

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCLXXXIX.
1892

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME I.

2° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1892

Chimica-fisica. — *Sul potere rifrangente del fosforo. I. Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti* (1). Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata a nome del Corrispondente NASINI.

« Le determinazioni che si hanno sul potere rifrangente delle combinazioni inorganiche ed organiche del fosforo non sono molte: manca assolutamente uno studio metodico sopra di esse. Per consiglio del prof. Nasini io ho intrapreso una lunga serie di esperienze allo scopo specialmente di studiare se e quali relazioni esistano tra le variazioni del potere rifrangente dell'elemento e le variazioni nella forma delle sue combinazioni o, per una stessa forma, nella natura degli elementi che fanno parte del composto. In questa prima Nota espongo i risultati che si riferiscono al fosforo elementare nei diversi stati di aggregazione e ad alcune delle sue combinazioni coll'idrogeno, coi radicali organici e cogli alogeni.

« Alcune sostanze tanto in questo che nei seguenti lavori furono esaminate in soluzione: il potere rifrangente della sostanza disciolta fu dedotto colla semplice formula dei miscugli; visto lo scopo del lavoro credo che l'approssimazione che si ha sia più che sufficiente per venire a delle conclusioni positive (2).

« Le esperienze ottiche furono eseguite o con un refrattometro totale di Pulfrich (3) o con uno spettrometro di Eiss in Vienna, messo gentilmente a nostra disposizione dal prof. Battelli e che permette l'approssimazione di 10": le misure si riferiscono sempre alla riga D dello spettro solare. I pesi specifici dei liquidi e delle soluzioni furono determinati rispetto all'acqua a 4° e ridotti al vuoto. Oltre ai risultati miei, riporto anche quelli ottenuti da altri sperimentatori.

« Come rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla riga D furono adottati i valori da me appositamente calcolati per la formula n (4): per la formula n^2 i valori calcolati dal Conrady (5).

« FOSFORO. — Sul fosforo elementare solido, liquido e in soluzione nel solfuro di carbonio sono state fatte sino dal 1870 determinazioni dal Gladstone

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

(2) Nasini e Costa, *Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo nei suoi composti*, pag. 9 (Pubblicazione dell'Istituto chimico di Roma, anno 1891).

(3) Pulfrich, *Das Totalrefractometer* etc. Leipzig. W. Engelmann, 1890.

(4) F. Zecchini, *Rifrazioni atomiche degli elementi rispetto alla luce gialla del sodio*. Rendiconti della R. Acc. dei Lincei. Classe di scienze fisiche ecc. Vol. I, 2° sem. pag. 180. Anno 1892.

(5) Zeitschrift für physikalische Chemie. T. III, pag. 226, anno 1889.

e dal Dale (1) e più recentemente dal Damien (2); sul fosforo gassoso abbiamo delle esperienze del Le Roux (3). Non riporto che i dati che più ci interessano.

• Il Gladstone trovò i seguenti valori:

	μ_A	μ_D	$P \frac{\mu_D - 1}{d}$	$P \frac{\mu_D^2 - 1}{d}$
Fosforo solido	—	2.1168	—	18.68
Fosforo liquido	2.0389	2.0746	18.89	—

• Il Damien sperimentò sopra il fosforo solido e liquido per le righe $\alpha \beta \gamma$ dello spettro dell'idrogeno: calcolò i valori $\frac{\mu - 1}{d}$ (costante A della formula del Cauchy) e trovò che c'era buon accordo tra i dati relativi all'elemento solido e a quelli relativi al liquido: il Landolt (4) calcolò poi i valori $\frac{\mu^2 - 1}{(\mu^2 + 2)d}$ e trovò pure un accordo soddisfacente, ma in grado minore. Dato questo accordo mi limito a riportare i numeri che si riferiscono a una determinazione qualsiasi, p. es. a quella sul fosforo solido alla temperatura di 29.2°.

$$d_4^{29.2} = 1.8244; \mu_{\alpha} = 2.09300; \mu_{\beta} = 2.15831; \mu_{\gamma} = 2.19885$$

da cui il Damien calcolò le seguenti costanti della formula di Cauchy:

$$A = 2.02478; B = 2.67467; C = 11.464$$

per mezzo delle quali si può dedurre:

$$\mu_D = 2.11131$$

e quindi:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.60914; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 18.68; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.29348; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 9.10.$$

• Come si vede c'è un eccellente accordo tra le esperienze del Gladstone e quelle del Damien.

• Il Le Roux sperimentò sul fosforo gassoso rispetto alla luce solare che faceva passare a traverso un vetro rosso, sembrerebbe alla temperatura del rosso scuro: ecco i suoi risultati:

$$\text{indice assoluto} = 1.001364; \text{densità} = 4.335$$

(è la densità di vapore data dal Dumas).

• Non credo opportuno di dedurre il potere rifrangente atomico dell'elemento, giacchè mancano i dati necessari e non potrei fare che dei calcoli troppo arbitrari.

(1) J. H. Gladstone, *On the Refraction Equivalents of the Elements*. Transactions of the Royal Society. Vol. CLX, part. I, pag. 9, anno 1870.

(2) Journal de Physique. T. X, pag. 394, anno 1881.

(3) Annales de Chimie et de Physique, 3^e, LXI, pag. 385, anno 1861.

(4) H. Landolt, *Ueber die Molekularrefraktion flüssiger organischer Verbindungen*. Berl. Ber. t. XV, pag. 1031, anno 1882.

* Dalle esperienze del Gladstone e del Dale sopra il fosforo sciolto nel solfuro di carbonio non ho potuto ricavare la rifrazione atomica dell'elemento, giacchè manca il percentuale delle soluzioni.

* IDROGENO FOSFORATO PH_3 .— Sull'idrogeno fosforato vi è una esperienza del Dulong ⁽¹⁾ fatta rispetto alla luce bianca: la densità rispetto all'acqua a 4° e stata calcolata dal Brühl ⁽²⁾:

$$\mu^{(0^\circ-760\text{mm})} \text{ luce bianca} = 1.000789; d_4^{(0^\circ-760\text{mm})} = 0.0015200$$

da cui:

$$\frac{\mu-1}{d} = 0.5191; P \frac{\mu-1}{d} = 17.65; \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 0.3461; P \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 11.77.$$

* Si deduce:

	n	n^2
* Rifrazione atomica di P	13.75	8.63

* Sull'idrogeno fosforato liquefatto vi è una esperienza del Bleekrode ⁽³⁾ eseguita alla temperatura di 18° rispetto alla luce bianca:

$$d = 0.622; \mu = 1.323$$

$$\frac{\mu-1}{d} = 0.519; P \frac{\mu-1}{d} = 17.65; \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 0.322; P \frac{\mu^2-1}{(\mu^2+2)d} = 10.95.$$

* Quindi:

	n	n^2
* Rifrazione atomica di P	13.75	7.81

* L'accordo è eccellente tra le due determinazioni.

* TRIETILFOSFINA $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. — Il prodotto proveniva dalla fabbrica Kahlbaum: fu rettificato e bolliva alla temperatura di 128°:

$$d_4^{18.6} = 0.80006; \mu_v = 1.45799$$

$$\frac{\mu_v-1}{d} = 0.57245; P \frac{\mu_v-1}{d} = 67.55; \frac{\mu_v^2-1}{(\mu_v^2+2)d} = 0.34105; P \frac{\mu_v^2-1}{(\mu_v^2+2)d} = 40.24.$$

* Di qui:

	n	n^2
* Rifrazione atomica di P	17.24	9.47

* JODURO DI TETRAETILFOSFONIO $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PJ}$. — Fu preparato coi soliti metodi della fosfina trietilica: una determinazione di jodio dette:

J	%o	trovato	calcolato per $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J}$
		46.93	46.35

* Fu esaminata una soluzione acquosa che ne conteneva il 14.6034°/°: per l'acqua furono presi i seguenti valori che si riferiscono alle esperienze del Rühlmann:

$$\mu_v \text{ a } 20^\circ = 1.33294; d_4^{20} = 0.99826$$

⁽¹⁾ Annales de Chimie et de Physique. 2° t. XXXI, pag. 154, anno 1826.

⁽²⁾ J. V. Brühl, *Ueber die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe* etc. Zeitschrift für physikalische Chemie. T. VII, pag. 1, anno 1891.

⁽³⁾ Proceedings London Roy. Soc. t. XXXVII, pag. 339, anno 1884.

(Tabelle, Landolt-Börnstein):

$$\frac{n_D - 1}{d} = 0.33352; \frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = 0.20602.$$

• Per la soluzione ottenemmo:

$$\frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.34367; \frac{\mu_D - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.40300; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 110.42$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.21081; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.23885; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 65.44.$$

• Da cui:

	n	n^2
• Rifrazione atomica di P	18.24	10.29

• TRICLORURO DI FOSFORO PCl_3 . — Su questo composto abbiamo delle determinazioni del Gladstone e del Dale⁽¹⁾, del Haagen⁽²⁾, del Nasini e del Costa⁽³⁾.

• Il Gladstone e il Dale trovarono come equivalente di rifrazione il numero 48.3 per la riga A dello spettro solare, numero assai differente da quelli trovati dagli altri sperimentatori. Il Haagen trovò per la riga α dello spettro dell'idrogeno:

$$\frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 0.3222; P \frac{\mu_{H\alpha} - 1}{d} = 44.30.$$

• Il Nasini e il Costa esperimentarono rispetto alle righe $\alpha \beta \gamma$ dello spettro dell'idrogeno:

$$d_{H\alpha}^{15.4} = 1.59838; \mu_{H\alpha} = 1.51971; \mu_{H\beta} = 1.53302; \mu_{H\gamma} = 1.54306.$$

• Dai valori $\mu_{H\alpha}$ e $\mu_{H\beta}$ si sono calcolati le costanti A e B della formula di Cauchy:

$$A = 1.50356; B = 0.69631$$

da cui:

$$\mu_D = 1.52361$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.32759; P \frac{\mu_D - 1}{d} = 45.04; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.19131; P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 26.31.$$

• Di qui si deduce

	n	n^2
• Rifrazione atomica di P	14.89	8.32.

• PENTACLORURO DI FOSFORO PCl_5 . — Furono esaminate due soluzioni nel solfuro di carbonio. Del solfuro di carbonio furono determinate le costanti e fu trovato:

$$d_{C_2S_2}^{26} = 1.24018; \mu_D = 1.61631$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.49695; \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.28189.$$

(1) Loco citato.

(2) Pogg. Ann. T. CXXXI, pag. 117, anno 1861.

(3) Loco citato, pag. 111. Per un errore di calcolo è ivi dato un numero erroneo per

il valore $P \frac{\mu_{H\alpha}^2 - 1}{(\mu_{H\alpha}^2 + 2)d}$. Invece di 34.03 si deve porre il numero 26.14.

I. Pentacloruro di fosforo 6.5191 %

$$d_4^{26.1}=1.26323; \mu_v=1.61239$$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sol.})=0.48478; \frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sost.})=0.31032; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 64.70$$

$$\frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sol.})=0.27532; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sost.})=0.18116; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 37.77.$$

* Da cui:

Rifrazione atomica di P	n 14.45.	n^2 7.71
-------------------------	---------------	---------------

II. Pentacloruro di fosforo 6.0775 %

$$d_4^{24.4}=1.26114; \mu_v=1.61323$$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sol.})=0.48625; \frac{\mu_v^2 - 1}{d} (\text{sost.})=0.32089; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 66.91$$

$$\frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sol.})=0.27608; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sost.})=0.18610; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 38.80.$$

* Da cui:

Rifrazione atomica di P	n 16.65	n^2 8.81
-------------------------	--------------	---------------

* Le esperienze, come è facile a comprendersi, sono assai difficili e quindi non era da sperarsi, che si potessero avere dei numeri esattissimi: nondimeno i risultati ottenuti non lasciano alcun dubbio che gli stessi valori ottici del fosforo e del cloro che valgono pel triclورو valgono anche pel pentacloruro.

* OSSICLORURO DI FOSFORO POCl_3 . — Sull'ossicloruro di fosforo c'è una determinazione del Gladstone e del Dale (1) che trovarono come suo equivalente di rifrazione il numero 43.79 per la riga A dello spettro solare. Io sperimentai sopra un prodotto proveniente dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino che rettificai con tutte le cure e che bolliva a 108.5° - 109.5° . Il peso specifico lo calcolai mediante la formula del Thorpe (2)

$$V_t = 1 + 0.001064309 t + 0.00000112666 t^2 + 0.000000005299 t^3$$

essendo $d^\circ = 1.71163$.

* Feci due determinazioni:

I. $d_4^{25.1} = 1.66580; \mu_v = 1.46019$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} = 0.27626; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 42.41; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 0.16448; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 25.25$$

II. $d_4^{26.6} = 1.66305; \mu_v = 1.45921$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} = 0.27613; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 42.39; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 0.16445; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 25.24.$$

(1) Loco citato.

(2) Berl. Ber. t. VIII, pag. 327, anno 1875.

• Da cui:
 attribuendo all'ossigeno il valore così detto aldeidico:

	n	n^2
• Rifrazione atomica di P	8.92	4.97

attribuendo invece all'ossigeno il valore così detto alcoolico:

	n	n^2
• Rifrazione atomica di P	9.60	5.74

• La presenza di un atomo di ossigeno come si vede ha fatto notevolmente diminuire il potere rifrangente del fosforo che ha qui circa la metà del valore che ha allo stato libero.

• SOLFOCLORURO DI FOSFORO PSCl_3 . — Il solfocloruro di fosforo fu studiato dal Nasini e dal Costa (1) i quali trovarono:

$$d_4^{11.1} = 1.6535; \mu_{n\alpha} = 1.56319; \mu_{n\beta} = 1.57547; \mu_{n\gamma} = 1.58607.$$

Dai valori $\mu_{n\alpha}$ e $\mu_{n\beta}$ ho calcolato le costanti A e B della formula di Cauchy:

$$A = 1.54829; B = 0.64243$$

da cui

$$\mu_n = 1.56679$$

$$\frac{\mu_n - 1}{d} = 0.34278; P \frac{\mu_n - 1}{d} = 58.10; \frac{\mu_n^2 - 1}{(\mu_n^2 + 2)d} = 0.19750; P \frac{\mu_n^2 - 1}{(\mu_n^2 + 2)d} = 33.48.$$

• Pel valore del fosforo, ammettendo che lo zolfo abbia la rifrazione atomica 14 (n) e 8 (n^2) che ha nei solfuri organici, si ricaverebbe

	n	n^2
• Rifrazione atomica del fosforo	13.95	7.49

• I valori pel fosforo sono presso a poco gli stessi che nel cloruro, pur tenendo conto che la scelta dei numeri attribuiti allo zolfo è un po' arbitraria: ad ogni modo non si nota nel solfocloruro quella straordinaria diminuzione nel potere rifrangente che si osserva nell'ossicloruro.

• TRIBROMURO DI FOSFORO PBr_3 . — Sul tribromuro di fosforo abbiamo una determinazione del Gladstone e del Dale: il Gladstone in una sua Nota (2) parla di questa determinazione, ma si limita a dire che l'equivalente di rifrazione del composto è 63.4, mentre sommando l'equivalente di rifrazione del fosforo (18.3) con quello di tre atomi di bromo (50.7) si avrebbe 69. Le determinazioni del Gladstone si riferiscono alla riga A dello spettro solare.

• Il tribromuro di fosforo che adoperai per le mie esperienze proveniva

(1) Loco citato. Anche qui è sbagliato il valore $P \frac{\mu_{n\alpha}^2 - 2}{(\mu_{n\alpha}^2 + 2)d}$: invece di 42.97 va posto il numero 33.30.

(2) J. H. Gladstone, *On the specific Refractive Energy of Elements and Their Compounds*. Journ. Chem. Soc. New Series, vol. III, pag. 115, anno 1885.

dalla fabbrica Kahlbaum di Berlino: lo rettificai e bolliva alla temperatura di 173°. Il peso specifico lo calcolai colla formola data dal Pierre (1):

$$V_t = 1 + 0.00084720t + 0.00000043672t^2 + 0.000000002528t^3$$

essendo: $d_0^{\circ} = 2.9249$:

da cui:

$$d_1^{26.6} = 2.85908$$

$$\mu_v = 1.69662$$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} = 0.24365; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 66.03; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 0.13468; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 36.50.$$

* Rifrazione atomica di P $\frac{n}{20.01}$ $\frac{n^2}{9.72}$

* C'è una differenza assai notevole fra la mia determinazione e quella del Gladstone; nondimeno valgono anche per il numero da me ottenuto le considerazioni che egli fece.

* BIJODURO DI FOSFORO. PJ₂. (2) — Preparai del bijoduro di fosforo e lo esaminai in soluzione nel solfuro di carbonio: pel solfuro di carbonio detti già le costanti ottiche quando parlai del pentacloruro di fosforo. Esaminai due soluzioni:

I. Bijoduro di fosforo 7.1896 %.

$$d_4^{23.3} = 1.30690; \mu_v = 1.62736$$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.48004; \frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.26177; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 74.60$$

$$\frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.27131; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.13380; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 38.13.$$

II. Bijoduro di fosforo 6.3215 %.

$$d_4^{24} = 1.29873; \mu_v = 1.62592$$

$$\frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sol.}) = 0.48195; \frac{\mu_v - 1}{d} (\text{sost.}) = 0.25975; P \frac{\mu_v - 1}{d} = 74.03.$$

$$\frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sol.}) = 0.27254; \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} (\text{sost.}) = 0.13399; P \frac{\mu_v^2 - 1}{(\mu_v^2 + 2)d} = 38.19.$$

* Di qui si deduce prendendo la media delle rifrazioni molecolari:

* Potere rifrangente del fosforo $\frac{n}{24.12}$ $\frac{n^2}{9.92}$.

(1) Annales de Chimie et de Physique, 3^e, t. XX, pag. 5, anno 1847.

(2) Veramente la formola del bijoduro dovrebbe scriversi P₂I₄: ho determinato il suo peso molecolare per mezzo dell'innalzamento del punto di ebullizione delle soluzioni nel solfuro di carbonio ed ho ottenuto i seguenti valori che corrispondono alla formola doppia, essendo 23.7 l'innalzamento molecolare teorico:

Concentrazione	Innalzamento termometrico	Coefficiente di innalzamento	Innalzamento molecolare per P ₂ I ₄
I 5.2383	0.23	0.0437	24.90
II 3.8877	0.17	0.0437	24.90

• È notevole come il potere rifrangente del fosforo va aumentando dal cloruro passando al bromuro e al ioduro: notevole è pure che mentre per la formula n si hanno valori tanto diversi, per la formula n^2 si hanno invece dei valori crescenti sì, ma poco differenti gli uni dagli altri.

• TRIJODURO DI FOSFORO PJ_3 . — Preparai del triioduro di fosforo e lo esaminai in soluzione nel solfuro di carbonio. Non potei sperimentare sopra soluzioni molto concentrate: una soluzione al 4 % era già talmente colorata che non permetteva di vedere la riga gialla. Credo inutile riportare i risultati delle esperienze da me fatte, giacchè stante la piccola concentrazione delle soluzioni e la difficoltà sia nel determinare il percentuale e il peso specifico di esse, sia nel fare le letture allo spettrometro, non mi fu possibile di avere numeri concordanti.

• Confrontando le rifrazioni molecolari del tricloruro e del tribromuro di fosforo con quelle atomiche degli elementi, si trova che per il cloruro tanto per la formula n che per la formula n^2 c'è abbastanza accordo tra l'esperienza ed il calcolo; s'intende che quali rifrazioni atomiche degli elementi ho adottate quelle del fosforo che si ricavano dalle esperienze di Damien e quelle degli alogeni dedotte dall'esperienza diretta⁽¹⁾, non quelle ricavate dallo studio dei composti organici.

• Rifrazione molecolare di PCl_3	(n)	44.69	calcolata
• " " "	"	45.04	trovata
• " " "	(n^2)	26.44	calcolata
• " " "	"	26.31	trovata.

• Pel pentacloruro non ho fatto questo calcolo, giacchè i dati relativi a questa sostanza sono un po' più incerti.

• Pel tribromuro le cose vanno molto diversamente:

• Rifrazione molecolare di PBr_3	(n)	56.72	calcolata
• " " "	"	66.03	trovata
• " " "	(n^2)	34.68	trovata
• " " "	"	36.50	trovata.

• Mentre pel tricloruro si ha la regola della somma, essa non si verifica più affatto pel tribromuro, come già il Gladstone aveva accennato.

• I risultati più importanti di questa prima Nota mi sembra sieno i seguenti:

• 1.° Che il potere rifrangente atomico del fosforo varia assai col variare degli elementi a cui esso è unito pur restando lo stesso il tipo di combinazione: così il potere rifrangente aumenta e per quantità assai forti dal cloruro andando al ioduro: infatti mentre nel tricloruro si hanno per la rifrazione atomica dell'elemento i valori 14.89 (n), 8.32 (n^2), nel bromuro si ha invece 20.01 (n), 9.72 (n^2) e nel ioduro 24.12 (n), 9.92 (n^2); bene inteso

⁽¹⁾ Brühl, loco citato. Le esperienze pel cloro sono del Dulong e del Mascart, quelle del bromo del Mascart.

che dà con molta riserva i numeri che si riferiscono al joduro. Questo fatto trova analogia nell'altro scoperto dal Nasini e dal Costa che nei composti solfinici alogenati il massimo potere rifrangente spetta al joduro, il minimo al cloruro (1);

« 2.° che nell'idrogeno fosforato PH_3 si hanno dei valori minori assai che nei composti alogenati dello stesso tipo. Sarà opportuno notare che in modo analogo si comporta l'idrogeno solforato;

« 3.° Che nel joduro di tetraetilfosfonio si nota che il potere rifrangente molecolare è maggiore della somma di quelli della trietilfosfina e del joduro di etile: fatto questo analogo a quello osservato dal Nasini e dal Costa per i composti solfinici, tetinici e betainici;

« 4.° Che in alcuni casi il variare della forma di combinazione non influisce sensibilmente sulla rifrazione: bellissimo esempio ne sono il tri- e il pentacloruro di fosforo;

« 5.° Che l'ossicloruro di fosforo appartenente allo stesso tipo di combinazione del pentacloruro ha un potere rifrangente assai piccolo, cosicchè per il fosforo si ricava un valore che è circa la metà di quello che ha nei cloruri e una frazione più piccola ancora di quello che ha allo stato libero: ciò vale tanto per la formula n che per la formula n^2 ;

« 6.° che la formula n in questi come in molti altri casi è una formula più costitutiva della formula n^2 .

Chimica Fisica. — *Sul potere rifrangente del fosforo.*
II. *Potere rifrangente degli acidi del fosforo e dei loro sali sodici.* Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata a nome del Corrispondente NASINI.

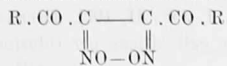
Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Sopra un nuovo passaggio dalla canfora all'acido canforico.* Nota del dott. ANGELO ANGELI, presentata a nome del Corrispondente CIAMICIAN.

« Per dare ai miei studi sui perossidi delle diossime e sulle loro interessanti trasformazioni (3) un più largo sviluppo, ho dovuto preparare molte sostanze di questo genere, sia facendo reagire l'acido nitroso sopra alcuni com-

(1) Nasini e Costa, loco citato.

(2) In una prossima comunicazione dimostrerò che anche dai perossidi del tipo



seguendo il metodo di riduzione da me ultimamente proposto, si può passare alle corrispondenti diossime.