RELAZIONE FRA LA PRESSIONE OSMOTICA E LA TENSIONE SUPERFICIALE.

Nota di A. BATTELLI e di A. STEFANINI ¹⁾.

Lo studio che già iniziammo sulla natura della pressione osmotica ²⁾, ci portò a ritenere: *a)* che debbono essere isosmotiche quelle soluzioni che hanno ugual tensione superficiale; *b)* che quando due liquidi di tensione superficiale diversa sono separati da una parete porosa o semipermeabile, il passaggio attraverso il setto deve avvenire nel modo, che più si presta a rendere uguali le tensioni superficiali delle due parti.

In appoggio di queste proposizioni, che spiegavano tutti i fatti osmotici allora conosciuti e che rendono conto anche di quelli enunciati posteriormente dal Barlow nei suoi studi sulle soluzioni alcooliche ³⁾, noi adducemmo soltanto quelle poche esperienze, che le difficoltà inerenti alle misure osmotiche con membrane semipermeabili ci permisero allora di fare, nonostante che v'impiegassimo un tempo assai lungo.

Per l'importanza che hanno nella teoria delle soluzioni, era quindi conveniente ricercare se quelle proposizioni fossero o no confermate da altri fatti, e non abbiamo mancato di eseguire a tale scopo nuove esperienze.

2. Prima, peraltro, di riferire i risultati di queste nostre ricerche, mostreremo come la prima delle proposizioni sopra riferite possa ottenersi anche con semplici considerazioni teoriche, indipendenti da qualunque ipotesi sulla natura della pressione osmotica.

Si abbiano infatti due recipienti (fig. 1), che contengano uno il solvente puro, l'altro la soluzione che si vuole studiare; in ciascuno di essi peschi un tubo capillare e i due tubi sboc-

1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa diretto dal professore A. Battelli.

2) Rend. della R. Acc. dei Lincei, XIV, Serie V, 2^a sem. 1905.

3) Phil. Mag. (6) 10, pag. 1, 1905.

chino in una camera contenente soltanto il vapore del solvente.

Fig. 1.

Nell'equilibrio i liquidi si disporranno nei due tubi ad altezze diverse, e se chiamiamo, pel solvente:

ϱ , il raggio di curvatura della superficie libera nel capillare,

α , la tensione superficiale,

s , il peso specifico,

h , l'altezza della colonna liquida nel tubo,

e ϱ_1 , α_1 , s_1 , e h_1 le grandezze corrispondenti per la soluzione,

per la formula di Laplace si avrà, nell'ipotesi che i tubi siano a sezione circolare uguale :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} h = \frac{2\alpha}{s} \frac{1}{\varrho} \\ h_1 = \frac{2\alpha_1}{s_1} \frac{1}{\varrho_1} . \end{array} \right.$$

La differenza fra le tensioni di vapore del solvente e della soluzione, che indicheremo con $p - p_1$, sarà naturalmente uguale al peso della colonna di vapore che ha per altezza $h_1 - h$, e, se chiamiamo con d la densità del vapore, si avrà:

$$p - p_1 = (h_1 - h) d$$

ossia per la (1)

$$(2) \quad p - p_1 = 2 \left(\frac{\alpha_1}{s_1 \varrho_1} - \frac{\alpha}{s \varrho} \right) d.$$

Facciamo ora l'ipotesi che la soluzione sia sufficientemente diluita da poter ritenere senza errore sensibile $s = s_1$; allora la (2) si può scrivere così:

$$(3) \quad p - p_1 = 2 \left(\frac{\alpha_1}{\varrho_1} - \frac{\alpha}{\varrho} \right) \frac{d}{s}.$$

E se con π si indica la pressione osmotica della soluzione, si avrà, sempre nella suddetta ipotesi,

$$(4) \quad p - p_1 = \pi \frac{d}{s},$$

che confrontata colla (3) dà

$$(5) \quad \pi = 2 \left(\frac{\alpha_1}{\varrho_1} - \frac{\alpha}{\varrho} \right).$$

Quando si abbia un'altra soluzione la cui pressione osmotica sia π' , e della quale gli altri elementi siano contrassegnati con le medesime lettere usate per la prima, ma accentate, si avrà analogamente

$$(6) \quad \pi' = 2 \left(\frac{\alpha'_1}{\varrho'_1} - \frac{\alpha}{\varrho} \right).$$

e sottraendo la (5) dalla (6):

$$(7) \quad \pi' - \pi = 2 \left(\frac{\alpha'_1}{\varrho'_1} - \frac{\alpha_1}{\varrho_1} \right).$$

Se nel fare le due soluzioni si adopereranno tali quantità delle due sostanze che ambedue risultino di uguale tensione superficiale, se, cioè, si farà in modo che sia

$$\alpha'_1 = \alpha_1,$$

sarà anche

$$\xi'_1 = \xi_1$$

e

$$\pi' = \pi.$$

Quindi, come già avevamo trovato per altra via (l. c.), dalle considerazioni precedenti si può concludere che:

Quando due soluzioni diluite hanno ugual tensione superficiale, hanno anche ugual pressione osmotica.

3. Per fornire di questa legge altre prove sperimentali, oltre quelle già esposte nella nostra Nota sopracitata, occorre preparare soluzioni di sostanze diverse che avessero ugual tensione superficiale, e riscontrare se possedessero pure ugual pressione osmotica.

Fra i metodi che servono a misurare la tensione superficiale, abbiamo scelto quello di Jäger ¹⁾, perchè, mentre è di applicazione assai facile, conduce a risultati di grande precisione.

Esso consiste nel determinare il dislivello verticale che due tubi capillari di diametro diverso debbono avere nella soluzione studiata, perchè l'aria, che mediante un palloncino di gomma si soffia contemporaneamente in ambedue, esca indifferentemente dall'uno o dall'altro.

La disposizione che noi gli abbiamo data si vede nella fig. 2 ²⁾. Se h è tal dislivello (misurato accuratamente con un

1) Wien. Sitzber. 100, pag. 245, 1891.

2) Per eseguire una misura si incomincia dal comprimere molto il palloncino P di gomma fino a far salire molto l'acqua nel tubo C del manometro; poi si stringe la pinzetta A, isolando così il palloncino in modo che l'efflusso dell'aria dai due capillari sia determinata dalla pressione dovuta alla colonna d'acqua di C. Quando questa pressione è divenuta molto piccola, con la vite V, che comanda il sostegno cui è fissato uno dei

catetometro) ed s è il peso specifico della soluzione, si dimostra che la tensione superficiale è data da

$$\alpha = chs$$

con c costante.

Volendo fare delle misure assolute c può essere determinato campionando l'apparecchio con liquidi di tensione superficiale nota.

Ma per il nostro scopo ciò non è necessario, perchè le considerazioni seguenti richiederanno soltanto l'uso dei valori relativi della tensione superficiale delle varie soluzioni. Allora

Fig. 2.

dette α , α' le tensioni superficiali di due soluzioni il loro rapporto sarà sempre dato da

$$(8) \quad \frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{hs}{h's'}.$$

capillari, si regola il dislivello in modo che l'efflusso avvenga indifferentemente dall'uno o dall'altro dei due tubi.

Per la buona riuscita delle esperienze è necessario che il tratto B del tubo che viene dal manometro sia capillare.

Servendoci di questo metodo abbiamo voluto constatare in primo luogo le soluzioni che avevano una pressione osmotica uguale risultassero anche di ugual tensione superficiale. E poichè Hamburger ha trovato di ugual pressione osmotica le seguenti soluzioni :

Nitrato potassico	1,01 ‰
Solfato potassico	1,11 ‰
Solfato di magnesio	1,78 ‰
Zucchero	5,76 ‰,

noi abbiamo determinato per queste medesime soluzioni i valori relativi della tensione superficiale. I risultati delle nostre misure sono contenuti nella seguente tabella :

Sostanze	Temperatura	Peso specifico <i>s</i>	Dislivello fra i due tubi capillari <i>h</i>	<i>hs</i>
KNO ₃ . . .	12,9	1,0063	cm. 5,626	5,660
K ₂ SO ₄ . . .	13,0	1,0091	» 5,619	5,670
MgSO ₄ . . .	13,0	1,0088	» 5,620	5,666
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ .	12,5	1,0233	» 5,540	5,669

L'accordo che si riscontra nella tabella precedente è tale da far ritenere provata la legge che si voleva dimostrare.

4. Per dare una maggiore estensione alle nostre ricerche, abbiamo fatto anche la prova inversa, cioè abbiamo scelto alcune soluzioni che avessero uguale tensione superficiale e ne abbiamo poi confrontato le pressioni osmotiche. A tal uopo, abbiamo preparato delle soluzioni di eguale tensione superficiale rendendo uguali, con convenienti concentrazioni, i prodotti *hs* relativi alle varie soluzioni. In tal modo abbiamo trovato che due soluzioni, una di mannite e una di nitrato potassico, sono di ugual tensione superficiale a 12° e alle concentrazioni seguenti :

Sostanza	Titolo della soluzione	
	grammi per litro	normale
Mannite	43,00	0,238
Nitrato potassico . . .	16,50	0,163

Nella estesissima serie di lavori sulla tensione superficiale dei liquidi non mancano indicazioni che potrebbero fornire altre coppie di soluzioni isocapillari; ma noi trarremo profitto soltanto dalle misure eseguite dal Whatmough ¹⁾, poichè esse ci serviranno anche ad altri confronti. Il metodo usato dal Whatmough è una modificazione di quello di Jäger, e consiste nel far uso di un tubo capillare di piccolissimo diametro, che pesca due o tre millimetri al più nella soluzione. In tal modo si rende inutile la determinazione del peso specifico, ma si deve misurare la pressione minima che occorre per stabilire l'efflusso dell'aria dal tubo. La costruzione dell'apparecchio è però assai complicata, allo scopo di poter regolare convenientemente la pressione dell'efflusso.

Tale metodo del Whatmough ci sembra meno adatto di quello di Jäger per fornire valori assoluti delle tensioni superficiali; ma, pel complesso di precauzioni che furono prese nell'esecuzione delle misure, possiamo servirci con tutta sicurezza dei suoi risultati. Secondo questi sono di ugual tensione superficiale alla temperatura di 18°,2 le soluzioni diluite.

0,25 normale di KNO_3 e 0,25 normale di $NaCl$,
 0,87 » » e 0,68 » »

Per queste due coppie il peso specifico si può ritenere sensibilmente lo stesso e quindi possiamo servircene, insieme con le due soluzioni da noi preparate, per la verifica dei risultati teorici.

1) Loc. cit.

5. Per riconoscere se tali soluzioni sono isoosmotiche, non occorrendo eseguire misure assolute di pressioni osmotiche, si può fortunatamente fare a meno di ricorrere alle membrane semipermeabili del Traube, di cui la preparazione e l'uso avrebbero presentato seri ostacoli per la difficoltà di trovare vasi porosi adatti, e avrebbe ad ogni modo richiesto un tempo assai lungo. Basta, infatti, per il nostro scopo, ricorrere all'ematocrito di Hedin che si fonda sul fatto che i globuli rossi mantengono inalterato il loro volume, soltanto se si trovano in una soluzione la cui pressione osmotica sia uguale a quella del liquido che contengono nel loro interno. Due soluzioni saranno dunque isoosmotiche allorchè provocheranno uguali variazioni nel volume di una medesima quantità di sangue.

Poichè i globuli rossi si rompono nelle soluzioni che hanno pressione osmotica minore di quella del loro contenuto, questo metodo si presta solamente per soluzioni che abbiano una pressione osmotica superiore a quella decinormale di KNO_3 , che, secondo Hamburger, ha la stessa pressione osmotica del contenuto dei globuli rossi. Tutte le soluzioni da noi adoperate soddisfano a questa condizione.

Per eseguire i confronti con l'ematocrito, noi mettevamo uguali quantità di sangue fresco in due capsule di porcellana; in una di esse si versava un certo volume della prima soluzione e nell'altro un volume uguale della seconda soluzione. Dopo aver bene agitato, si riempivano con le due mescolanze così formate i due tubetti dell'ematocrito e si sottoponevano alla centrifugazione fissandoli sopra un apparecchio di rotazione. Dopo circa un minuto si osservava qual'era la frazione del volume iniziale cui si erano ridotti i globuli rossi, ciò che si vedeva facilmente mediante la graduazione incisa sui tubetti stessi. Se le pressioni osmotiche delle due soluzioni erano uguali, dovevano essere uguali anche i volumi residui dei globuli rossi nei due tubetti. Per maggior sicurezza per ciascuna coppia di soluzioni l'esperienza veniva ripetuta più volte.

Poichè la tensione superficiale varia sensibilmente con la temperatura, e in modo diverso da una soluzione all'altra, le prove con l'ematocrito sono state eseguite alla stessa tempe-

ratura, alla quale furono compiute le ricerche sulla tensione superficiale.

Ecco i risultati delle prove eseguite coll'ematocrito sulle precedenti soluzioni isocapillari:

Sostanze	Lecture all'ematocrito	Medie ¹⁾
Mannite 0,238 N . . .	5,5 6 6,5 6,5	6,13
K NO ₃ 0,163 N. . . .	5,5 6 6,5 6,5	6,13
K NO ₃ 0,25 N	9 9 9 9 8,5	8,9
Na Cl 0,25 N	9 9 9 8,5 8,5	8,8
K NO ₃ 0,87 N	10 10 9 10	9,75
Na Cl 0,68 N	9 10 8 10	9,25

Da tutte queste soluzioni è dunque confermata la legge suesposta.

6. Le osservazioni precedenti portano anche ad un'altra conseguenza.

E cioè: poichè dalle leggi di Raoult, e da considerazioni termodinamiche assai semplici ²⁾, si può concludere che *quando due soluzioni sono isoosmotiche debbono avere anche la stessa pressione di vapore*; e poichè d'altra parte, dalla relazione (3) del § 2 si deduce che *le soluzioni che hanno la stessa pressione di vapore debbono avere anche la stessa tensione superficiale*, si può affermare che

se due soluzioni sono isoomotiche, debbono anche essere isotoniche e isocapillari.

1) Il volume cui si riducono i globuli rossi è tanto minore, quanto più grande è la pressione osmotica della soluzione adoperata. I numeri di questa colonna non danno peraltro nessuna indicazione sui valori relativi delle pressioni per le soluzioni cui si riferiscono, perchè mentre per ciascuna coppia si è adoperato il medesimo volume di sangue, questo volume non fu sempre lo stesso per tutte le coppie.

2) Vedi V. Hoff, Phil. Mag. (5), 26, pag. 92, 1888.

La verifica sperimentale della coesistenza di questa proprietà in una coppia di soluzioni, ci vien favorita dalle ricerche di Smits ¹⁾ sopra le tensioni di vapore delle soluzioni, messe a confronto con quelle di Whatmough e con le nostre.

Infatti, dai valori trovati dallo Smits si deduce che producono la stessa depressione nella tensione del vapore acqueo le soluzioni 0,68 normale di Na Cl e 0,87 normale di K NO₃. Ora queste, come si è visto, furono trovate dal Whatmough di ugual tensione superficiale e da noi di ugual pressione osmotica.

Ripetiamo qui a scanso di equivoci che *tutte le considerazioni precedenti sono applicabili solamente a soluzioni diluite.*

Per avere poi un'idea del come le soluzioni che non hanno ugual peso specifico si allontanino dalla legge su mentovata, abbiamo esaminato le seguenti due coppie di soluzioni

0,68 N di Na Cl e 1,0 N di zucchero ;

0,25 N di Ba Cl₂ e 0,25 N di K NO₃ .

Le prime due sono state trovate di ugual tensione di vapore Smits, le altre di ugual tensione superficiale da Whatmough. Esse però confrontate con l'ematocrito hanno dato i risultati seguenti :

Soluzioni	Peso specifico	Lecture sull'ematocrito
Na Cl	1,03	5
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	1,14	11
Ba Cl ₂	1,168	10
K NO ₃	1,062	7,5

Di qui risulterebbe che le soluzioni di peso specifico assai diverso hanno, a parità di tensione superficiale, una pressione

1) Zeits f. phys. Chem., 39, pag. 401, 1902.

osmotica tanto maggiore, quanto più piccola è la loro densità.

Ma senza insistere su questa conclusione, possiamo ritenere che soltanto per soluzioni diluite di ugual peso specifico l'uguaglianza rispettiva di due fra gli elementi: tensione superficiale, pressione osmotica e tensione di vapore, porta con sé l'uguaglianza del terzo.

7. Queste proprietà delle soluzioni ci forniscono un nuovo modo di interpretare i fenomeni osmotici.

Noi possiamo ritenere che le membrane semipermeabili costituiscano come un reticolato di vescichette, piene di vapore e in comunicazione da una parte col solvente puro e dall'altra con la soluzione, per mezzo di tubetti capillari (fig. 3). Il pas-

Fig. 3.

saggio del solvente da una parte all'altra avviene allora per la evaporazione del liquido e la successiva condensazione del vapore.

Infatti, poichè la tensione di vapore di una soluzione è sempre minore di quella del vapore del solvente, la distillazione entro le vescichette dovrà esser più copiosa dalla parte del solvente puro che da quella della soluzione, e l'eccesso di vapore emesso dal solvente si condenserà e passerà, così liquefatto, entro la soluzione. Per l'entrata del liquido entro la cella osmotica crescerà la pressione interna; e la superficie dei menischi B della soluzione in presenza del vapore delle vescichette si farà via via meno curva, mentre la curvatura della superficie A del solvente resterà invariata. E poichè, da quanto stabili lord Kelvin, il vapore, a contatto di una super-

ficie curva assume una pressione via via minore di mano in mano che la curvatura delle superficie diviene maggiore, così giungerà un momento in cui vi sarà equilibrio fra la tensione di vapore a contatto delle superficie A del solvente e la tensione di vapore della soluzione alla superficie B che tende a diventare piana o anche convessa; onde il passaggio di liquido da una parte all'altra cesserà e si raggiungerà l'equilibrio osmotico.

Se poi dalle due parti della parete si avranno due soluzioni isocapillari, avendo ambedue anche la stessa tensione di vapore e lo stesso raggio di curvatura alle superficie libere, non vi dovrà essere alcun passaggio di liquido poichè vi sarà perfetta uguaglianza fra la quantità di vapore che si forma e che si liquefa nello stesso tempo dalle due parti.

Un tale modo di vedere viene confermato dalla seguente esperienza: se si prende una cella osmotica fatta con un vaso poroso alla maniera di Pfeffer, si trova che quando essa è vuota ed è immersa nell'acqua, questa non filtra attraverso alla cella nemmeno con l'eccesso di pressione di una atmosfera. È noto invece che l'acqua penetra con la massima facilità attraverso al vaso poroso prima di formarvi la membrana. Per ciò che abbiamo detto questo comportamento è assai naturale, perchè non è l'acqua che attraversa la cella ma è il suo vapore.

8. Tale meccanismo della pressione osmotica rende conto anche del fatto accennato dal Traube ¹⁾ secondo cui le membrane semipermeabili si lasciano attraversare da quelle sostanze che sciolte nell'acqua ne abbassano la tensione superficiale, purchè anche a questo proposito si facciano opportune restrizioni. Il Traube faceva, cioè, notare che le soluzioni acquose di tutti gli alcoli hanno tensione superficiale notevolmente inferiore a quella dell'acqua, e che appunto tutti gli alcoli attraversano quelle membrane, che sono impermeabili ai sali, allo zucchero, all'urea, ... e cioè a tutte quelle sostanze, che sciolte nell'acqua ne accrescono la tensione superficiale.

Secondo il concetto da noi sopra esposto, è naturale che

1) Phil. Mag. (6), 8, pag. 704, 1904.

le sostanze volatili debbano attraversare le membrane semipermeabili; perchè il loro vapore, penetrato dalla parte BB (fig. 3) entro le vescichette della membrana insieme al vapore del solvente, si condenserà dalla parte AA sulla superficie del solvente puro, e in tal modo esse attraverseranno la membrana.

La restrizione da farsi al concetto del Traube riguarda quelle sostanze fisse, come la salicina ad es., le quali, pur abbassando la tensione superficiale dell'acqua, non passano attraverso le membrane semipermeabili. Nel nostro studio precedente mostrammo come esse non costituiscano eccezione alcuna alle proposizioni da noi stabilite.

Veramente, l'esistenza di membrane semipermeabili nello stretto senso della parola è molto contestabile; perchè tutte quelle conosciute sono attraversate più o meno facilmente anche dal soluto, qualunque esso sia. Ma se anche le sostanze fisse, sciolte nell'acqua ad es., attraversano tali membrane, il loro passaggio essendo estremamente lento, non può opporsi allo stabilirsi della pressione osmotica anche rilevante, che è dovuta, secondo il concetto da noi sopra esposto, alla differenza fra le tensioni superficiali (o fra le tensioni di vapore) del solvente e della soluzione. Tal passaggio può spiegarsi, del resto, con la formazione di aggregati molecolari instabili fra la sostanza disciolta e la sostanza colloidale che forma la membrana; aggregati che poi, giunti a contatto col solvente, si scomporranno e cederanno ad esso le molecole del soluto.

Ciò che precede porta dunque a ritenere che

soltanto le sostanze che dallo stato di soluzione non passano allo stato di vapore, son quelle che sciolte in un liquido qualunque non attraversano liberamente una membrana semipermeabile, la quale separi la loro soluzione dal solvente puro.

9. La relazione che noi abbiamo stabilita fra pressione osmotica e tensione superficiale, permettendo di adoperare un nuovo metodo per riconoscere se due soluzioni sono o no isotoniche, può recare anche un notevole vantaggio in molte ricerche.

È noto infatti il grande interesse che hanno le ricerche

osmotiche negli studi sul ricambio organico fra i tessuti animali, e quanto grandi sieno le difficoltà che si presentano quando si vogliono misurare o confrontare le pressioni osmotiche dei liquidi organici. Non potendo ricorrere alle misure dirette con le membrane semipermeabili, si fa spesso uso delle relazioni stabilite dal Raoult fra la pressione osmotica e l'abbassamento del punto di congelazione e l'innalzamento del punto di ebullizione. Ma le misure crioscopiche ed ebullioscopiche, se con esse vuolsi raggiungere una certa precisione, sono così difficili e richiedono tal complesso di apparecchi e di precauzioni, che non sempre si possono eseguire in un laboratorio di fisiologia. E inoltre, dato che il fisiologo possieda gli apparecchi e la pratica necessaria, molte volte quei metodi non si possono adoperare, poichè non vi si prestano le sostanze da studiarsi. Neppure il metodo dell'ematocrito è sempre usabile, perchè molti liquidi alterano il sangue sciogliendone i globuli rossi.

Ora, secondo quanto abbiamo di sopra stabilito, per riconoscere se vi è uguaglianza fra le pressioni osmotiche di due soluzioni nello stesso solvente, o di due liquidi dell'organismo animale, basterà, ricercare se hanno la stessa tensione superficiale: ciò che potrà comodamente, e con grande precisione, farsi sempre col metodo di Jäger, che è quello che più di tutti si presta per la sua sensibilità e per la sua esattezza.

10. Riassumendo, possiamo stabilire che

I) le soluzioni diluite di ugual tensione superficiale hanno la stessa pressione osmotica e la stessa tensione di vapore; e, in generale, perchè siano isototoniche non occorre che siano equimolecolari;

II) il passaggio del solvente attraverso una membrana semipermeabile può ammettersi dovuto alla evaporazione e alla successiva condensazione del suo vapore entro le vescicole, di cui si può ritenere che tali membrane siano costituite;

III) il risultato I) fornisce un nuovo metodo assai facile per riconoscere l'isotonia di due liquidi: metodo che può trovare utili applicazioni nelle ricerche fisiologiche.