

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCC.
1903

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XII.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1903

Chimica. — *Le proprietà colloidali del fluoruro di calcio.*
Nota I del Socio E. PATERNÒ e di E. MAZZUCHELLI (1).

Da lungo tempo sono note agli analitici le difficoltà che presenta la lavatura del CaF_2 ottenuto per via umida, il quale quasi sempre, coll'eliminarsi dei sali solubili in presenza dei quali si è formato, dà sospensioni opalescenti che depongono solo dopo lunghissimo riposo, e che attraversano i migliori filtri o almeno ne ostruiscono completamente i pori. Fenomeni analoghi sono mostrati da altri precipitati che possono in certi casi passare allo stato di soluzioni colloidali; p. es.: idrato di cromo, idrato stannico, idrato ferrico ecc. È quindi ovvia la induzione che anche il CaF_2 , sia capace di assumere lo stato colloide; e noi ci siamo posti il problema di ottenerlo in questo stato.

I metodi generali per ottenere soluzioni colloidali di una data sostanza si possono riassumere nei seguenti:

1. Preparare la sostanza in una soluzione in cui non siano presenti elettroliti, o solo elettroliti debolissimi (e ciò per evitare l'azione precipitante di questi).

2. Preparare la sostanza in presenza di elettroliti, ma eliminare questi per lavatura; quando la eliminazione è completa, la sostanza spesso assume bruscamente lo stato colloide, cioè si diffonde pel liquido allo stato di sospensione omogenea.

3. Trattare la sostanza precipitata con un reagente capace di scioglierla, ma in quantità insufficiente ad operare la dissoluzione completa; se il trattamento si è operato sopra un filtro, accade spesso che lavando successivamente con acqua, tutto il resto della sostanza passa con essa allo stato di soluzione colloide.

4. (Che è una modificazione dei precedenti). Precipitare in opportune condizioni la sostanza, e riprenderla poi, a freddo o all'ebollizione, con acqua pura, in cui si scioglie.

5. Dializzare una soluzione di elettroliti da cui per ragioni diverse la sostanza non precipiti; questo caso si potrebbe dividere in altri due: quello in cui la sostanza colloide non esiste come tale nella soluzione primitiva, ma si forma via via per dissociazione successiva (e questo è forse il caso più generale) e l'altro in cui il colloide preesiste come tale nella soluzione (tipico il caso degli albuminoidi nei liquidi organici).

Per quanto riguarda il primo caso, si è fatto esperienze mescolando soluzione di HF e acqua di calce in proporzioni equivalenti: si forma per

(1) Presentata nella seduta dell'8 novembre. Una nota preliminare sull'argomento fu stampata nel n. 2 dei Rendiconti della Società chimica di Roma, 18 gennaio 1903.

tal modo solo CaFl_2 e acqua; ma il CaFl_2 si depone rapidamente, e neppure facendo bollire il liquido si può ottenerlo allo stato di sospensione omogenea.

Quanto al secondo e terzo caso, è appunto ad essi che si riferiscono le osservazioni che han dato occasione al presente lavoro; così il Rose nel suo classico trattato di analisi fa notare che è difficilissimo lavare il CaFl_2 , precipitato, per decantazione, e impossibile lavarlo sul filtro; ed è per questo che Rose consiglia di precipitarlo insieme a CaCO_3 , e di separare poi quest'ultimo calcinando il miscuglio e riprendendo il residuo con acido acetico. Il Rose inoltre pose in chiaro la necessità di calcinare il CaFl_2 , perchè, se ci si contenta di essiccare a bassa temperatura, quando, dopo trattato con acido acetico, si elimina per lavaggio l'acetato, il CaFl_2 attraversa il filtro come sospensione opalescente. Questi fenomeni vanno interpretati come una tendenza del CaFl_2 ad assumere lo stato colloidale, ma mentre è anche troppo facile ottenere sospensioni di CaFl_2 , queste sospensioni d'altra parte si ridepongono sempre, con estrema difficoltà sì, ma continuamente, in modo che non si può mai avere un liquido di aspetto omogeneo dall'alto al basso; sembra quindi che non si possa a questo modo ottenere vere soluzioni colloidali di CaFl_2 .

Se peraltro si mescola la soluzione di un fluoruro con quella di un sale calcico, certe volte non si ha precipitato, ma solo una opalescenza più o meno forte, e in questo stato il liquido si mantiene anche per un tempo assai lungo. Il fatto era già stato accennato in termini generali dal Rose, ma nessuno, a quanto pare, ne aveva fatto oggetto di studi speciali. Per lo più si trova riportato nei trattati che in certe condizioni il CaFl_2 si depone così trasparente che difficilmente può vedersi e dà l'illusione di essere ancora sciolto, e forse con questa asserzione tradizionale ci si rendeva conto dei casi in cui non si può conoscere precipitazione mescolando un fluoruro con la soluzione di un sale di calcio; ma per conto nostro noi dobbiamo dire che queste condizioni anche se esistono devono essere abbastanza rare, perchè in tutto il corso delle nostre esperienze non ci è mai capitato il caso di un precipitato trasparente o quasi. Abbiamo invece sin da principio potuto agevolmente verificare dei casi in cui il CaFl_2 non precipita affatto, e il liquido in cui esso si forma diviene semplicemente un po' opalescente, e sono appunto stati questi casi che ci hanno messo sulla via per ottenere il CaFl_2 colloidale. Se si prepara il CaFl_2 per doppia decomposizione, mescolando un sale di calcio, p. es. cloruro, con un fluoruro alcalino, allora può osservarsi che versando il CaCl_2 in un eccesso di fluoruro si ha subito intorbidamento, cui segue ben presto la precipitazione, ma se viceversa si fa predominare il CaCl_2 , il liquido, dapprima intorbidatosi, per agitazione e rimescolamento completo si schiarisce quasi del tutto, mostrando solo una leggera opalescenza, senza la più piccola traccia di precipitato. Molte volte questa apparenza è solo fugace: specialmente in soluzioni concentrate l'intorbidamento ricompare ben presto, e cresce al punto da aversi il noto precipitato gelatinoso, ma col diluirsi delle solu-

zioni il fenomeno ritarda sempre più, e si arriva infine a un punto in cui la opalescenza si mantiene tal quale, o con lievissimo aumento, anche per settimane e mesi. Il fenomeno avviene in condizioni tali che non si può in nessun modo interpretare la opalescenza come dovuta a tracce di CaFl_2 formatosi che stenti a raccogliersi in fiocchi e precipitare a causa della grande diluizione, poichè le soluzioni che presentano queste apparenze in modo più caratteristico possono fornire quasi tre grammi di CaFl_2 per litro. Esse sono relativamente molto resistenti anche all'azione del calore: un breve riscaldamento non ha effetto, e se si tratta di quantità un po' rilevanti di liquido occorre far bollire molte ore di seguito per vedere raccogliersi allo stato di precipitato tutto il CaFl_2 contenutovi; ma quando questo ha finalmente avuto luogo, il liquido, se agitato, mostra una opacità lattiginosa così intensa da risultare evidente che nelle soluzioni opaline, così diverse all'aspetto, il fluoruro non poteva trovarsi allo stato di semplice sospensione meccanica. Soluzioni di questo genere possono aversi trattando il cloruro o nitrato di calcio con circa la metà della quantità equivalente di fluoruro alcalino in una diluizione tale che un grammo atomo di fluoro si trovi sciolto in una quindicina di litri del liquido definitivo. Se allora si sottopone questo liquido, da cui il CaFl_2 non precipita, alla dialisi, si trova che in capo a un certo tempo tutti i sali solubili sono eliminati interamente dal liquido interno, ma vi è rimasta la massima parte del fluoruro di calcio, che può aversi così allo stato colloidale. Queste soluzioni contengono dall'1.5 al 2.5 per mille di CaFl_2 , e possiedono sempre una leggera opalescenza la quale potrebbe far dubitare che si trattasse di una semplice sospensione, e non di una vera soluzione colloide, poichè queste in generale appaiono affatto limpide per trasparenza e solo un po' torbide per riflessione, ma la vera natura ne è posta fuor di dubbio dal fatto che si può concentrarla notevolmente senza che muti molto l'aspetto. Questa concentrazione non può farsi, come ciò ha luogo per molti altri colloidi, per evaporazione a fiamma diretta o a bagnomaria, perchè dopo un certo tempo tutto il CaFl_2 si depone, probabilmente a causa di tracce di elettroliti sempre presenti, e ad evitar ciò non basta neppure eliminare l'azione nociva del calore, concentrando per evaporazione nel vuoto, perchè le soluzioni di fluoruro di calcio colloide presentano la singolarità che il sale contenuto negli strati vicini alla superficie tende a passare allo stato insolubile in forma di scagliette bianche, e il processo si accelera molto se si rinnova continuamente essa superficie, facendo gorgogliare aria pel liquido o sbattendolo in una bevuta riempita solo in parte. Confrontisi a questo proposito una recentissima memoria di Ramsden (1). È appunto per questa ragione che nella dialisi non si ottiene allo stato di soluzione colloide pura altro che una parte, variabile da volta a volta, del CaFl_2 primitivamente presente: appunto perchè sempre per evaporazione spontanea si insolubilizza il

(1) Proc. Roy. Soc. London, 72, 156.

CaFl_2 delle parti superficiali del liquido. Quindi per poterne concentrare la soluzione bisogna condurre la evaporazione in modo che la sua superficie libera sia ridotta al minimo, e non sia soggetta a rinnovarsi, onde diminuire più che si può la quantità di CaFl_2 che viene insolubilizzata, e questo si ottiene facendo evaporare su H_2SO_4 a pressione ridotta, in un bicchiere alto e stretto, senza agitare: allora si insolubilizza solo il colloide contenuto nelle parti del liquido più prossime alle pareti, e la soluzione può aumentare notevolmente di concentrazione, sebbene, per le ragioni sopra esposte, non in corrispondenza alla diminuzione del volume. Per tal modo se ne può spingere il contenuto in CaFl_2 sin verso il 2 per cento. La soluzione così ottenuta non si mantiene indefinitamente, ma dopo un certo tempo finisce col sedimentare, quelle diluite dopo dei mesi e quelle più concentrate in capo ad alcuni giorni; e anche ciò deve attribuirsi a tracce di elettroliti presenti, poichè si osserva che le soluzioni si mantengono tanto più a lungo, quanto più completa è stata la dialisi. Come tutte le soluzioni tipicamente colloidi, essa è precipitata da molti elettroliti, alla cui azione è tanto più sensibile quanto più è concentrata. Così essa viene precipitata rapidamente dagli acidi, e in proporzione della loro energia chimica: dell'acido cloridrico, nitrico, solforico è sufficiente una piccola quantità, è necessario invece un forte eccesso di acido acetico concentrato o di acido bórico, mentre l'acido ossalico occupa una posizione intermedia. Viene pure precipitata rapidamente dagli alcali caustici e carbonati, e più lentamente ma pure completamente dall'ammoniaca. Anche i sali neutri hanno un'azione precipitante che è fortissima pei sali dei metalli pesanti, piombo (soprattutto) zinco, rame, un po' minore, ma sempre forte pei sali ammoniacali (cloruro, nitrato, ossalato), minore ancora pei sali alcalini (cloruri, nitrati, clorati in grado circa uguale, maggiormente i fluoruri e in grado sempre crescente i fosfati neutri, i solfati, i ferrocianuri) e assai lenta pei sali dei metalli alcalino-terrosi (calcio, bario, stronzio, magnesio in forma di cloruri o nitrati o solfati) mentre quei sali che come il cloruro di cadmio, il cloruro mercurico, il cianuro di mercurio sono poco o niente elettroliti precipitano solo con estrema lentezza. Corrispondentemente la soluzione colloide di CaFl_2 è assai poco sensibile all'azione dei non elettroliti: con alcool metilico, con acetone il suo grado di intorbidamento cresce appena, senza dar luogo ad alcun precipitato neppure dopo un certo tempo, sebbene in queste soluzioni i soliti agenti precipitanti mantengano tutta la loro efficacia, e lo stesso deve dirsi di una soluzione satura di fenolo o di una soluzione di tannino, sebbene questa contenga un colloide (fatto questo che conferma una volta di più la differenza che esiste fra colloidi inorganici ed organici). Particolare menzione merita il comportamento dei sali alcalini ad acido organico: in generale hanno una ben netta ed energica azione precipitante, assai più che i sali di forti acidi inorganici; così li acetati, benzoati, succinati, ma invece i tartrati e citrati non producono da principio che un

debole intorbidamento e ne è necessario un forte eccesso per produrre precipitazione immediata. I sali d'alluminio in piccola quantità producono già intorbidamento e precipitazione, ma se se ne aggiunge un eccesso l'intorbidamento primitivo sparisce e il fluoruro di calcio viene disciolto dall'eccesso del sale aggiunto; ciò si è osservato coll'allume, cloruro e solfato di alluminio; invece i sali di cromo si comportano normalmente: precipitano anche se aggiunti in piccola quantità e un eccesso non ha alcuna azione ulteriore. Tutte queste reazioni naturalmente sono agevolate dal calore e più pronte in soluzione concentrata che in diluita, ma in generale si può osservare che la soluzione di fluoruro di calcio non mostra quella instabilità che hanno certi altri colloidi (p. es. l'allumina) ed è necessaria una quantità relativamente grande dei vari precipitanti per produrre un intorbidamento immediato con successiva precipitazione in fiocchi (per le soluzioni intorno all'uno per cento occorre da $\frac{1}{3}$ a due volumi di soluzione normale dei vari reagenti). Dopo i sali aloidi dell'argento il CaFl_2 è il primo sale nettamente definito che si riesce ad ottenere allo stato colloidale: il più dei colloidi come l'allumina, l'ossido ferreo, la silice, i metalli nobili, sono sostanze che hanno un debole o nullo carattere chimico, mentre qui abbiamo allo stato colloide il sale di un metallo fortemente elettropositivo e dai caratteri ben definiti come il calcio, ed è interessante notare come questi caratteri non si rivelino per nulla nella soluzione colloide: coll'acido ossalico e colli ossalati precipita come con un qualunque acido o sale alcalino e solo col tempo e coll'ebollizione il fluoruro di calcio precipitato reagisce dando l'ossalato dal caratteristico aspetto. Anche se si fa agire sul CaFl_2 colloide l'ossalato potassico molto diluito, in modo da non dare nessun precipitato immediato, il colloide reagisce con esso solo lentamente come se si trattasse di un ordinario precipitato, e si può riconoscere al graduale intorbidarsi con precipitazione finale il lento formarsi di ossalato calcico. Questo modo di comportarsi è assai interessante perchè ci mostra la differenza netta che passa tra lo stato di soluzione ordinaria e la soluzione colloide, onde al vecchio assioma: *Corpora non agunt nisi soluta*, bisognerà mettere una certa restrizione... escludendo dalla categoria le soluzioni colloidali! Ma se ciò prova lo stato di non soluzione del CaFl_2 , altre delle sopracitate esperienze di precipitazione dimostrano che il suo stato non è una semplice e grossolana sospensione meccanica di particelle tenui. Si sa (H. Rose) che il fluoruro di calcio è un po' solubile negli acidi e nei sali ammoniacali; ebbene, sono appunto essi che anche nelle soluzioni più diluite invece di far sparire, sciogliendola, quella leggera opalescenza che non manca mai, la fanno aumentare al punto di aversi un precipitato fioccoso. Un eccesso, naturalmente, finisce collo sciogliere il precipitato, ma si tratta qua di una azione secondaria.

Il colloide CaFl_2 è anche assai interessante perchè è uno dei pochissimi che si formano direttamente in soluzione neutra per la mescolanza di due

elettroliti, il che fra altro darà il modo di preparare colloidi misti, se si scelgono i sali in modo che dalla loro reazione si formi un altro sale insolubile, il quale certe volte potrà essere mantenuto in soluzione dal colloide CaFl_2 formatosi contemporaneamente. È un campo questo su cui ci riserviamo ulteriori studi, ma fin da ora vogliamo accennare al comportamento dei sali aloidi dell'Ag. Se si mescola un fluoruro alcalino, contenente una certa quantità di fluoruro argenteo, con un eccesso di cloruro calcico, si ha precipitazione di AgCl qualora il sale di argento si trovi in una certa quantità, ma l' AgCl si presenta come polvere finissima, che non si agglomera affatto per agitazione, che si depono molto lentamente, e ha tendenza ad attraversare i filtri: abbiamo qua gli albori, per così dire, dello stato colloidale. Diminuendo la quantità relativa di AgFl , la precipitazione diviene sempre più difficile, e si arriva infine a soluzioni, abbastanza fortemente opaline, da cui l' AgCl non precipita più; lo si può invece far deporre istantaneamente, colla nota apparenza caseosa, mediante uno dei tanti reattivi che producono la precipitazione del CaFl_2 , al quale evidentemente è dovuto lo stato colloidale assunto per simpatia dall'Ag. Analoghi fenomeni si hanno con AgJ . Il fatto acquista un certo interesse dopo che Lottemoser ha tentato invano di avere in soluzione colloide il solo AgCl (1). Teniamo a citare questa memoria perchè alcune delle osservazioni in essa contenute trovano un notevole riscontro nella nostra nota. Così anch'egli ha ottenuto AgJ colloide mescolando in soluzione diluita AgNO_3 con un eccesso di KJ ; inoltre nella serie AgCl , AgBr , AgJ , egli ha potuto ottenere colloide AgJ , che è il più insolubile, e non AgCl , che ha una sia pur debole solubilità, appunto come nella serie omologa dei fluoruri di calcio, stronzio, bario, ha proprietà colloidali quello di Ca, e non ne hanno quelli, un po' più solubili, di Sr e Ba.

Le stesse proprietà, e in particolare la stessa precipitabilità coi reattivi, sono mostrate da quei miscugli di sale calcico e di fluoruro alcalino da cui può ottenersi il colloide in questione. Così essi precipitano subito coi sali di piombo, zinco, rame, cogli acidi, coll'ammoniaca, poi coi sali ammoniacali, coi sali alcalini, e poco o nulla coi cloruri di cadmio e mercurio, mentre i sali ad acido inorganico di calcio, bario, stronzio e magnesio hanno un'azione precipitante molto lenta. Questo loro comportamento ci dà le regole per ottenere più facilmente simili soluzioni opalescenti: lavorare con liquidi neutri ed evitare la presenza di sali di acidi deboli o di metalli pesanti. Anche qua gli acetati hanno un'azione precipitante assai distinta, anche l'acetato di calcio. Inoltre, come dicemmo, le soluzioni in questione precipitano per ebollizione prolungata e il precipitato formato non si scioglie in alcun modo nel liquido soprastante. Tutto questo dimostra già che il rimanere in soluzione del CaFl_2 non è dovuto a un ordinario equilibrio reversibile, ma la natura

(1) Jour. prakt. Chem., (2), 68, 341.

colloide della sua soluzione viene dimostrata nel modo più chiaro da esperienze di dialisi opportunamente condotte. È noto che la incapacità di una sostanza a diffondere attraverso una membrana nell'acqua pura, non è argomento sufficiente per ammettere che questa sostanza nella soluzione in cui esiste abbia lo stato colloide. Può darsi invece che l'acqua pura dissocia e idrolizzi il composto nel quale essa sostanza rimaneva sciolta; ciò è stato dimostrato recentemente dal Kremann pel caso dell'idrato di cromo sciolto nelle liscive alcaline e anzi il Biltz ha basato su questo principio un metodo originale per ottenere gli idrati colloidali dei metalli rari. Perciò anche l'aver ottenuto per dialisi una soluzione colloidale di CaFl_2 , non basterebbe a dimostrare lo stato primitivamente colloide di questo sale. Ma per maggior sicurezza si è fatto diffondere una di quelle solite soluzioni opaline attraverso carta pergamena in poca acqua distillata senza rinnovarla; si arriva così naturalmente a un punto in cui la composizione del liquido esterno e dell'esterno è precisamente la stessa per quanto riguarda i sali solubili, ma tuttavia il fluoruro di calcio si trova ancora tutto nell'interno della pergamena, senza avere potuto attraversarla, sebbene il liquido esterno perfettamente uguale all'interno non possa causare la idrolisi di una combinazione labile eventualmente presente. Da tutti questi argomenti resta così sufficientemente provata la natura colloide del CaFl_2 in tutte le soluzioni da cui non si depona naturalmente; altri ancora vedremo che possono dedursi da misure di conducibilità elettrica.

Non abbiamo potuto ottenere questo colloide in forma di idrosolo solido (per usare la denominazione del Graham). È anche troppo facile (e gli analitici lo sanno) ottenere dei precipitati di CaFl_2 che ripresi con acqua danno sospensioni ostinate, ma queste sospensioni sono troppo torbide e si depongono con una rapidità relativamente troppo grande per poter essere considerate come soluzioni colloidali: esse sono importanti solo perchè sono un indizio della tendenza che ha il CaFl_2 a dare simili soluzioni. Se la reazione tra un sale calcico con fluoruro si fa aver luogo in soluzione alcoolica allora la lavatura ne riesce più facile, e dopo eliminati completamente i cloruri si ottiene un precipitato gelatinoso che ripreso con acqua si depona solo lentissimamente, ma anche qua la sua opacità è troppo grande perchè si possa parlare di vera soluzione.

Resta ora a risolvere la questione delle ragioni per cui il CaFl_2 possa assumere lo stato colloidale. Il Graham dai suoi studi fondamentali sui colloidali dedusse il concetto di azione peptizzante, indicando con questo nome la capacità che hanno certi elettroliti di far passare dei corpi ordinariamente insolubili allo stato idrosolo colloide. Nel caso nostro non v'ha dubbio che l'azione peptizzante spetti ai sali di calcio ad acido forte che è necessario aggiungere per provocare la opalescenza. Fornisce risultati assai istruttivi in questo proposito l'eseguire una serie sistematica di precipitazioni tra CaCl_2

e KFl in varie proporzioni e a differenti diluizioni. Si sono eseguite esperienze usando i rapporti $\text{CaCl}_2 + 2\text{KFl}$; $3\text{CaCl}_2 + 4\text{KFl}$; $\text{CaCl}_2 + \text{KFl}$; $3\text{CaCl}_2 + 2\text{KFl}$, e in concentrazioni tali che un grammoatomo di fluoro si trovasse sciolto in 4,8, ecc. litri di soluzione fino a 128, oppure in 6,12, ecc. sino a 96, sempre progredendo da un dato volume al doppio. Senza stare a riportare tutti quanti i risultati delle numerose osservazioni fatte possiamo dire che in generale usando quantità equivalenti la precipitazione avviene sempre in un intervallo di tempo variabile (a temperatura ordinaria) da poche ore a due o tre giorni. La precipitazione è pronta soprattutto nelle soluzioni concentrate, tocca un minimo intorno a una diluizione di 32 litri, dove occorrono giornate intere, e nelle diluizioni successive torna ad aver luogo con rapidità leggermente decrescente col progredire della diluizione. Adoperando un eccesso di CaCl_2 si vede che nelle soluzioni più concentrate la precipitazione è assai rapida, più rapida anzi che dove non c'è eccesso; ma ben presto colla diluizione la precipitazione è ritardata al segno che si hanno delle soluzioni che si mantengono dei giorni e magari delle settimane semplicemente opalescenti senza traccia di precipitato: aumentando ancora la diluizione la opalescenza diviene sempre più forte, tornano a formarsi i precipitati in breve tempo e finalmente il comportamento dei termini estremi si riavvicina a quello delle soluzioni dove non è eccesso di calcio, e la precipitazione ha luogo con rapidità uguale. Questo comportamento generale è proprio a tutte le soluzioni che contengono un eccesso di Ca, ma via via che questo cresce, le soluzioni più diluite vanno assumendo il comportamento che avevano le più concentrate, nel senso che con forte eccesso di CaCl_2 precipitano in non lungo tempo anche quelle soluzioni ($v = 8$ a 12 litri) che con un eccesso minore si mantenevano opalescenti per molti giorni, mentre d'altra parte viene ritardata la precipitazione delle più diluite.

Tutto ciò trova la sua spiegazione naturale nella proprietà sopra accennata del cloruro e nitrato di calcio: essi peptizzano e sciolgono il CaFl_2 , e la loro azione si estende su soluzioni tanto più diluite quanto maggiore è il loro eccesso relativo. Invece nelle soluzioni più concentrate essi manifestano un'azione precipitante probabilmente perchè allora è proppo forte la concentrazione assoluta degli elettroliti (in genere) presenti, mentre nelle soluzioni più diluite l'azione loro peptizzante è talmente indebolita che non si può riconoscere differenza sensibile tra i casi in cui v'è eccesso di CaCl_2 e quelli ove manca. Accanto a questa principale vi devono essere poi delle influenze secondarie: ad esempio pare che tutti gli elettroliti, oltre l'azione coagulante in soluzioni concentrate, ne abbiano una leggermente peptizzante in una certa diluizione, perchè è un fatto che comunque si sia ottenuto il CaFl_2 per via umida, purchè non in soluzione diluissima (v. oltre), mostra la tendenza ad andare in sospensione durante la lavatura. E così forse può spiegarsi quella lentezza del precipitare, alle diluizioni verso 32

litri, di miscugli di $\text{CaCl}_2 + 2\text{KFl}$, dove pure manca l'eccesso di CaCl_2 peptizzante.

È poi singolarmente interessante osservare le variazioni di aspetto del precipitato di CaFl_2 a seconda delle condizioni in cui esso si forma. Nelle soluzioni più concentrate e ricche di CaCl_2 , dove precipita giù in due o tre ore, apparisce gelatinoso, voluminoso, e se ne vien decantato il liquido soprastante e lo si riprende con acqua pura, fornisce subite le note soluzioni opalescenti, che schiariscono prontamente per aggiunta di elettroliti; invece nelle soluzioni diluite e dove l'influenza del Ca è nulla, esso precipita giù polverulento e a parte la sua leggerezza può perfettamente lavarsi per decantazione senza mostrare mai tendenza a dare sospensioni neppure se lo si riprende con soluzioni (peptizzanti) di CaCl_2 . S'intende che nelle condizioni intermedie esso mostra un comportamento intermedio e perciò meno netto: in generale, ad es., può dirsi che, quando le soluzioni opalescenti finiscono col deporre, il precipitato ha apparenza polverulenta e tendenza a passare in sospensione. Ma limitandoci a considerare quei due casi estremi, è duopo convenire che il comportamento è così differente quale potrebbe aspettarsi da due differenti sostanze. E realmente una differenza essenziale c'è; il fluoruro precipitato in soluzione concentrata ha subito un'azione peptizzante, mentre quello dalle soluzioni diluite non ne ha avuta alcuna: esso rappresenta lo stato che potrebbe dirsi normale del CaFl_2 , che è per tal modo il vero analogo di SrFl_2 , di BaFl_2 , tutti precipitati polverulenti che non danno sospensioni di carattere colloide.

Le stesse differenze cui abbiamo accennato nel caso dei precipitati si ritrovano per le soluzioni opalescenti di fluoruro di calcio: in generale può dirsi che una soluzione opalescente, allungata, diminuisce di opalescenza proporzionalmente alla diluizione: se inizialmente era del tutto torbida resta discretamente opalina: se inizialmente era appena opalina diviene addirittura limpida come l'acqua; cioè il CaFl_2 mantiene i caratteri che aveva appena formato. E così può osservarsi il curioso fatto che un miscuglio di cloruro calcico e fluoruro alcalino in soluzione diluitissima (un grammoatomo di fluoro in 80 a 100 litri di soluzione) può presentarsi: 1° come soluzione semplicemente opalina; 2° limpido come l'acqua; 3° completamente torbido, e precipitare in breve tempo, a seconda che è stato preparato diluendo un miscuglio abbastanza concentrato (1°) o mediocrementemente diluito (2°) o mescolando direttamente i due sali in soluzione diluitissima (3°).

Le proprietà peptizzanti dei sali di calcio spiegano l'insuccesso delle prime prove colle quali si sperava ottenere CaFl_2 colloide neutralizzando CaO_2H_2 con HFl , in assenza di altri elettroliti per evitarne l'azione precipitante: invece esso precipitava, appunto per la mancanza di azione peptizzante.