	36,8
II. " " VI.	" " "	37,7
III. " " V.	" " "	37,8
IV. " " VI.	" " "	37,8

II. Serie.

I. esp. Osmometro VI.	P. O. effettiva a 0°	37,2
II. " " V.	" " "	35,8
III. " " IV.	" " "	36,2
IV. " " IV.	" " "	38,5
V. " " II.	" " "	37,6

Medio valore della pressione osmotica effettiva a 0° 37,3. La differenza tra questo valore e il calcolato 36,1 è notevole. Per accertare che ciò non dipendesse da impurità delle sostanze usate, determinai il punto di congelamento di una soluzione diluita e trovai il valore normale.

3. *Esperienze con altre sostanze.* Feci molte esperienze con parecchie altre sostanze, ma quasi tutti i tentativi fallirono. Così, ad esempio, una soluzione di acido citrico fu ripetutamente usata per misurarne la pressione osmotica, ma ottenni valori bassissimi. Pare che l'acido citrico guasti le membrane, perchè gli osmometri dopochè erano stati usati con quelle soluzioni, non servivano più nemmeno per lo zucchero.

Per la stessa ragione doveti abbandonare le esperienze incominciate con alcune altre sostanze. In generale tra le sostanze che non danneggiano le membrane quelle che si prestano per tali esperienze hanno un peso molecolare grande, le altre passano facilmente attraverso le membrane.

Notevoli sono i risultati ottenuti con la glicerina. Nello stesso giorno una soluzione di glicerina che conteneva 1,591 di glicerina pura in 800 di soluzione fu quasi contemporaneamente introdotta in quattro osmometri che avevano dato immediatamente prima una pressione osmotica normale per lo zucchero. La pressione osmotica calcolata era 36,7. Un solo osmometro diede la pressione effettiva eguale alla calcolata, gli altri diedero rispettivamente 24, 23, 16. Pare che il primo osmometro solo avesse una membrana non permeabile per la glicerina, mentre tutti e quattro servivano per lo zucchero.

L'anno dopo feci una esperienza consimile. Una soluzione che conteneva 1,931 di glicerina pura in 1000 e quindi aveva la pressione osmotica calcolata di 35,6, fu introdotta quasi contemporaneamente in cinque osmometri che erano diversi da quelli prima adoperati e servivano bene per lo zucchero. Uno solo diede un buon risultato, cioè 35,1 valore prossimo al calcolato. Gli altri diedero valori così piccoli da far credere che le membrane non fossero impermeabili per la glicerina.

Di qui si deduce che più membrane possono essere semipermeabili in egual grado per una soluzione di zucchero, e avere diversi gradi di permeabilità per altre sostanze. Esse possono quindi essere o non essere atte alla misura della pressione osmotica di un'altra sostanza.

Anche col fenolo ottenni buoni risultati da un osmometro solo. Con una soluzione che conteneva 1,275 per mille ebbi 23,3, mentre la pressione osmotica calcolata sarebbe 23,0.

Le mie esperienze fatte per verificare l'accordo tra le misure dirette dalla pressione osmotica e quelle fondate su altre proprietà fisiche delle soluzioni confermano tale accordo, lasciando naturalmente da parte la questione della vera essenza del fenomeno.

Questo studio non è compiuto, nemmeno entro i limiti che volevo assegnargli. Cominciai già da tempo dell'esperienze con altre membrane, p. e. con quelle di ferrocianuro di zinco, ma sono ancora in numero insufficiente. Avendo veduto che una società scientifica straniera pose a premio il tema della misura diretta della pressione osmotica per sostanze non dissociabili, ho pensato di pubblicare l'esperienze già fatte da qualche tempo con membrane di ferrocianuro di rame, perchè altri non pubblici simili esperienze prima di me.