

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Gr. 0,1342 di sostanza dopo riscaldamento per due ore a 100°, forniscono all'analisi emc. 28,7 di azoto a 761 mm. ed a 28°.

	Trovato	Calcolato per $C_{12}H_5O_2N_4$
N %	23,51	23,33

Si scioglie negli alcali e viene riprecipitato dall'acido carbonico.

Chimica. — *Sugli idrati del fluoruro di alluminio* ⁽¹⁾. Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Il fluoruro di alluminio, sebbene sia già stato molte volte soggetto di studio, sia per sè stesso, sia come materia prima per la preparazione dei fluoalluminati, presenta ancora nella sua storia chimica numerosi punti oscuri, che mi è sembrato conveniente di chiarire, anche a causa delle interessanti particolarità che questo composto presenta.

Riassumo qui, brevemente, e nei punti più essenziali, quanto se ne conosce in proposito, riservando un esame esauriente della bibliografia alla Memoria completa che uscirà nella Gazzetta Chimica.

Il fluoruro di alluminio, che allo stato anidro (quale può prepararsi artificialmente secondo vari metodi, dovuti per lo più al S.t Claire Deville) è una delle sostanze più insolubili e refrattarie agli agenti chimici, è suscettibile anche di presentarsi in forma di idrati solubili, sulle cui proprietà peraltro i vari autori che se ne sono occupati sono ben lungi dall'essere di accordo.

Il Berzelius ad es. ⁽²⁾, afferma che le soluzioni di fluoruro di alluminio possono evaporarsi sino a consistenza sciropposa, e danno poi una massa gommosa, lentamente solubile nell'acqua fredda, rapidamente nella calda.

H. S.t Claire Deville ⁽³⁾ ne ottenne invece una polvere cristallina, facilmente sfioribile, della formula $Al_2Fl_6, 7H_2O$, oltre a due sali acidi $Al_2Fl_6, HFl, 5H_2O$ e $3AlFl_3, 2HFl, 5H_2O$, preparabili per evaporazione spontanea o precipitazione con alcool in presenza di HFl. Recentemente il Baud ⁽⁴⁾ ha ottenuto per evaporazione delle soluzioni, a caldo o su P_2O_5 , un idrato $Al_2Fl_6, 7H_2O$, solo parzialmente solubile nell'acqua, mentre per precipitazione con alcool forte ha ottenuto un idrato della stessa composizione, ma solubile. Egli ne ha studiato pure la disidratazione graduale per azione del calore, che è accompagnata da una progrediente insolubilità nell'acqua e nell'acido fluoridrico.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma.

(2) Poggendorff's Annalen, 1, 23; e Lehrbuch der Chemie.

(3) Ann. de chim. et phys. (3), 61, 1861, (321-331).

(4) Comptes rendus 135, 1903, (1103-1106).

Altre asserzioni isolate si trovano qua e là, nei trattati più importanti di chimica inorganica. L'Ostwald ad es. (1) afferma che il fluoruro di alluminio finisce in ogni caso col deporsi completamente allo stato insolubile dalle sue soluzioni, mentre nell'eccellente *Handbuch der anorganischen Chemie* dell'Abegg si dice che le soluzioni di fluoruro di alluminio vanno soggette a una idrolisi assai spinta, fenomeno a cui ha già accennato, in termini generici, il Berzelius, ma che non si trova ulteriormente menzionato in tutte le memorie degli sperimentatori successivi.

Tutto il sin qui esposto mostra chiaramente la necessità di un lavoro di coordinazione e completamento delle nostre cognizioni sul fluoruro di alluminio, e mi ci sono accinto, cominciando anzitutto da quanto si riferisce ai suoi idrati. Ma fin dal principio ho riconosciuto la esistenza di una quantità di complicazioni: fenomeni di metastabilità e di soprassaturazione, lentezza a raggiungere l'equilibrio tra soluzione e fase solida, esistenza di idrati isomeri, identici per composizione, differenti per solubilità e resistenza al calore. E ciò, mentre spiega la possibilità delle contraddizioni accertate fra i vari osservatori, e giustifica l'aspettativa di risultati interessanti da uno studio completo, d'altra parte complica talmente la esecuzione pratica delle ricerche, dove, fra altro, occorre dare una parte rilevante al tempo, che ho giudicato conveniente render noti intanto i primi risultati ottenuti, che non sono privi d'importanza e schiariscono già alcuni punti oscuri nella storia del fluoruro di alluminio.

Premetto alcune parole sopra i metodi seguiti nelle presenti indagini.

Un idrato può caratterizzarsi sia mediante la sua composizione, sia mediante la sua solubilità, sia mediante la sua tensione di vapore. La composizione degli idrati del fluoruro di alluminio, dopo riconosciutane la neutralità al metilorange, è stata accertata determinandone la perdita di peso per calcinazione con ossido di piombo; sulla solubilità, che costituisce, certamente, un ottimo criterio, e si presta alle conclusioni più interessanti dal punto di vista energetico, sono già state fatte alcune osservazioni e più se ne faranno in seguito, ma non bisogna dissimularsi che i suoi risultati possono essere falsati da quella tendenza delle soluzioni di fluoruro di alluminio a deporre gradualmente il loro sale in una forma pressochè insolubile, come già acutamente ebbe a intuire l'Ostwald (2). La determinazione della tensione di vapore, ossia della stabilità relativa dei vari idrati allo stato solido, quale si può riconoscere nel modo più semplice dalla loro per-

(1) *Grundlinien der anorganischen Chemie*, II Aufl., 572.

(2) Probabilmente l'asserzione dell'Ostwald (l. c.) è più basata sulla considerazione del carattere generale di questo composto, che non sopra osservazioni sperimentali, sue o di altri. Infatti la forma poco solubile in cui tutte le altre tendono a trasformarsi, non è, come vorrebbe l'Ostwald, il fluoruro anidro, ma un idrato della formula $Al_2F_6 + 6H_2O$, secondo che risulterà dalla presente memoria.

dita di peso in varie condizioni di temperatura e di ambiente, costituisce per la sua rapidità di esecuzione, nella forma più semplice, un sussidio sperimentale non indifferente, sebbene riconosciamo volentieri che non si può attribuirvi un valore assoluto.

La prima questione da porsi è quella della preparazione del fluoruro di alluminio allo stato di soluzione acquosa. Senza negare il valore delle osservazioni del Deville (l. c.) il quale, operando su soluzioni diluite, ha trovato che perfino i silicati naturali (caolino) cedono quantitativamente il loro alluminio sotto l'azione, nonchè di un difetto di acido fluoridrico, ma anche dell'acido fluosilicico stesso, con precipitazione di silice gelatinosa, io ho accertato che, se si vuole ottenerne delle soluzioni abbastanza concentrate e possibilmente esenti di acido fluoridrico libero, perfino l'idrato d'alluminio secco del Kahlbaum è troppo lentamente solubile: il processo della neutralizzazione completa, riconoscibile al metilorange, va in lungo, e finisce col deporsi l'idrato poco solubile di cui parlerò tra poco. Assai conveniente invece è l'uso dell'acetato basico di alluminio secco, che, finamente polverizzato, si scioglie con tutta facilità nell'acido fluoridrico abbastanza concentrato, con forte sviluppo di calore. Si ha così una soluzione fortemente acida per acido acetico, ma dove l'acido fluoridrico e l'allumina sono contenuti in proporzioni pressochè equivalenti e, secondo ogni probabilità, integralmente combinati tra loro (1).

Le proporzioni trovate opportune sono le seguenti: 42 gr. di acetato al 54 % di ossido di alluminio, sospesi in circa 100 cc. di acqua e aggiunti a 66 gr. di acido fluoridrico al 40 % in peso. In queste condizioni si ha immediatamente o dopo breve ebollizione una dissoluzione completa (2).

La necessità di realizzare fin da principio la combinazione quantitativa fra acido fluoridrico e allumina è determinata dal fatto che, se rimane dell'allumina indisciolta, essa non può essere separata per filtrazione. Se infatti si porta sopra un filtro, anche poco fitto, questa soluzione concentrata, si osserva che dopo le prime gocce il passaggio del liquido è straordinariamente rallentato. La carta si ricopre gradualmente di uno strato gelatinoso dapprima quasi invisibile in seno al liquido, alle cui spese esso va però lentamente aumentando per divenire poi sempre meno trasparente, sino a trasformarsi in massa biancastra, gommosa e tenace, che non aderisce però agli oggetti. Nelle parti superiori del filtro, la carta rimasta scoperta dal liquido indurisce, assumendo un'apparenza translucida, come appunto se fosse

(1) Il fluoruro di alluminio è pochissimo ionizzato, e perciò la ripartizione dell'allumina tra acido acetico e fluoridrico deve essere quasi esclusivamente a favore di quest'ultimo.

(2) Grazie alla liberalità del prof. Paternò, direttore di questo Istituto, le soluzioni di fluoruro di alluminio si poterono sempre preparare e conservare in recipienti di platino.

imbevuta di gomma arabica o di gelatina animale. Questi fenomeni rammentano vivamente le osservazioni del Berzelius quando parla di soluzioni siropose di fluoruro di alluminio che assumono la consistenza gommosa. Tuttavia l'analogia coi colloidi organici si arresta qui. Se si riprende con acqua la gomma semiessiccata, essa non vi si riscioglie che in parte, e specialmente se già aveva cominciato a divenire opaca; anzi, come abbiamo detto, questa sostanza gelatinosa si separa spontaneamente dalle sue soluzioni al contatto della carta del filtro, anche senza l'intervento della evaporazione. Inoltre se si lascia asciugare interamente la gomma essa si trasforma in una polvere bianca che non aderisce più alla carta, da cui può separarsi con tutta facilità, e che ripresa con acqua non riassume affatto l'aspetto gommoso primitivo. Non si tratta qui del solito fenomeno dell'essiccazione di una sostanza molto solubile e malamente cristallizzabile; il fluoruro di alluminio ha subito invece un cangiamento completo nel suo stato, una trasformazione, di carattere irreversibile, in un idrato poco solubile, che rappresenta la forma stabile a temperatura ordinaria, cui tendono in contatto dell'acqua gli altri idrati solubili.

Veramente resta ancora a spiegare il perchè di quello stadio intermedio simile alla gelatina, che non si può in seguito riprodurre; ma per quanto il fenomeno sia interessante e degno di studio, è da notare che esso non costituisce una specialità del fluoruro di alluminio, ma è una proprietà, forse generale, certo molto diffusa, dei fluoruri, che per lo più nel separarsi dalle loro soluzioni assumono dapprima lo stato gelatinoso: così fanno, in modo tipico, molti dei fluosali studiati dal Marignac; si tratta qui di uno stato transitorio, la cui complessità molecolare è forse minore di quella della forma definitiva.

Tornando al nostro fluoruro, la gelatinizzazione graduale che mostrano le sue soluzioni più concentrate al contatto della carta, e che ne rende poco pratica la filtrazione, deve dunque considerarsi come dovuta semplicemente a una azione di contatto dei filamenti di cellulosa, che fan cessare lo stato di soprasaturazione in cui la soluzione si trova rispetto all'idrato più stabile.

La stessa trasformazione che la soluzione subisce al contatto della carta, ha luogo pure, dopo un tempo più o meno lungo, anche lasciando la soluzione a sè. Se si tratta di una soluzione un po' concentrata, il processo ha luogo in pochi giorni, formandosi in fondo e in seno al liquido una sostanza prima gelatinosa e traslucida, poi bianca e più densa, la cui quantità va gradualmente crescendo: la formazione e l'addensamento sono accelerati da una temperatura presso l'ebollizione, alla quale non si nota più lo stadio intermedio di gelatina. Con soluzioni diluite, conservate da qualche mese, si osserva invece la formazione di croste cristalline, poco solubili, il cui studio non ho potuto ancora completare, ma che sembrano constare dello stesso idrato. Mi riservo di riferirne più distesamente altrove.

La composizione di questa sostanza risulta dai dati analitici seguenti. Ne fu determinata l'acqua scaldando al disotto del rosso colla quantità quintupla di ossido di piombo, e l'alluminio scacciando l'acido fluoridrico con acido solforico concentrato e decomponendo per calcinazione prolungata il solfato formatosi, secondo che consiglia il Rose⁽¹⁾. I numeri ottenuti su tre preparati diversi sono i seguenti:

I. Aq. % = 38,03; 39,30; 37,77; 38,16, media 38,31; Al % = 20,12; 20,46, media 20,29; Fl % per differenza 41,40, calcol. 45,08.

II. Aq. % = 38,76; 39,23; 39,31; 39,44; 39,46, media 39,24; Al % = 20,0; Fl % per diff. 40,76, calcol. 44,44.

III. Aq. % 38,26; 38,68; 38,92, media 38,63; Al % = 20,16; 20,27; media 20,21; Fl % p. diff. 41,16, calcol. 44,90.

Sotto « percentuali calcolate » pel fluoro si intendono quelle dedotte dall'alluminio mediante il fattore $3\text{Fl}:\text{Al}$ e basate sull'ammissione che si abbia da fare con un fluoruro neutro ed esente di sale basico. Il fatto che esse sono sempre superiori alle trovate, ed anzi, di un ammontare pressochè uguale per tutti e tre i preparati, mostrerebbe che invece una certa quantità di sale basico c'era, e questo concorderebbe con quanto afferma, nel suo trattato, l'Abegg. Ma nell'apprezzamento di dati numerici occorre tener conto che il metodo di determinazione prescelto per l'alluminio se è, certamente, il più pratico ed il più esatto, va però soggetto a dare valori un pò troppo elevati (come sono, ad es., troppo elevati quelli ottenuti nelle analisi dell'idrato $\text{Al}_2\text{Fl}_6 + 17\text{H}_2\text{O}$, che vedremo più oltre, sebbene, là come sempre, non si riguardasse la calcinazione come terminata se non quando si era ottenuto due pesate assolutamente concordanti) e che questo errore in più si accresce ancora nel calcolo indiretto del fluoro. Una parte delle divergenze potrebbe perciò provenire da questo fatto. Tuttavia esse sono troppo rilevanti per potersi attribuire soltanto ad errori sperimentali, e ritengo che esse parlino realmente a favore di una certa idrolisi con formazione di sale basico; solo che il risultato numerico che se ne dedurrebbe, e secondo cui circa il 14,2% del fluoro sarebbe sostituito dall'ossigeno (come è espresso, per coincidenza casuale, della formula $5\text{AlFl}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$) sia da considerarsi come un valore limite, assai superiore alla realtà.

Amnessa, comunque, la esistenza della idrolisi, in seguito a cui si formerebbe una certa quantità di $\text{Al}(\text{OH})_3$, più ricca in alluminio (34,7%) e più povera in acqua (34,5%), mi sembra che dalle analisi si possa dedurre con certezza che il composto definitivo, che si separa allo stato insolubile nelle sopracitate condizioni, è l'idrato $\text{Al}_2\text{Fl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, pel quale si calcola $\text{H}_2\text{O}\%$ = 39,04; Al% = 19,60.

(1) Analyse quantitative, pag. 757.

Aggiungo, per quanto riguarda i dati analitici di questa sostanza, che essa perde assai difficilmente la sua acqua per azione del calore: un campione, mantenuto per 18 ore a 100°, aveva perso solo 1,9% del suo peso.

Fin qui ci siamo occupati soltanto di idrati che si depongono, assai lentamente, dalle soluzioni concentrate del fluoruro d'alluminio, ma che, una volta separatisi, non si sciolgono che assai scarsamente nell'acqua; essi debbono dunque la loro origine a una trasformazione irreversibile del sale in questione, che si differenzia nettamente, a questo riguardo, dagli ordinari composti inorganici. Ma nelle mie esperienze ho ottenuto pure un idrato capace di deporsi in bei cristalli perfettamente definiti, che si risciolgono con tutta facilità nelle acque madri o nell'acqua pura, donde possono riottendersi per evaporazione, e la cui solubilità varia notevolmente colla temperatura. Un simile comportamento è cosa affatto normale per la maggior parte dei sali, ma pel fluoruro di alluminio costituisce, invece, una singolarità di cui non si aveva finora esempio nella letteratura.

Se nella preparazione del fluoruro di alluminio da acetato basico, acido fluoridrico e acqua, si usa una quantità di quest'ultima minore di quella indicata poco sopra, e cioè, invece di 42 p. di acetato, 66 di acido fluoridrico, 100 di acqua, solo 75 di quest'ultima, si osserva, come è naturale, un riscaldamento anche più forte del consueto, che può spingersi sino all'ebollizione violenta del liquido, ma, dopo fatto raffreddare quest'ultimo, si osserva che in seno ad esso comincia a deporsi un aggregato di cristalli, che possono raggiungere le dimensioni di qualche millimetro, perfettamente trasparenti, che facilmente si ridisciolgono per un lieve riscaldamento. Liberati il più possibile dalle acque madri per compressione tra carta, poi, quando sono quasi asciutti, pestati in mortaio e compressi di nuovo sino ad essere asciutti interamente, questi cristalli danno con acqua delle soluzioni acide al tornasole, ma neutre al metilorange, come sogliono fare i sali di alluminio stechiometricamente neutri, ciò che mostra che in essi il fluoro e l'alluminio stanno nel rapporto Al:3Fl⁽¹⁾. La determinazione dell'acqua col solito metodo all'ossido di piombo richiede qualche precauzione per essere applicata a questo idrato assai ricco, facile a sfiorire e che fonde poco sopra della temperatura ordinaria. Nei primi saggi si ottennero perciò numeri oscillanti fra 62,85 e 65,80%; ma una serie di determinazioni eseguite colla massima cura sopra un campione preparato di fresco ha fornito queste percentuali: 63,70; 64,69; 64,53; 64,42; 64,82, in media 64,43. Per l'alluminio si trovò 11,83 e 11,86%. Sebbene questi ultimi valori siano un pò troppo elevati, l'insieme dei risultati mostra indubbiamente che all'idrato deve attribuirsi la formula $Al_2Fl_6 + 17H_2O$, per cui si calcola $aq\% = 64,51$, $Al\% = 11,42$.

Per ottenere questo idrato non è però indispensabile partire da soluzioni tanto concentrate come la sopracitata. Se si raffredda sotto 0° una soluzione

(¹) Confrontisi il Baud, loc. cit.

anche un po' più diluita, si osserva la formazione abbondante di un feltro di corti aghetti, che scompaiono interamente per un leggero innalzamento di temperatura, e devono perciò essere liberati rapidamente, su carta, dalle loro acque madri. All'analisi danno risultati praticamente identici ai precedenti, e questo modo di preparazione è anzi più comodo del primo, perchè non necessita l'uso di soluzioni tanto concentrate, e perchè i cristalli, essendo piccoli e isolati, si possono meglio asciugare.

Il metodo, come si vede, si basa sul fatto che la solubilità dell'idrato in seno all'acqua madre, fortemente acetica, diminuisce rapidamente colla temperatura. Lo stesso ha luogo per la solubilità in acqua pura. L'idrato preparato di fresco si scioglie con una certa lentezza a freddo, più presto a caldo, ma completamente e senza residuo. La soluzione, concentrata su acido solforico, resta facilmente soprassatura, ma depone l'idrato per aggiunta di un suo cristallino; operando a 11°, si trovò che il liquido soprastante conteneva in media, ogni 100 gr., 3,85 gr. di AlF_3 . La soluzione satura a — 0°.2 contiene invece gr. 1,20 %.

Questo idrato non si mantiene a lungo; esposti all'aria, i suoi cristalli sfioriscono ben presto, ricoprendosi di croste bianche, dopo di che tutto il cristallo finisce col divenire opaco, anche se si ripone poi in tubo chiuso. Ma anche al riparo dall'aria esso subisce col tempo una notevole trasformazione. Se si torna ad esaminare dopo un certo tempo i cristalli stati asciugati fra carta, si trova che essi non sono più integralmente solubili in poca acqua ma lasciano indietro una sostanza bianca, cristallina, poco solubile. Inoltre il loro aspetto è mutato: la polvere che prima era asciutta e scorrevole ora è diventata umidiccia e aderente; se si ricomprime fra carta, e se ne determina il contenuto in acqua, si trova che questo è diminuito; una volta, dopo 30 giorni, si trovò 57,3 %: con un altro preparato dopo 40 giorni solo 47,8 %. Tutto ciò mostra che si va formando un idrato più povero di acqua, che può ottenersi senz'altro se si scaldano leggermente i cristalli così alterati. Si trova allora che alla temperatura di circa 21° essi cangiano bruscamente di aspetto, e fondono parzialmente, con separazione di una sostanza bianca cristallina, pochissimo solubile anche a temperatura elevata. Raffreddando di nuovo la massa semifluida essa non riprende più l'aspetto primitivo, ma la sostanza cristallina già formatasi resta inalterata a canto della sua soluzione satura. Non si tratta dunque di una trasformazione reversibile, sul genere di quella del sale di Glauber (cioè $\text{NaSO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$ anidro + soluzione satura) ma di un cambiamento irreversibile, dove l'idrato metastabile e solubile scompare definitivamente. La sostanza cristallina così formata, compressa cautamente fra carta fino ad asciugamento completo (1) ha dato alla deter-

(1) Occorre rinnovare frequentemente la carta assorbente, e aumentare la pressione solo gradualmente, altrimenti le acque madri danno sulla carta il solito deposito gelati-

minazione dell'acqua risultati un po' diversi a seconda dei preparati. Un preparato ottenuto da un idrato $\text{Al}_2\text{F}_6 + 17\text{H}_2\text{O}$ vecchio di un mese conteneva 42,8; 42,6; 42,8 % di acqua; mentre altri due ottenuti da idrati vecchi di più mesi diedero 40,21; 40,25 e 40,97; 40,80 rispettivamente. Diversa, ma sempre piccola, era pure la perdita di peso a 100° dopo 12 ore, cioè 4 % pel preparato più ricco di acqua, e 0,8 % per gli altri due; la solubilità nell'acqua fu trovata in ogni caso, con saggi qualitativi, piccolissima.

Per quanto la concordanza fra le percentuali dei vari preparati non sia molto soddisfacente, tuttavia la loro composizione oscilla entro limiti abbastanza ristretti, aggirandosi tra la formula $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ (aq. % = 39,04) e $\text{Al}_2\text{F}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$ (aq. % = 42,80), e tenendo conto della possibilità che in essi rimanesse ancora una piccola quantità dell'idrato più ricco non trasformatosi, siamo autorizzati a identificarli, in via provvisoria, coll'idrato, di composizione greggia non molto diversa, che vedemmo separarsi spontaneamente dalle soluzioni concentrate di fluoruro di alluminio, e che ne rappresenterebbe la forma più stabile nelle condizioni ordinarie. Per ciò la curiosa trasformazione che subisce, col tempo, l'idrato $\text{Al}_2\text{F}_6 + 17\text{H}_2\text{O}$ conservato a sè, non rappresenterebbe altro che un passaggio dal sistema metastabile allo stabile; e in appoggio di questa asserzione posso citare il fatto che i cristalli di questo stesso idrato con 17 molecole di acqua, se conservati per qualche giorno in contatto delle loro acque madri, spariscono completamente, cedendo il posto a una polvere bianca contenente circa 40 % di acqua, che rappresenta cioè il solito idrato stabile. In questo caso dunque la presenza del solvente facilita la trasformazione che si compirebbe da sè, anche senza il di lui intervento, nel sistema condensato.

Se, per tal modo, operandosi a temperatura non molto diversa dall'ordinaria, si ha una certa uniformità di risultati, questa scompare affatto qualora si determini, invece, la perdita di peso a 100° dell'idrato con 17 molecole di acqua. Un campione perdette circa 54,1 %, ciò che dà per la percentuale in acqua dell'idrato residuo circa 22,4 %; un altro perdette 48,7 %, lasciando dunque un idrato al 30,3 %; un terzo perdette 41,8, lasciando un idrato al 37,5 %. Se anche da questi numeri non può dedursi la tendenza alla formazione di un idrato definito, essi avrebbero pur sempre, nella loro negatività, un valore come dati di fatto; ma oltre a ciò si prestano anche a considerazioni di ordine generale su cui mi riservo di tornare più tardi.

Oltre a tutti questi idrati, si sa, per gli studi del Baud, che dalle soluzioni del fluoruro di alluminio può ottenersi il composto $\text{Al}_2\text{F}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$

noso e aderente che ingloba anche la parte cristallina; in seguito perciò si trovò più comodo far precedere alla compressione una lavatura sommaria con acqua, ove il nuovo idrato è poco solubile.

per aggiunta di alcool assoluto. Io ho potuto confermare, qualitativamente, tutti i risultati di questo autore, ma non insisterò molto su questo argomento, poichè i saggi finora eseguiti mi condurrebbero a conclusioni, diverse in qualche punto dalle sue, che intendo controllare con più rigorose esperienze. Mi limito ad accennare qui che anche l'idrato del Baud, come già quello con $17\text{H}_2\text{O}$, descritto qui per la prima volta, in contatto dell'acqua finisce col trasformarsi nell'idrato poco solubile cui si è tante volte accennato.

Determinandone infatti la solubilità nell'acqua a 22° , si ottennero risultati poco concordanti, essendo molto maggiore il titolo avuto per la prima soluzione, che per una seconda, ottenuta agitando con nuova acqua il sale rimasto indisciolto. Simili risultati non possono spiegarsi che con una alterazione della fase solida, e tale alterazione si è potuta dimostrare in modo evidente, agitando con acqua una quantità insufficiente di idrato del Baud, che vi si disciolse quasi interamente, franne qualche piccolo granello rimasto indisciolto. Dopo un certo tempo, dal liquido si ridepose un precipitato bianco, cristallino, che raccolto su filtro e compresso fra carta forni, all'analisi, il $39,5\%$ di acqua. La sua composizione, come si vede, rientra fra quelle osservate per l'idrato stabile. Se per tal modo l'idrato del Baud in contatto dell'acqua si trasforma spontaneamente nella forma meno solubile, conservato invece allo stato asciutto sembra mantenersi, a differenza dell'idrato con $17\text{H}_2\text{O}$, affatto inalterato. Un campione vecchio di parecchi mesi non ha cambiato per nulla il suo aspetto, ed è ancora facilmente solubile nell'acqua, soprattutto a caldo.

Infine, accennerò ad un altro idrato, da me preparato per la prima volta, la cui esistenza è interessante per più riguardi.

Se si evaporano a secco su b. m. soluzioni qualsiasi di fluoruro neutro di alluminio, allungate o concentrate, ma dove non si sia separata ancora altra fase solida, il fondo della capsula si cuopre di filamenti dall'aspetto setaceo, facilmente polverizzabili, di cui si è determinato tanto l'acqua che l'alluminio (sia per calcinazione con acido solforico, sia precipitandone la soluzione solforica secondo il metodo di Stock). I risultati, ottenuti su campioni di diverse preparazioni, sono i seguenti: $\text{H}_2\text{O}\%$ = 16,8; 17,5; 17,8; 17,2; $\text{Al}\%$ = 26,0; 26,4; 25,1; 26,4; la media conduce alla formula $\text{Al}_2\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, per cui si calcola $\text{H}_2\text{O}\%$ = 17,60; $\text{Al}\%$ = 26,50. Nella preparazione di questo idrato è preferibile partire da soluzioni diluite, o, se se ne usano di concentrate, evaporarne solo una piccola quantità per volta, onde avere uno strato sottile di residuo ed evitare che nelle parti più interne e riparate dalla evaporazione si formi qualcuno degli idrati più ricchi e più resistenti.

Nell'acqua, soprattutto a caldo, questo idrato è non molto, ma completamente solubile, differenziandosi così dagli idrati più ricchi che si depongono a temperatura ordinaria, come del resto è assai notevole che si possa ottenere così, per semplice evaporazione delle soluzioni a 100° , un idrato

tanto povero, mentre la maggior parte degli idrati già formati resistono a codesta temperatura, e, ad es., secondo il Baud, per avere dal suo idrato $\text{Al}_2\text{F}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$ un residuo della composizione $\text{Al}_2\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, occorre spingere la temperatura sin oltre 150° .

Alla determinazione quantitativa della solubilità, a temperatura ordinaria, questo idrato ha fornito risultati variabili, avendosi solubilità tanto minore quanto più si prolunga l'agitazione. Questo fatto, al solito, accenna a una trasformazione della fase solida, e infatti la parte indisciolta, raccolta e compressa fra carta, ha dato all'analisi 39,5 e 39,6 % di acqua. Si è dunque riformato anche qui il solito fluoruro, $\text{Al}_2\text{F}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$, osservato tante altre volte, e che possiamo perciò a buon diritto considerare come il composto più stabile a temperatura ordinaria fra tutti quelli che possono formare AlF_3 e H_2O . Appunto a causa di questa trasformazione che subisce l'idrato $\text{Al}_2\text{F}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ in contatto dell'acqua, occorre, quando lo si vuole ottenere puro, far procedere la evaporazione tutta in una volta, e non ripigliare la massa già asciutta con nuova acqua. Per riprova di ciò, si evaporò cinque volte in capsula di platino una stessa soluzione, riprendendo ogni volta il residuo con acqua; solo la prima volta si risciolse integralmente il residuo secco, che perse poi l'aspetto setaceo per assumere quello polverulento, e all'analisi fu trovato contenere 37,2 e 37,0 % di acqua, essendosi evidentemente formata una buona quantità dell'idrato con $6\text{H}_2\text{O}$, che è assai resistente a 100° , come vedemmo. La percentuale di alluminio fu trovata 20,38 e 20,51; la percentuale del fluoro, ricalcolata col rapporto $\text{Al}:3\text{F}$, è in media 45,44, mentre dalla differenza a 100 si trova solo 42,45; anche in questo caso dunque esisterebbe una certa quantità di sale basico, ma non in quantità maggiore che nell'idrato che si separa a temperatura ordinaria (v. sopra).

Come già abbiamo fatto osservare, con la presente Nota non può certamente considerarsi esaurito l'interessante tema; molti dei fatti osservati richiedono studi ulteriori; sarebbe poi bene conoscere le condizioni nelle quali l'idrato del Baud può separarsi spontaneamente dalle sue soluzioni acquose, e potere osservare l'equilibrio reversibile fra esso e l'idrato con $17\text{H}_2\text{O}$ preparato ora per la prima volta; anche il comportamento del fluoruro di alluminio in soluzioni di HF può portare a risultati non privi di importanza. Ma i fatti sin qui accertati definiscono già, nelle linee generali, la natura degli idrati del fluoruro di alluminio che apparisce un po' diversa da quanto si riteneva finora, e si prestano a varie considerazioni, che mi riservo di esporre in una ulteriore Nota, insieme con alcune osservazioni sullo stato del fluoruro di alluminio in soluzione acquosa.