

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

originano i vapori di iodio, si ha costantemente la rottura del tubo; ma l'andamento della curva è nettamente visibile.

Si può dunque sicuramente concludere che nella fusione dei miscugli di Bi e I non si formano altri composti all'infuori del BiI_3 ; e quindi, così operando, non è ammissibile la formazione di un sottoioduro, come farebbero sperare le ricerche di Weber.

Chimica-fisica. — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Circa un anno fa, il sig. F. Schwers pubblicava in questi Rendiconti ⁽¹⁾ una Nota colla quale, rispondendo ad alcune obiezioni da me fattegli ⁽²⁾, a proposito di un suo studio su l'argomento sopracitato, portava nuovi argomenti a favore della sua tesi e criticava alcuni dei miei ragionamenti. A queste ultime critiche sarebbe stato facile il rispondere subito; ma poichè nel contesto della sua Nota egli rimandava ai risultati di altri suoi studi in corso, ho creduto conveniente di attendere la loro pubblicazione. Questa è avvenuta or non è molto nel Bulletin de l'Academie royale de Belgique, ed ora mi propongo di esporre le ragioni per cui credo dover mantenere le opinioni dapprima espresse, e di rispondere alle critiche rivoltemi.

E cominciamo da queste. Sul principio della sua replica, a pag. 510, loc. cit. (presuppongo, naturalmente, nel lettore la conoscenza di tutte le Note precedenti, del sig. Schwers e mie), il mio egregio contraddittore dice: « l'autore crede che io abbia impiegato una formula differente da quella indicata per calcolare la contrazione dell'indice per i miscugli di acqua e alcool » ⁽³⁾. Veramente, si tratta di qualcosa più che un semplice credere, poichè è un fatto che nelle tre tabelle a pag. 643 (rifrazione dei miscugli idroalcolici per la riga del litio), pag. 644 (idem per quella del sodio), pag. 645 (idem per quella del tallio) gli indici teorici di tutte le percentuali multiple di 10 (e cioè 90, 80, ecc.) concordano dentro una unità dell'ultima cifra decimale con quelli che si calcolano dalla formula I da me citata (che nei tre casi assume la forma numerica di $N = 1,33126 + 0,0002992p$, $N = 1,33345 + 0,0002987p$, $N = 1,33531 + 0,0002985p$ rispettivamente, ove p è la percentuale di alcool) ⁽⁴⁾; invece, per le percentuali intermedie

⁽¹⁾ Rend. Accad. Lincei, 20, 1911, 2° sem., pp. 510-518.

⁽²⁾ Rend. Accad. Lincei, 20, 1911, 1° sem., pp. 752-758.

⁽³⁾ Le due formule di cui si tratta, sono:

$$I \quad N_s(p_1 + p_2) = N_1 p_1 + N_2 p_2 \qquad II \quad \frac{p_1 + p_2}{N_v} = \frac{p_1}{N_1} + \frac{p_2}{N_2}$$

⁽⁴⁾ L'indice teorico del miscuglio al 20 % rispetto alla riga del Li è stampato 1,33734: secondo la I, si calcola 1,33724; secondo la II, si calcola 1,33714

multiple del solo 5, e pel 46 gli indici concordano colla II, che è la formula proposta da Schwers. Veramente, nella annotazione a cui il sig. Schwers allude, io non ho fatto menzione di questo ultimo fatto, che mi era sfuggito; e ciò perchè, avendo constatato la sconcordanza per le percentuali 50, sottoposi le altre a una rapida verifica, consistente nel sommare insieme gli indici corrispondenti alle percentuali che danno per somma 100 (e cioè $90 + 10$, $80 + 20$, ecc.): se essi indici sono calcolati secondo la I, la loro somma è uguale alla somma degli indici dei componenti puri, e tale verifica, pel modo con cui sono costituite le tabelle, può farsi solo per le percentuali multiple di 10, non per le intermedie. Ma, siamo giusti: chi poteva andare a pensare che in tre tabelle, riportate per esteso come modello, si fosse commessa la curiosa svista di calcolare con sistematica alternanza una formula giusta e una errata? Nè mi era sfuggita la rettifica cui allude il sig. Schwers; ma essa dice letteralmente (sopprimo, per brevità, le parole non essenziali): « quelques erreurs de calcul se sont glissées dans la première partie de mon travail. . . . Pour le système $H_2O + C_2H_6O$ les moyennes des constantes de réfraction devront être modifiées comme suit . . . *Toutes les autres données numériques* . . . subsistent telles quelles ».

Ciò fa pensare a qualche sbaglio numerico, come ne capita a tutti, e più precisamente nel calcolo dei quozienti A, o delle loro medie, poichè queste erano le sole di cui si dessero i valori corretti; e siccome a me constava che gli indici da me verificati erano invece *aritmeticamente* esatti (e solo di essi mi importava!), non me ne curai altrimenti. Questo non sarebbe avvenuto se il sig. Schwers, dopo di avere riportato così a disteso le tabelle, avesse anche spiegato un po' più chiaramente la natura dell'errore. Del resto, anche prendendo atto di questa indiretta dichiarazione del signor Schwers, che cioè l'errore consiste proprio nell'uso di una formula per un'altra, e che i valori numerici in sè sono esatti, è da notare che questo non sposta affatto la questione per quanto concerne la sostituzione, da me proposta e seguita nella Nota in questione, dell'una formula all'altra: anzi costituisce il più desiderabile degli argomenti *ad hominem* in suo favore. Io ho sostenuto infatti che, *dal punto di vista numerico*, l'una vale l'altra: ed ecco che lo stesso ideatore della II ha avute intercalati fra loro i risultati della I e della II, nè si è accorto della loro eterogeneità, anzi ha riportato la geminata serie come un esempio! Nè ciò è da attribuirsi a poco acume del mio egregio contraddittore, ma dipende proprio da quella *pratica equivalenza* delle due formule cui ho accennato. Se infatti, servendoci delle tabelle pei miscugli idroalcolici, fra le percentuali 95 e 40, facciamo da una parte la media delle A calcolate in base alla I, dall'altra quella delle A in base alla II, ed esprimiamo la concordanza delle singole A (che, secondo Schwers, dovrebbero essere tutte uguali fra loro), facendo la somma ΣA delle differenze

fra i valori singoli e i valori medi senza aver riguardo al segno, abbiamo i seguenti risultati:

	Formula I	Formula II
Riga del Li	A = 3,417 ; $\Sigma A = 0,108$	A = 3,383 ; $\Sigma A = 0,106$
Riga del Na	A = 3,401 ; $\Sigma A = 0,133$	A = 3,363 ; $\Sigma A = 0,066$
Riga del Tl	A = 3,402 ; $\Sigma A = 0,116$	A = 3,363 ; $\Sigma A = 0,062$

Come si vede, le medie sono pressochè uguali, e le oscillazioni dei valori singoli, pur essendo un poco maggiori per le A secondo la I, sono pur sempre assai piccole in misura assoluta, e nel caso del Li la oscillazione può dirsi identica per ambedue. Ciò giustifica chi voglia sostituire, nella discussione dei risultati numerici, l'una formula all'altra.

Sorvolando poi sulla osservazione (per lo meno superflua) che « le due formule si equivalgono nei risultati se $n_1 = n_2$ », passo a discutere una mia « espressione curiosa » che il sig. Schwerts enuncia così (pag. 512, loc. cit.): « l'autore dice che il volume di una mescolanza può essere diverso da quello della somma dei componenti senza che vi sia bisogno di supporre qualsiasi influenza chimica o fisica che le due sostanze esercitino fra loro ». Il passo cui si allude è letteralmente questo (pag. 754 della mia Nota): « Sembra dunque verosimile che analoghe variazioni dell'indice debbano pure aversi quando il volume, entro cui la sostanza è ripartita, varia, anzichè per cause meccaniche o termiche, per mescolanza con una seconda sostanza, e ciò indipendentemente da qualsiasi influenza chimica o fisica che le due sostanze esercitino poi fra loro ». Come si vede, è una frase ben diversa da quella che mi viene attribuita, e non vi si parla affatto di paragonare il volume del miscuglio con la somma dei volumi dei componenti.

In seguito l'autore, a proposito della formula di Schrauf (che ormai seguirò a chiamare così, ma che sarebbe storicamente più esatto chiamare di Biot-Landolt, o di Gladstone-Landolt), non sa capire come io abbia potuto compararla con quella sua formula con cui si ricava A. Ecco: mia tesi era, ed è, il dimostrare che i risultati a cui è arrivato il sig. Schwerts relativamente ai valori di A si potevano in generale prevedere da ciò che già si sa sulle relazioni intercorrenti fra indice e densità di un miscuglio e quelli dei componenti; necessariamente dunque bisognava mettere di fronte la formula sua con quella di Schrauf, la quale, come lo stesso sig. Schwerts riconosce, simili relazioni rappresenta, in complesso, abbastanza bene. Nè è ben chiaro quale vantaggio egli tragga dal dire che la formula con cui si potrebbe confrontare è, se mai, quella di Pulfrich. Infatti, rettificando più oltre un altro errore dello Schwerts, avrò occasione di mostrare che la formula di Pulfrich non è che la formula di Schrauf generalizzata: onde tutte le difficoltà di principio che dovrebbero valere contro l'uso della formula di S., sussistono per l'uso della formula di P. La confusione che il sig. Schwerts

deplora su questo argomento non mi pare dunque che si trovi precisamente dalla parte mia.

Altre critiche (in fondo a pag. 512, e a pag. 513) riposano sull'inesatta comprensione di una mia frase. Io ho detto: « fra l'altro, nel caso limite in cui la seconda sostanza abbia peso nullo e volume diverso da zero (in cui cioè si consideri la variazione di volume di una sostanza unica), essa ricade nella formula di Gladstone ecc. », e mi pareva di essere abbastanza chiaro per chiunque abbia pratica del modo di tradurre in modeste formule matematiche i fatti fisici: in particolare, parlando di « caso limite », intendvo dire che bisognava andare matematicamente al limite colle condizioni da me accennate. A schiarir la cosa ulteriormente, consiglierò ora al signor Schwes di sostituire a p_2 una grandezza ε , piccolissima di fronte a p_1 , nella sua formula per l' n teorico e nella consueta per la densità teorica; porre quivi $d_2 = \frac{\varepsilon}{v_2}$ (è la definizione matematica della densità o, piuttosto, peso specifico), eseguire gli sviluppi opportuni e poi eliminare tutte le grandezze che hanno per fattore ε . Così troverà che n è rimasto lo stesso, mentre d è variato, conformemente a quanto dicevo io, che, cioè, « nel caso in cui si consideri la variazione di volume di una sostanza unica , la formula di Schwes porterebbe a concludere che in questo caso l'indice di rifrazione non deve essere variato ». In quanto alla difficoltà che il sig. Schwes si rappresenta, « come una sostanza unica potrebbe cambiare di indice o di densità allorchè non si cambia niente alle condizioni di pressione e temperatura », è ardua, ne convengo: ma, come si vede, essa non risulta affatto dalla mia frase, dove nulla accenna a una costanza della temperatura e della pressione; anzi, avendo io detto, poche righe sopra, esplicitamente che la formula di Gladstone esprime, più o meno esattamente, la variazione dell'indice quando il volume varia « (per l'influenza della pressione o della temperatura) », e richiamandomi qui alla formula di Gladstone, mi pareva abbastanza chiaro che tale influenza era qui implicita. A quanto pare, invece, non ho messo abbastanza grosso il punto sull'i: mia colpa. E sempre su questo argomento, il dire, come fa il sig. Schwes, che anche « l'espressione di Pulfrich, se $v_2 = 0$ diviene $n_2 = n_1$ », è cosa che nessuno penserà a contestare, ma che non corrisponde affatto alla mia frase dove si parla chiaramente di « volume diverso da zero »: qualora si faccia v_2 finito e $n_2 = 1$ (come è nel vuoto, in cui la sostanza unica si espande), il mio egregio contraddittore constaterà che anche la formula di Pulfrich ricade in quella di Gladstone (per variazioni di volume dovute o alla pressione, o alla temperatura, o ad ambedue, si intende).

Su quanto il sig. Schwes dice là dove si occupa del caso della compressione di un liquido (fine di pag. 513 e 514, loc. cit.), bisogna che mi intrattenga un po' a lungo. L'autore mi rimprovera di avere sostituito la

formula:

$$\text{I} \quad \frac{v - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n} \quad \text{a quella} \quad \text{II} \quad \frac{d - d_v}{d} = A \frac{n - n_v}{n}$$

o ad una che ne derivi sostituendo i volumi alle densità. A questo, replicherò che, scrivendo quella formula, io non ho fatto che uniformarmi scrupolosamente alle sue parole (¹), e che con essa formula concordano tutti i numeri delle 8 sostanze di cui (loc. cit.) sono riportati per esteso i calcoli (sebbene a un esame più attento possa parer dubbio se l'intenzione dello autore non fosse invece di esprimere la contrazione dell'indice in % dello indice « compresso »; ma col numero di decimali usato dal sig. Schwers non si può risolvere obiettivamente la questione). Che poi la formula esatta sia invece la II, è affermazione che di buon grado posso concedergli, ma che non mi riguarda: essa servirà solo a provare che anche qui al mio egregio contraddittore è capitata la disgrazia di usare una formula diversa da quella che avrebbe voluto, e, più ancora, di non avere riconosciuto l'errore nemmeno dopo la mia Nota, che pure avrebbe dovuto parlo sull'avviso. La sostituzione, da lui rimproveratami, del volume alla densità, non è dunque mia, ma del sig. Schwers, probabilmente in seguito al fatto che i numeri di Röntgen e Zehnder che egli aveva a sua disposizione non danno l'influenza della pressione sulla densità, ma, si bene, sul volume. Egli ha così sottratto, senza altro, l'un valore dall'altro, senza passare, come avrebbe dovuto, alle densità corrispondenti.

E questo suo errore lumeggia una questione che egli solleva a proposito di una mia osservazione incidentale sull'uso dell'espressione « contrarre »: egli dice; « non posso permettermi di dire che l'indice si contrae quando aumenta? ». Certamente, se così gli piace, seguendo l'esempio (del resto, non molto felice) del Pulfrich; io anzi aggiungerò che è corrente in matematica l'uso di una voce sola, sia per gli aumenti, che per le diminuzioni di una variabile; ma occorre allora dare alle seconde un segno opposto ai primi (oppure segno uguale e nome diverso), mentre egli attribuisce ugual nome e ugual segno agli aumenti dell'indice e alle diminuzioni del volume, e segno positivo alle A che, calcolate a quel modo, dovrebbero essere negative: in tutto questo entra, evidentemente, la sua confusione del volume colla densità, la quale varia, realmente, nello stesso senso dell'indice. Nella mia Nota non avevo troppo insistito su quella che giudicai una svista; ma poiché il sig. Schwers dice che « il caso è più serio », diventa necessario di precisare i fatti.

(¹) Journ. de chim. phys., IX, 84. « IV = la grandeur de la contraction de volume exprimée en % du volume primitif ; IX = la contraction de l'indice de réfraction exprimée en % de l'indice primitif ».

La stessa insufficiente analisi del valore e della portata delle formule porta il sig. Schwers a una curiosa inconseguenza subito dopo. Egli dice infatti, che nella formula che dà la variazione dell'indice di rifrazione colla pressione, invece di 1 atmosfera, si poteva scrivere 1000: mentre poi in nota soggiunge che non si sa l'effetto di una elevata pressione sull'indice di rifrazione; ma allora come può esser lecito di usare una formula in un campo, dove si ignora se è ancor valida? La spiegazione della contraddizione è, che, sia le variazioni dell'indice, che quelle della densità, sono rappresentate da Röntgen e Zehnder come funzioni lineari della pressione, e perciò il valore di questa si elimina dal loro rapporto (e quindi, nonchè 1000 atm., si potrebbe scrivere 10000 con lo stesso risultato *numerico*); ma un significato fisico sicuro quelle formule hanno solo per pressioni poco diverse da quelle per le quali fu sperimentato, e perciò, dal punto di vista fisico (che è poi quello che conta), 1000 atmosfere *non* può scriversi. Del resto, provi pure il sig. Schwers a calcolare la mia formula per 1000 atmosfere invece che per 10, e vedrà che si arriva a un risultato pressochè uguale, per la semplice ragione che la compressibilità dei liquidi è assai piccola, e quindi, anche sotto forti pressioni v_2 è ben poco diverso da v_1 . E ad ogni modo, questa stessa arbitrarietà nel valore della pressione, affermata dal sig. Schwers, serve a dimostrare la infondatezza dell'altra sua obiezione, non potersi calcolare il quoziente A nel caso di compressioni straordinariamente basse (e io del resto ho detto solo « pressioni poco elevate »). Si sa bene che se la variazione di pressione è nulla, sono nulle pure le variazioni di N e D; ma si sa pure che conduce a risultati ben differenti il porre addirittura in una formula, come fa il sig. Schwers, uguali a zero due variabili, o il farle convergere contemporaneamente verso zero. I principi del calcolo infinitesimale son lì apposta per insegnarci a risolvere la indeterminatezza delle espressioni $\frac{0}{0}$.

Anche qui, analogamente al caso precedente (ved. pag. 704), invece di porre zero la variazione di pressione, bisognava porla uguale ad ε .

Più oltre (pag. 515 della Nota Schwers) l'autore dice: « Non capisco come si possa far derivare semplicemente la formula $\frac{D - D_v}{D} = \frac{N - N_v}{N - 1}$ da quella di Schrauf: le grandezze p_1 e p_2 non possono eliminarsi ». La richiesta è troppo giusta perchè io non mi affretti a soddisfarla ⁽¹⁾. Ecco: La D_0 è definita dalla prima formula alla pag. 753, riga 12 della mia Nota; N_0 dalla (5) a pag. 757 loc. cit.. Ora, sottraendo dalla (5), da ambedue le parti, $\left(\frac{p_1}{D_1} + \frac{p_2}{D_2}\right)$, riunendo i fattori comuni, sostituendo nel termine

⁽¹⁾ Per la precisione, è da notare che l'N e il D che nella Nota Schwers hanno l'indice v , nella mia hanno, e devono avere, l'indice 0.

a sinistra questa espressione con $\frac{p_1 + p_2}{D_0}$ ed eliminando $(N_1 - 1) \frac{p_1}{D_1} + (N_2 - 1) \frac{p_2}{D_2}$ fra la formula così ottenuta e quella di Schrauf, si ottiene $\frac{N_0 - 1}{D_0} = \frac{N - 1}{D}$, ovvero $\frac{N_0 - 1}{N - 1} = \frac{D_0}{D}$, che, sottratta da ambedue le parti dalla unità, fornisce la formula incriminata. I passaggi matematici sono, come si vede, abbastanza modesti; ma il risultato è interessante, pel nostro scopo, perchè, avendo dichiarato il sig. Schwerts che « la formula attribuita a Schrauf è insomma quella di Pulfrich nella quale α è supposto uguale alla unità », veniamo così a porre fuori di contestazione la affinità, da me sopra accennata (pag. 703), delle due formule.

Si vede, così, che la « confusione » che il mio egregio contraddittore riscontra da parte mia tra la formula di Schrauf e quella di Pulfrich, è una sua impressione subiettiva, dovuta al non aver egli avuto presente la stretta relazione che io ho ora mostrato esistere fra esse. Non saprei però accordarmi coll'autore quando questi dice che, col porre $\alpha = 1$, « la relazione di Pulfrich è, così, generalizzata »; proprio alla rovescia: la formula da me enunciata si ottiene da quella generale di Pulfrich specializzando in modo particolarissimo il valore di α .

Su altre obiezioni di carattere secondario non mi soffermerò, solo notando che io non ho detto che la mia (4) sia « simmetrica » (pag. 516 della Nota Schwerts) — espressione che ha, in analisi, un valore ben definito, che qui manca, — ma solo « ha un'apparenza simmetrica », frase generica suggerita dal fatto che ai numeratori delle due frazioni abbiamo due indici teorici che numericamente poco differiscono tra loro, e al denominatore l'indice sperimentale, tal quale, o diminuito di una unità, a seconda che è tal quale, o diminuito di una unità l'indice che sta al numeratore; e concluderò questa mia prima parte col dire che, mentre non ho mai negato, anzi ho sin dal principio esplicitamente posto in rilievo il valore *di fatto* dei risultati del sig. Schwerts, non mi pare che le considerazioni finali della replica di lui siano tali da indurci a classificarli diversamente da allora. Egli ricorda infatti (pag. 518, loc. cit.) che essi sono « l'espressione di fatti di osservazione all'infuori di qualunque teoria », e perciò appunto io direi che essi hanno a tutt'oggi il valore di semplici regolarità empiriche, e sian pure interessanti e degne di nota (visto che la natura delle formule empiriche consiste precisamente nell'assenza di presupposti teorici nel loro impianto), finchè non sia intervenuta una teoria a interpretarle e vivificarle: ciò che auguro possa succedere al sig. Schwerts.

Confutate così le obiezioni mossemi, resterebbero da esaminare le ulteriori ragioni addotte dal sig. Schwerts a favore della sua formula. Ma, per mancanza di spazio, siffatto esame debbo rimettere a una prossima Nota.