Atti Accademia Nazionale dei Lincei

Classe Scienze Fisiche Matematiche Naturali

Rendiconti

Giuliana Coccia, Roberto Piontelli, Giovanni Serravalle, Leszek Suski

Ricerche sul comportamento elettrochimico dei sistemi $Cd/CdCl_2 + Cd/Cd$ e $Cd/CdCl_2 + KCl + Cd/Cd$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **32** (1962), n.6, p. 819–826.

Accademia Nazionale dei Lincei

¡http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_819_0¿

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

Articolo digitalizzato nel quadro del programma bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica) SIMAI & UMI
http://www.bdim.eu/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1962.

Elettrochimica. — *Ricerche sul comportamento elettrochimico dei sistemi* $Cd/CdCl_2+Cd/Cd$ e $Cd/CdCl_2+KCl+Cd/Cd$ (*). Nota di GIULIANA COCCIA, ROBERTO PIONTELLI, GIOVANNI SERRAVALLE e LESZEK SUSKI (**), presentata (***) dal Corrisp. ROBERTO PIONTELLI.

È stato studiato il comportamento elettrochimico dei sistemi fusi: $Cd/CdCl_2+Cd/Cd$ e $Cd/CdCl_2+KCl+Cd/Cd$. Questi sistemi sono caratterizzati dalla presenza, nell'elettrolita, di Cd in eccesso rispetto a quello stechiometricamente necessario a formare $CdCl_2$.

La forma in cui tale eccesso è contenuto nell'elettrolita non è ancora precisata. Così pure non è definita la struttura dei sistemi misti fusi, né sono note le specie chimiche (ioniche e neutre) che li costituiscono. Taluni aspetti essenziali, relativi a questi sistemi, sono forniti dai seguenti dati sperimentali di diversi Autori) (1):

1° diagramma di stato relativo al sistema $Cd–CdCl_2$;

2° diagramma di stato relativo al sistema $CdCl_2–KCl$;

3° variazione del contenuto di Cd nella fase mista liquida dei sistemi ternari, al variare del rapporto molare $CdCl_2/KCl$, per temperature diverse.

La presenza di KCl deprime la frazione molare del Cd ceduto dalla fase metallica.

La cinetica dei processi elettrodici, che aveva formato oggetto di sommarie ricerche di alcuni precedenti Autori (2), è stata sistematicamente studiata in questo Laboratorio (3), mettendo in evidenza l'assenza di effetti di sovratensione nei processi di scambio ionico tra elettrodo ed elettrolita, in un ampio intervallo di densità di corrente (d. d. c.) anodiche e catodiche.

(*) Istituto di Chimica Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano; Laboratorio del Gruppo di ricerca: « Elettroliti e processi elettrochimici » del C.N.R.

(**) Il dott. L. Suski, Assistente della Accademia Polacca di Scienze, ha fruito di una borsa annuale della « Ford Foundation » per un soggiorno in questo Laboratorio.

(***) Nella seduta del 12 giugno 1962.

(1) A. H. W. ATEN, « Z. Physik Chem. », *73*, 579 (1910); R. E. HEDGER–H. TERREY, « Trans. Far. Soc. », 1614 (1936); GMELINS, « Hand. An. Chem. », Cadmium Verlag Chemie GMBH (1925, 1959); D. CUBICCIOTTI, « J. Am. Chem. Soc. », *74*, 1198 (1952).

(2) È da rilevare, al riguardo, che ad esempio la maggioranza degli Autori (4) ignora i fenomeni di polarizzazione di concentrazione, nel caso dell'elettrolisi per la produzione di alluminio. Viceversa, le ricerche, effettuate in questo laboratorio (5), pur non avendo potuto ancora condurre ad una rigorosa risoluzione quantitativa del problema, hanno messo in evidenza che, nel caso dell'elettrolisi stessa, rilevanti effetti di polarizzazione di concentrazione si producono al catodo e giustificano l'insorgere del processo parassita di separazione di sodio, accanto a quello (primario e usualmente preponderante) di alluminio.

(3) R. PIONTELLI, G. STERNHEIM, « J. Chem. Phys. », *23*, 1971 (1955); R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, G. STERNHEIM, « Rev. de Metall. », LIII, 247 (1956).

(4) KARPACHEV, REMPEL, « Zh. fizich. Khimii », *11*, 144 (1938).

(5) R. PIONTELLI, G. MONTANELLI, « Alluminio », *22*, 672–678 (1953).

Lo studio è stato ora ripreso al fine di esplorare: sia il comportamento a d. d. c. superiori a quelle precedentemente adottate, sia i fenomeni di polarizzazione di concentrazione. L'impostazione operativa di quest'ultimo problema ha già formato oggetto di un nostro studio generale [6]. Il materiale sperimentale al riguardo è peraltro praticamente nullo. L'interesse del caso ora da noi studiato, deriva anche dalla particolare natura della fase intermedia e dalle sue ampie possibilità di modificare la sua composizione:

1° per reazione con l'elettrodo, anche in assenza di passaggio di corrente (passaggio del metallo elettrodico allo stato di dispersione in forma imprecisata, o viceversa; reazioni di dismutazione di forme a grado di ossidazione intermedia);

2° per i processi elettrodici, dovuti a circolazione di corrente;

3° per migrazione con trasporto di corrente;

4° per diffusione.

A queste cause tende spesso a sovrapporsi quella dei moti convettivi, che, nelle condizioni di queste esperienze, non è agevole eliminare integralmente.

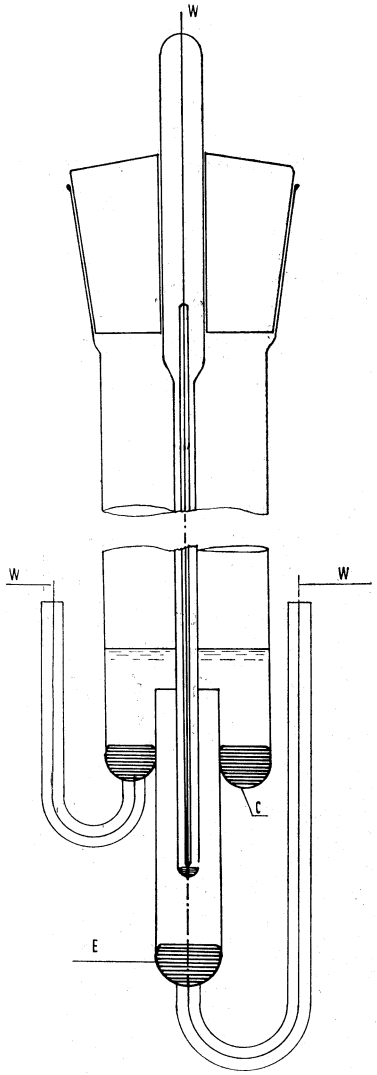

Fig. 1. – Cella di elettrolisi e sonda isoelettrodica.

Parte Sperimentale.

Sono state eseguite misure:

1° di tensione d'elettrodo: prima, durante e dopo il passaggio di corrente, in condizioni amperostatiche a impulsi; cioè facendo circolare impulsi rettangolari di corrente di diversa durata e intensità;

2° di corrente in condizioni tensiostatiche (la tensione imposta essendo quella tra l'elettrodo in istudio e l'elettrodo di riferimento). La cella di elettrolisi e la sonda sono costruite in vetro Supremax e sono schematizzate alla fig. 1.

L'elettrodo sotto misura (E) è situato nella parte inferiore della cella ed ha una superficie circa 5 volte minore di quella del controelettrodo (C), che ha sezione orizzontale a corona circolare. La sonda è del tipo isoelettrodico [6], disposta anteriormente ad (E).

(6) R. Piontelli, « Annals of the N. Y. Academy of Sciences », 79, 1025–1072 (1960).

Essa è costituita da un provetta, al cui fondo è posta una goccia di cadmio. Il metallo è in comunicazione con l'elettrolita attraverso un foro praticato nella parete della provetta, ad alcuni mm dal fondo. Il contatto elettrico col cadmio del riferimento è assicurato da un filo di tungsteno, ricoperto di vetro, salvo che sulla punta, che è immersa nel Cd stesso. La distanza tra il foro della sonda e la superficie dell'elettrodo (E) è stata fatta variare, secondo i casi, tra 8 e 15 mm.

I prodotti impiegati per le misure erano tutti Merck, puri per analisi. La disidratazione dei sali veniva fatta per riscaldamento in corrente di HCl anidro. Dopo fusione si eliminavano gli eventuali ossicloruri ed ossidi contenuti nel Cd e nei sali, mediante gorgogliamento di HCl anidro. Le tensioni della pila tensiometrica (PT) erano registrate: nelle misure amperostatiche, mediante registratori lenti (Speedomax), o oscillografici (Tektronix). Nelle misure tensiostatiche, si registravano le correnti mediante registratori Speedomax. Le temperature (T), alle quali sono state eseguite le misure, sono state fatte variare fra 480 e 650° C, secondo la composizione dell'elettrolita.

La termostatizzazione del sistema è stata realizzata, in modo da ridurre al minimo i moti convettivi all'interno della cella, in bagno di stagno fuso, nel quale era immersa la termocoppia che comandava il termoregolatore.

RISULTATI SPERIMENTALI.

Si consideri una registrazione di tensioni in funzione del tempo, quale quella di fig. 2.

Essendo la sonda isoelettrodica, la tensione della PT, prima del passaggio di corrente è nulla. Durante il passaggio di corrente, la tensione misurata

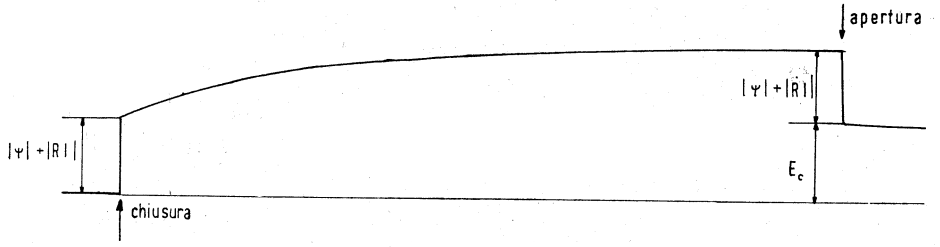

Fig. 2. – Registrazione di tensione con alimentazione amperostatica: chiusura e apertura del circuito.

sarà: la somma algebrica di tre contributi: la sovratensione di scambio ionico (di valore assoluto $|\psi|$), la polarizzazione di concentrazione E_c e la caduta ohmica (di valore assoluto $|RI|$). Questa costituisce l'errore sistematico addizionale del dispositivo. Imponendo al sistema, a T assegnata, una successione di impulsi rettangolari di corrente brevissimi: le tensioni registrate

si presentano come in fig. 3. In queste condizioni si può ritenere trascurabile la E_c e quindi la misura fornisce la somma dei primi due termini. I risultati sperimentali confermano che anche $|\psi|$ è trascurabile, in base ai seguenti criteri:

1° gli oscillogrammi sono praticamente rettangolari in chiusura. Lo sono anche in apertura, dopo circolazione di corrente, per tempi molto brevi (ved. fig. 3);

2° le curve tensione/corrente sono: lineari dal lato anodico e catodico e simmetriche rispetto all'origine;

3° operando con distanze diverse della sonda ed estrapolando a distanza nulla, si ottengono, per la $|\psi|$, valori vicinissimi a zero (comunque compresi entro gli errori di misura); mentre i valori assoluti alle diverse distanze sono proporzionali a queste.

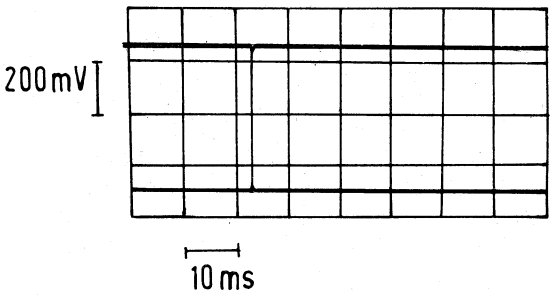

Fig. 3. – Registrazione oscillografica di tensione con alimentazione amperostatica anodica (1,2 A/cm²): chiusura e apertura del circuito.
$n_{KCl}/n_{CdCl_2} = 2{,}45$, $T = 650°$ C.

Imponendo la circolazione di corrente, per tempi prolungati, possono prodursi:

1° modificazioni della composizione chimica nelle regioni adiacenti agli elettrodi, e quindi:

a) intervento di polarizzazioni di concentrazione (p. d. c.);

b) variazione di resistività dell'elettrolita compreso tra l'elettrodo ed il foro della sonda;

2° formazione di fasi solide sulla superficie elettrodica, conseguenti al processo elettrodico ed alle modificazioni di cui al punto 1°.

I risultati sperimentali mostrano che le modificazioni sono evidenti solo per i sistemi ternari Cd–KCl–$CdCl_2$ e particolarmente dal lato anodico, ove si riscontrano polarizzazioni di concentrazione: fino ad alcune centinaia di mV, abbastanza stabili nel tempo. Dal lato catodico, le polarizzazioni di concentrazione sono di entità molto più limitata e spariscono in breve tempo.

Le p. d. c. anodiche dipendono: dalla temperatura, dalla composizione dalla soluzione, dalla carica che ha attraversato il sistema, oltre che dalla d. d. c.

In fig. 4 è riportato il valore delle polarizzazioni di concentrazione anodiche in funzione della carica che ha percorso il sistema, per alcune d.d.c. In fig. 5 è riportata una registrazione tipica anodica che mostra quanto detto prima.

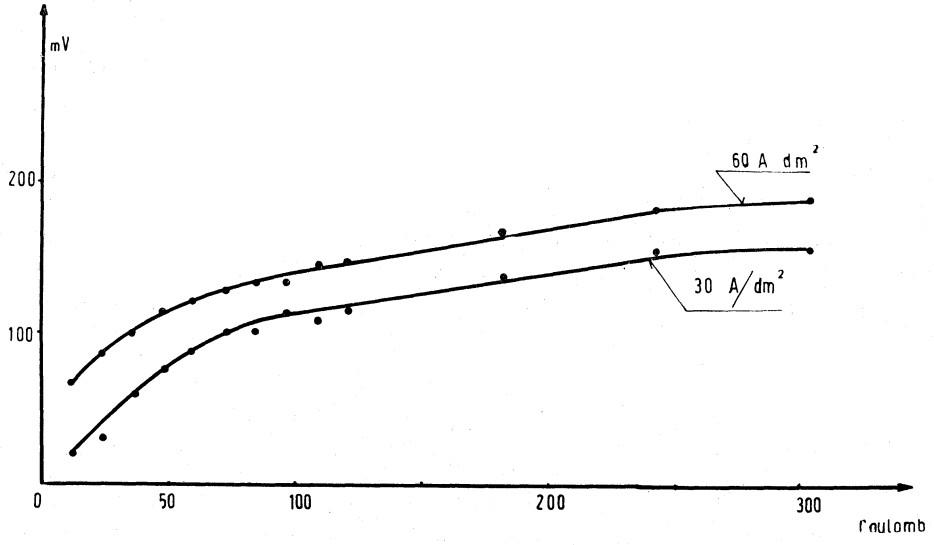

Fig. 4. – Tensioni di polarizzazione di concentrazione (E_c) anodiche/carica.

$n_{KCl}/n_{CdCl_2} = 2{,}45$, T = 530° C.

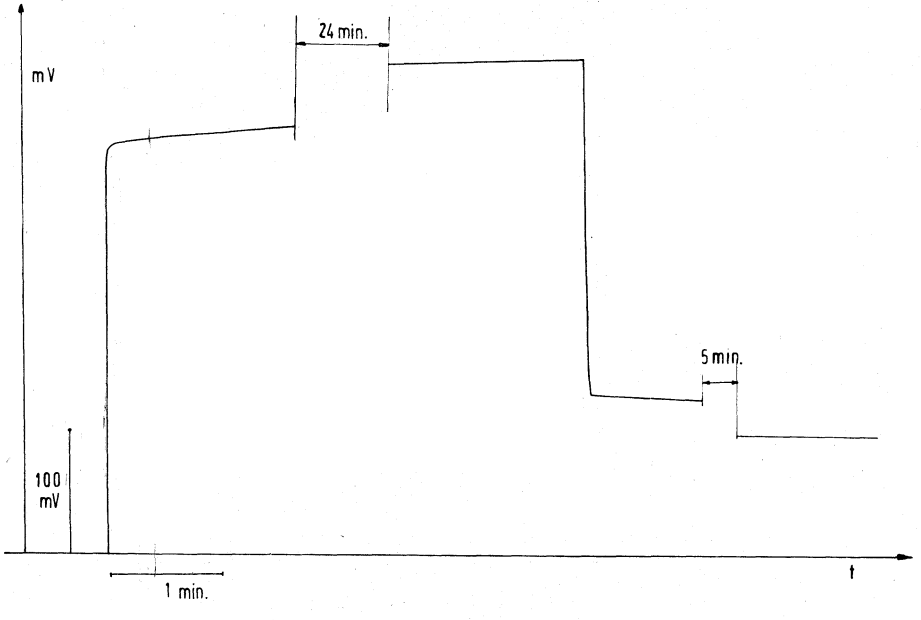

Fig. 5. – Registrazione di tensione con alimentazione amperostatica anodica.

$n_{KCl}/n_{CdCl_2} = 2{,}45$, T = 480° C , $i = 0{,}3$ A/cm².

La modificazione della soluzione adiacente agli elettrodi è messa pure in evidenza dalla variazione di colore delle zone adiacenti agli elettrodi. A seconda della composizione, ed in particolare della frazione molare totale del cadmio nell'elettrolita, la colorazione dei sistemi ternari varia dal giallo limone al rosso amaranto. Il passaggio di corrente tende a far virare la colorazione dell'anolita al rosso e quella del catolita al giallo. L'effetto è sempre nettamente visibile per l'anolita. In prossimità dell'anodo, si ha formazione di strati di soluzione ad intensa colorazione rossa, che si estendono col passaggio di corrente, fino a raggiungere altezze di qualche centimetro.

L'insorgere di polarizzazioni di concentrazione impone che il lavoro motore applicato alla cella cresca col tempo, perché si mantenga costante la corrente. Questo eccesso di lavoro motore, accumulato all'interno del sistema, ove si determina una variazione della configurazione chimica, viene, in generale,

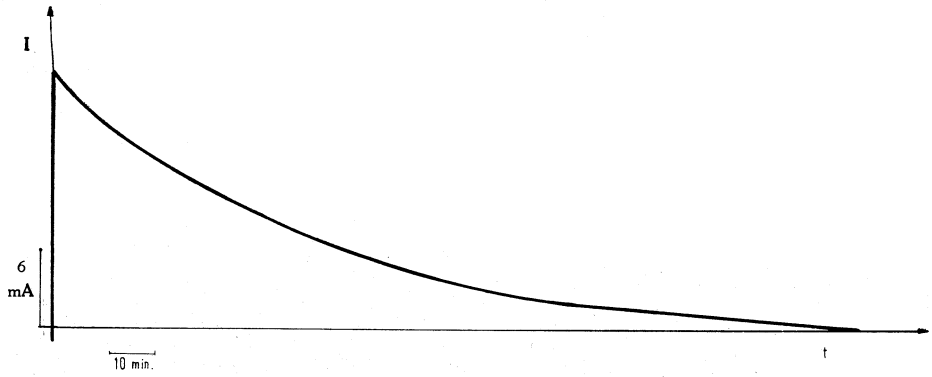

Fig. 6. – Registrazione della corrente di corto circuito di una cella funzionante da pila di concentrazione.

$n_{KCl}/n_{CdCl_2} = 2{,}45$, $T = 540°$ C.

dissipato quando l'elettrolita, ad opera della diffusione e di eventuali reazioni omogenee od eterogenee riprende la configurazione iniziale. Nel caso in esame, giacché la E_c è abbastanza stabile nel tempo, il sistema perturbato è in condizioni di restituire all'esterno una parte del lavoro accumulato, funzionando come pila di concentrazione. È quanto mostra il diagramma in fig. 6, inerente alla corrente fornita dalla pila chiusa su di un registratore di corrente (resistenza 0,1 Ω). Le variazioni di resistività dello strato di diffusione possono essere messe in evidenza mediante registrazioni oscillografiche. La caduta ohmica, misurata in chiusura di circuito, è in generale diversa da quella misurata in apertura, dopo tempi di circolazione di corrente piuttosto elevati.

La formazione di fasi solide agli elettrodi è prevedibile, in base al diagramma di stato $CdCl_2$–KCl (non si conoscono le modificazioni per effetto della presenza di Cd), sia dal lato anodico, sia da quello catodico.

Dal lato anodico, la formazione di strati può essere evitata, per temperature superiori al punto di fusione di $CdCl_2$ (562° C). Dal lato catodico, essendo

il punto di fusione di KCl (774° C) vicino a quello di ebollizione di Cd, non è possibile operare in condizioni atte ad evitare la formazione di fase solida. La formazione di strati solidi anodici e catodici è stata osservata direttamente e deriva dalla variazione di composizione dell'elettrolita in prossimità dell'elettrodo, per effetto delle reazioni elettrodiche, se si giunge a condizioni in cui, nel sistema ternario, si ha coesistenza di una fase solida, accanto a Cd liquido ed alla fase mista liquida.

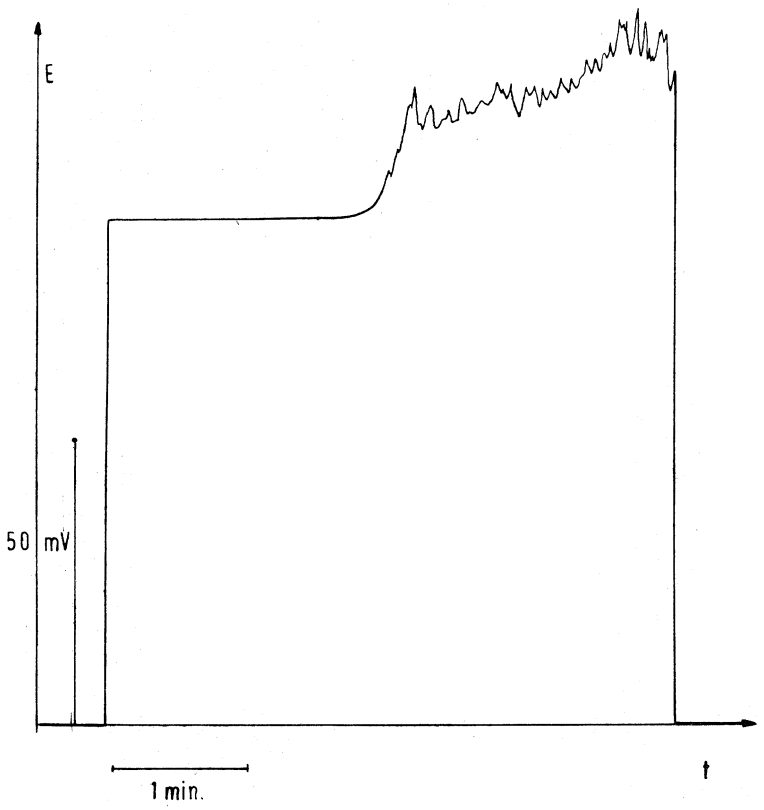

Fig. 7. – Registrazione di tensione con alimentazione amperostatica anodica (0,3 A/cm²).

$T = 450°\,C$, $n_{KCl}/n_{CdCl_2} = 0{,}695$.

Gli effetti cinetici, dovuti alla presenza di fase solida, sono stati messi in evidenza in talune misure anodiche. In esse si è giunti a condizioni di passivazione, con bruschi aumenti della tensione di elettrodo e fenomeni di oscillazione molto irregolari (ved. fig. 7). Gli innalzamenti della T del sistema al di sopra di 560° C eliminano detti fenomeni.

Dal lato catodico, sia la formazione di strati, sia le tensioni ad essa collegate, sono ancora oggetto di studio. I fenomeni si presentano particolarmente complicati, in quanto, in condizioni particolari, si verificano

fenomeni oscillatori, di tensione o di corrente, secondo il tipo di alimentazione con periodo molto regolare ed ampiezza elevata. Alcuni esempi sono forniti in fig. 8. Sia il periodo, sia l'ampiezza delle oscillazioni sono legati,

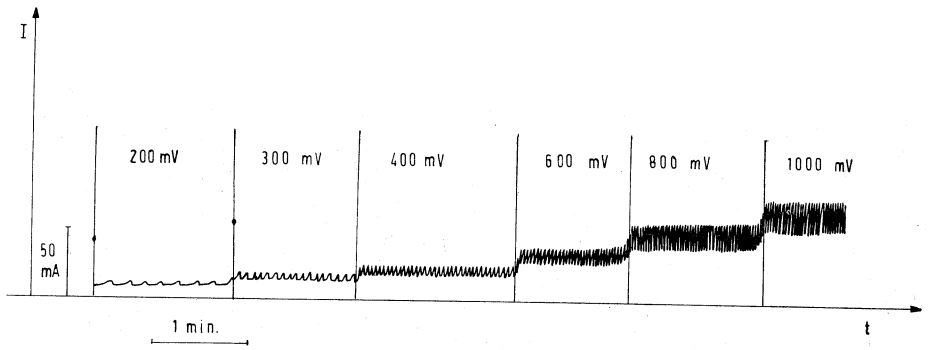

Fig. 8. – Oscillazioni di corrente in misura tensiostatica catodica.

$n_{KCl}/n_{CdCl_2} = 2{,}45$, T = 480° C.

a parità delle altre condizioni, alla d. d. c. che circola nella cella. Con lo stesso periodo delle oscillazioni, si hanno contemporaneamente dei fenomeni di pulsazione del catodo (effetto da noi battezzato « effetto cuore », per ovvia analogia). I fenomeni catodici saranno oggetto di una successiva comunicazione.