ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

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 [1].

« In questa seconda Nota sul potere rifrangente del fosforo esamino i principali acidi del fosforo ed i loro sali. Per la parte esperimentale e per il calcolo dei risultati rimando alla prima Nota [2].

« I diversi sali ed acidi o furono preparati da me direttamente o, se provenivano dal commercio, da me accuratamente depurati: le analisi furono eseguite coi soliti metodi che non credo necessario descrivere.

« FOSFATO SODICO MONOBASICO $Na H_2 PO_4$. — Furono esaminate due soluzioni acquose.

« Analisi:

	trovato	calcolato per $Na H_2 PO_4$
P %	25.76	25.83

I % sale 12.4027; $\mu_D = 1.34785$; $d_4^{26.5} = 1.09148$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{(sol.)} = 0.31869;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\text{(sost.)} = 0.21399;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 25.68$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\text{(sol.)} = 0.19604;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\text{(sost.)} = 0.12554;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 15.06$$

II % sale 12.4099; $\mu_D = 1.34913$; $d_4^{20.6} = 1.09372$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{(sol.)} = 0.31921;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\text{(sost.)} = 0.21821;\ P\frac{\mu_G - 1}{d} = 26.19$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\text{(sol.)} = 0.19629;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\text{(sost.)} = 0.12764;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 15.32.$$

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 25.93$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 15.19$.

« FOSFATO SODICO BIBASICO $Na_2 HPO_4 + 12 H_2O$. — Furono esaminate due soluzioni acquose.

	trovato	calcolato per $Na HPO_4 + 12 H_2O$
P %	8.41	8.65

I % sale anidro 3.8349; $\mu_D = 1.33984$; $d_4^{28} = 1.03425$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\text{(sol.)} = 0.32859;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\text{(sost.)} = 0.20496;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 29.10$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\text{(sol.)} = 0.20258;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\text{(sost.)} = 0.11631;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 16.51$$

[1] Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Padova.

[2] F. Zecchini, *Potere rifrangente del fosforo libero e delle sue combinazioni cogli elementi o gruppi monovalenti.* Rendiconti, vol. I, 2° sem., 1892, p. 433.

II °/₀ sale anidro 6.1262 ; $\mu_D = 1.34407$; $d_4^{24.5} = 1.05654$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32566$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.20521$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 29.14$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.20054$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.11654$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 16.55$.

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 29.12$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 16.53$.

« Le rifrazioni molecolari si riferiscono sempre al sale anidro ancor quando si è fatta la soluzione di un sale idrato.

« Fosfato sodico tribasico $Na_3PO_4 + 12H_2O$. — Furono esaminate tre soluzioni acquose.

« Analisi :

	trovato	calcolato per $NaPO_4 + 12H_2O$
P °/₀	8.30	8.16

I °/° sale anidro 4.9507 ; $\mu_D = 1.34424$; $d_4^{24.4} = 1.05307$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32689$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.19965$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32.74$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.20103$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.10524$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 17.26$.

II °/₀ sale anidro 5.8199 ; $\mu_D = 1.34597$; $d_4^{23.9} = 1.06342$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32534$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.19296$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 31.65$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.20023$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.10653$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 17.47$.

III °/₀ sale anidro 6.6903 ; $\mu_D = 1.34981$; $d_4^{23.8} = 1.07855$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32433$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.19610$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32.16$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.19941$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.10717$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 17.58$.

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 32.05$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 17.44$.

« Metafosfato sodico $NaPO_3$. — Fu studiata una soluzione acquosa del sale vetroso, ossia nell'esametafosfato sodico.

« Analisi :

	trovato	calcolato per $NaPO_3$
P °/₀	30.10	30.39

°/₀ sale 5.7040 ; $\mu_D = 1.33852$; $d_4^{29.2} = 1.03970$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32559$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.19456$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 19.84$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.20081$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.11466$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 11.70$.

« Pirofosfato sodico $Na_4 P_2 O_7 + 10 H_2 O$. — Furono esaminate diverse soluzioni acquose, ma tutte pur troppo non molto concentrate: riferisco solo i dati relativi alle due più concentrate.

« Analisi:

	trovato	calcolato per $Na_4P_2O_7 + 10H_2O$
H_2O %	40.47	40.36
P %	13.79	13.90

I % sale anidro 4.609; $\mu_D = 1.34226$; $d_4^{22} = 1.04324$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32807$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0{,}21520$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 57.24$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.20213$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.12172$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 32.36$.

II % sale anidro 5.3245; $\mu_D = 1.34166$; $d_4^{23.1} = 1.04457$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.32708$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.21260$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 56.55$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.20155$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.12226$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 32.52$.

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 56.89$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 32.43$.

« Fosfito sodico $Na_2 HPO_3 + H_2O$. — Furono esaminate due soluzioni acquose.

« Analisi:

	trovato	calcolato per $Na_2HPO_3 + H_2O$
P %	21.78	21.83

I % sale anidro 13.9754; $\mu_D = 1.36195$; $d_4^{21.6} = 1.14582$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.31589$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.20735$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 26.13$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.19355$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.11678$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14.71$.

II % sale anidro 14.3255; $\mu_D = 1.36145$; $d_4^{27.8} = 1.14689$.

$\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sol.) $= 0.31515$; $\frac{\mu_D - 1}{d}$ (sost.) $= 0.20530$; $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 25.87$

$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sol.) $= 0.19313$; $\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}$ (sost.) $= 0.11595$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14.61$.

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 26.00$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14.66$.

« Ipofosfito sodico $Na H_2 PO_2 + H_2O$. — Il sale da me adoperato era un po' sfiorito. Per 100 parti del sale cristallizzato ce n' erano 92.3 di sale anidro.

I °/₀ sale anidro 16.0738 ; $\mu_D = 1.35466$; $d_4^{24.6} = 1.10236$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sol.}) = 0.32173\,;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sost.}) = 0.26015\,;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 22.89$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sol.}) = 0.19753\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sost.}) = 0.15321\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13.48.$$

II °/₀ sale anidro 17.30 ; $\mu_D = 1.35466$; $d_4^{21.3} = 1.10129$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sol.}) = 0.32203\,;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sost.}) = 0.26711\,;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 23.51$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sol.}) = 0.19772\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sost.}) = 0.15803\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13.91.$$

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 23.20$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13.19$.

« Il Gladstone (1) esaminò alcuni ipofosfiti, quello di potassio, di sodio, di calcio, di manganese. Egli dedusse dall'ipofosfito potassico il valore 19.2 (formula n riga A dello spettro solare) per il radicale H_2PO_2; come valore medio, cioè dedotto da tutti i sali, il valore 18.4.

« Ossido fosforoso P_4O_6. — Thorpe e Tutton (2) prepararono questo composto liquido e ne determinarono l'indice di rifrazione rispetto alle righe del litio, del sodio e del tallio e delle tre dell'idrogeno: i valori che si riferiscono alla riga D sono i seguenti:

$$\mu_D = 1.5405\,;\ d^{27.4} = 1.9300.$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0.28005\,;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 61.60\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0.16269\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 35.79.$$

« Di qui si dedurrebbe per potere rifrangente atomico del fosforo ammettendo tutto l'ossigeno come ossigeno aldeidico: 10.40 (formula n), 5.52 (formula n^2); ammettendo tutto l'ossigeno come ossigeno alcoolico 11.40 (formula n) e 4.16 (formula n^2).

« Il Thorpe e il Tutton determinarono anche la dispersione dell'ossido fosforoso e trovarono che essa è assai piccola in confronto di quella del fosforo.

« Acido fosforico H_3PO_4. — Sull'acido fosforico sono state fatte determinazioni dal Gladstone (3) il quale esaminò una soluzione al 29.046 °/₀ ed ottenne i seguenti valori alla temperatura di 7, 5°:

$$\mu = 1.3584\,;\ \mu_D = 1.3630\,;\ \mu_H = 1.3746\,;\ d = 1.180$$

da cui

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sol.}) = 0.30762\,;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sost.}) = 0.24437\,;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 23.95$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sol.}) = 0.18843\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sost.}) = 0.14545\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 14.25.$$

(1) Trans. of the Royal Society. Vol. CLX, Part. I, pag. 9, 1870.

(2) Journ. Chem. Soc. Vol. LVII. *Transactions* pag. 545. Anno 1890.

(3) Journ. Chem. Soc. Vol. VIII, pag. 101. Anno 1870.

« Acido metafosforico HPO_3. — L'acido metafosforico in soluzione acquosa è stato esaminato dal Gladstone il quale dà i seguenti valori:

% acido	$P\frac{\mu_D - 1}{d}$
28.91	18.00
35.01	18.25
38.83	19.00.

« I primi due valori differiscono entro i limiti degli errori di osservazione, malgrado la forte differenza di concentrazione: l'altro valore invece presenta una differenza maggiore, sebbene piccola sia la differenza di concentrazione. Prendendo la media dei due primi valori si avrebbe $P\frac{\mu_D - 1}{d} = 18.12$. Non essendoci in questa Memoria i dati immediati della esperienza non ho potuto fare i calcoli per la formola n^2: li ho potuti fare invece per un'altra determinazione che si riferisce alla soluzione al 35.01 % (1):

$$\mu_D = 1.3764\,;\ d^{20.5} = 1.270.$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sol.}) = 0.18085\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sost.}) = 0.13423\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 10.74.$$

« Acido fosforoso H_3PO_3. — Furono esaminate due soluzioni di acido fosforoso cristallizzato:

I % H_3PO_3 30.6629; $\mu_D = 1.36436$; $d_5^{26.9} = 1.16089$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sol.}) = 0.31386\,;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sost.}) = 0.26941\,;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 22.09$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sol.}) = 0.19218\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sost.}) = 0.16088\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13.19.$$

II % H_3PO_3 73.6916; $\mu_D = 1.41815$; $d_4^{25.6} = 1.46648$.

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sol.}) = 0.28514\,;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\,(\text{sost.}) = 0.26787\,;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 21.29$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sol.}) = 0.17190\,;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\,(\text{sost.}) = 0.15972\,;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13.10.$$

« Valori medi $P\frac{\mu_D - 2}{d} = 22.02$; $P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 13.15$.

« Acido pirofosforico $H_4P_2O_7$. — Fu ottenuto trattando con H_2S il pirofosfato di piombo sospeso nell'acqua; mi assicurai che nella soluzione non fosse contenuto acido fosforico: non potei avere che una soluzione assai

(1) Journ. Chem. Soc. Vol. VIII, pag. 101, 1870. — Ibidem. Vol. LIX, pag. 589, 1891.

diluita; è per questa ragione che sui pirofosfati e sull'acido pirofosforico mi propongo di fare altre esperienze:

$$\%\ H_3P_2O_7\ 2.4541\ ;\ \mu_D = 1.33497\ ;\ d_4^{29} = 1.00971.$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{sol.}) = 0.33175\ ;\ \frac{\mu_D - 1}{d}\ (\text{sost.}) = 0.26172\ ;\ P\frac{\mu_D - 1}{d} = 46.59$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\ (\text{sol.}) = 0.20481\ ;\ \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d}\ (\text{sost.}) = 0.15688\ ;\ P\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 27.92.$$

« Non credo che abbia molto valore la deduzione della rifrazione atomica del fosforo da quella dei sali, in considerazione di ciò che vi è di arbitrario nella scelta delle rifrazioni atomiche dei metalli; volendo fare questo calcolo per l'ossido fosforoso e per gli acidi, prendendo come rifrazioni atomiche dell'idrogeno e dello ossigeno quelle che si ricavano direttamente dall'esperienza, cioè per l'idrogeno i valori 1.57 (n) e 1.05 (n^2) e per l'ossigeno i valori 3.79 (n) e 2.41 (n^2) si avrebbe:

		Rifrazione atomica di P	
		Formula n	Formula n^2
Da	P_4O_6	9.71	5.33
»	H_3PO_3	5.94	2.77
»	H_3PO_4	4.08	1.46
»	H_3PO_3	5.18	2.46

« Dall'ossido fosforoso si ricavano i valori più elevati, presso a poco quelli che si ricavano dall'ossicloruro; dagli altri composti valori più piccoli e non troppo concordanti fra loro: tutti sono assai minori di quelli che ha il fosforo libero 18.68 (n) e 9.10 (n^2) e nelle sue combinazioni cogli alogeni o coi gruppi monovalenti, dove il suo potere rifrangente giunge sino a 20 (formula n) e 10 (formula n^2), le variazioni sin qui constatate nella rifrazione atomica del fosforo può quindi dirsi che oscillino in numeri rotondi tra 4 e 20 (formula n) e tra 2 e 10 (formula n^2).

« Riferendomi ai sali che possono intendersi derivati dall'anidride fosforica e che scriverò dualisticamente, ho creduto opportuno di ricavare i valori relativi a Na_2O e P_2O_5 indipendentemente da qualsiasi considerazione sulle rifrazioni atomiche degli elementi:

		Rifrazioni molecoleri	
		Formula n	Formula n^2
Fosfato sodico monobasico	$Na_2O.2H_2O.P_2O_5$	51.86	30.38
Fosfato sodico tribasico	$2Na_2O.H_2O.P_2O_5$	58.24	33.06
Fosfato sodico tribasico	$3Na_2O.P_2O_5$	64.10	34.88
Metafosfato sodico	$Na_2O.P_2O_5$	39.68	23.40.

« Dalla rifrazione molecolare di $3Na_2O.P_2O_5$ togliendo quella di $Na_2O.P_2O_5$ si ha 24.42 (n) 11.48 (n^2) che corrispondono al valore di $2Na_2O$; quindi rifrazione molecolare di Na_2O = 12.24 (n) e 5.74 (n^2).

« Dalla rifrazione molecolare di $Na_2O, 2H_2O . P_2O_5$ togliendo quella di $Na_2O . P_2O_5$ si hanno per H_2O i valori 6.09 (formula n) e 3.49 (formula n^2), mentre esperimentalmente si ha per l'acqua 6.00 (n) e 3.71 (n^2); si ricavano così i seguenti numeri:

	Rifrazioni molecolari dedotte dai sali	
	Formula n	Formula n^2
Na_2O	12.24	5.74
H_2O	6.09	3.49
P_2O_5	27.07	17.66.

« Questi valori servono per rappresentare le rifrazioni molecolari dei tre fosfati e del metafosfato: per il pirofosfato invece l'accordo non è troppo soddisfacente:

	Rifrazione molecolare trovata		Rifrazione molecolare calcolata	
	n	n^2	n	n^2
$2Na_2O . P_2O_5$	56.89	32.43	51.55	29.14

od anche, ammettendo che Na_2O abbia nel pirofosfato lo stesso valore che negli altri fosfati, per P_2O_5 si ricaverebbero i numeri 32.41 (n) e 20.95 (n^2), assai più elevati di quelli precedentemente dedotti.

« Dal fosfito sodico $2Na_2O.H_2O.P_2O_3$ si ricavano par P_2O_3 i valori 21.43 (formula n) e 14. 25 (formula n^2), numeri assai inferiori a quelli che Thorpe e Tutton ottennero per l'ossido fosforoso.

« Dall'ipofosfito sodico $Na_2O . 2H_2O . P_2O$ si ricavano per P_2O i valori 21.98 (n) e 13.66 (n^2).

« Dalle rifrazioni molecolari degli acidi togliendo la rifrazione molecolare dell'acqua si hanno i seguenti valori:

			Rifrazioni molecolari	
			n	n^2
Acido ortofosforico	$3H_2O.P_2O_5$	P_2O_5	29.90	17.37
» metafosforico	$H_2O . P_2O_5$	P_2O_5	30.24	17.77
» pirofosforico	$2H_2O.P_2O_5$	P_2O_5	34.59	19.50
» fosforoso	$3H_2O.P_2O_3$	P_2O_3	26.04	15.17.

« Il valore dell'anidride fosforica per la formula n è assai differente da quello dedotto dai sali: invece per la formula n^2 si hanno presso a poco gli stessi valori: dall'acido pirofosforico si ottengono numeri più elevati, precisamente come avveniva per il pirofosfato. Anche per P_2O_3 si hanno valori più elevati che quelli dedotti dai fosfiti, ma nondimeno sempre assai minori di quelli ottenuti per l'ossido fosforoso da Thorpe e Tutton.

« Sembrerebbe confrontando i valori dell'anidride fosforica e quelli della

anidride fosforosa dedotti o dai sali o dagli acidi che il fosforo avesse una rifrazione atomica maggiore in quest'ultima, come lo zolfo ha un potere rifrangente maggiore nell'anidride solforosa che in quella solforica: come anche sembra che i valori dell'anidride fosforica che soddisfano per i fosfati e i metafosfati non valgano per il pirofosfato e l'acido pirofosforico: ma su tale questione mi propongo di ritornare. In altra Nota di prossima pubblicazione studierò altri composti del fosforo e gli eteri dei suoi acidi ».

Chimica. — *Ricerche sopra le sostanze che contengono il gruppo $C_2N_2O_2$.* Nota di ANGELO ANGELI, presentata dal Corrispondente G. CIAMICIAN.

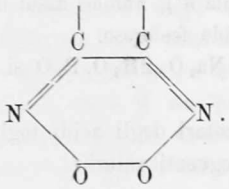
« È noto che per azione degli agenti ossidanti, si può passare facilmente, dalle diossime della forma generale

$$R.C(NOH).C(NOH).R_1,$$

qualunque sia la loro configurazione, ai corrispondenti perossidi:

$$\begin{array}{c} R.C\text{———}C.R_1 \\ \| \qquad\quad \| \\ NO\text{———}ON \end{array}$$

che appariscono quali derivati di un nucleo speciale costituito da sei atomi:



« Recentemente ho dimostrato [1] che i perossidi delle diossime si possono anche ottenere per azione dell'acido nitroso sopra i composti non saturi della serie aromatica

$$R.CH = CH.CH_3.$$

« Un altro metodo di preparazione consiste nell'ossidare alcuni derivati ossimici:

$$R.CH.NOH$$

e la reazione si può esprimere con lo schema

$$\begin{array}{c} R.CH.NOH \\ \\ R.CH.NOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R.C{=}N{-}O \\ | \qquad\quad | \\ R.C{=}N{-}O. \end{array}$$

[1] Rendiconti, 1892, Vol. I, 2° sem., 25.