
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, GIULIANA LECIS COCCIA,
UMBERTO DUCATI

**Dispersione in sali fusi, mediante arco elettrico, di
metalli estranei e loro deposizione elettroforetica**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 45 (1968), n.6, p. 567–569.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1968_8_45_6_567_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/>

Elettrochimica. — *Dispersione in sali fusi, mediante arco elettrico, di metalli estranei e loro deposizione elettroforetica* (*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, GIULIANA LECIS COCCIA e UMBERTO DUCATI, presentata (**) dal Corrisp. R. PIONTELLI.

SUMMARY. — The new method of preparing metal-dispersions in molten salts by electric arc has been extended to alloys.

The results give some information on the dispersion process.

Il classico metodo di Bredig-Svedberg (1), per la preparazione di dispersioni colloidali di metalli vari, in ambiente acquoso e non acquoso, mediante arco elettrico, è stato da noi recentemente (2) esteso con successo al campo dei sali fusi. Il risultato positivo non era ovvio, data la natura ionica del mezzo; il che forse giustifica il fatto che esso non sia stato, finora, almeno a nostra notizia, preso in considerazione.

I nostri risultati appaiono presentare un notevole interesse:

1) anzitutto, dal punto di vista teorico, per le indicazioni che se ne ricavano ai fini dell'annoso problema della natura dei sistemi: metallo-sale fuso, per i quali si può ritenere ora provata la formazione di dispersioni di tipo colloidale;

2) in secondo luogo, in vista della deposizione elettroforetica di rivestimenti compatti di metalli, che siano difficilmente separabili per elettrodeposizione da mezzo acquoso ed i quali, anche da ambiente di sali fusi, quando vi siano disciolti quali composti, si separano in forma: dendritica, o pulverulenta.

Quale mezzo disperdente, abbiamo finora utilizzato alogenuri, assai diversi tra loro per caratteristiche: fisiche, chimiche ed elettrochimiche, ed, in particolare: NaCl, NaAlCl₄ e ZnCl₂.

Facendo scoccare l'arco elettrico, in un sale fuso di questo tipo, tra due elettrodi del metallo che si vuole disperdere; si ottengono dispersioni, a particelle, almeno inizialmente, assai minute, e le cui caratteristiche dipendono, ovviamente, oltreché dal mezzo, dalla natura del metallo e dalle caratteristiche dell'arco.

(*) Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 14 Dicembre 1968.

(1) V. ad esempio G. BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901; T. SVEDBERG, *Studien zur Lehre von den Kolloiden Lösungen*, Upsala 1907, pp. 125-160.

(2) R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, *Electrochimica Metallorum*, 3, 101, 171 (1968).

Quali parametri più tipici, si possono indicare: per il metallo disperso, il punto di fusione ⁽³⁾; e, per l'arco, la densità di corrente.

I tipi di dispersione da noi finora ottenuti possono essere raggruppati in relazione al mezzo disperdente impiegato, come segue:

- a) in NaCl: Ag, Cu, Au, Ni, Zr, Pt e W;
- b) in ZnCl₂: Au, Cu e Pt;
- c) in NaAlCl₄: Pb, Zn, Cd, Al, Sb, Cu, Au, Pt.

I criteri, che hanno guidato gli accoppiamenti: mezzo disperdente/metallo disperso, sono essenzialmente quelli:

- 1) di evitare reazioni di spostamento tra metallo disperso e sale disperdente;
- 2) di utilizzare sali a punto di fusione ⁽⁴⁾ adeguatamente inferiore a quello del metallo da disperdere, in modo che questo risulti solido in un intervallo di temperatura di lavoro sufficientemente ampio.

Dalle dispersioni così ottenute, è risultata possibile la deposizione elettroforetica dei metalli dispersi, in forma più o meno compatta; risultato che, come si è ricordato, ha interesse applicativo.

Abbiamo ora ritenuto interessante l'estensione del procedimento utilizzando elettrodi da assoggettare all'arco, costituiti:

- 1) da due metalli diversi;
- 2) da leghe di varia composizione.

I risultati ottenuti con la disposizione 2) presentano un interesse generale, anche ai fini del chiarimento dei processi di dispersione; per cui riteniamo non inopportuno darne preliminare notizia in questa sede.

Ad esempio, utilizzando elettrodi di lega Cu—Ni (metalli, che, come è ben noto, sono miscibili in tutto il campo di composizione); si è potuto osservare che, sotto l'azione dell'arco elettrico, i due metalli in lega si differenziano nettamente l'uno dall'altro, al punto da smiscelarsi parzialmente; cioè da fornire dispersioni, in cui i metalli dispersi sono contenuti in un rapporto diverso da quello elettrodico.

Questo non è, d'altra parte, riconducibile a una semplice distillazione frazionata; infatti il colore dell'arco, inizialmente bianco, vira successivamente al verde e infine ritorna al bianco. Si può quindi inferire che Cu, nonostante sia più bassobollente, ha minor tendenza di Ni a disperdersi, e, solo quando lo strato elettrodico superficiale si è sufficientemente impoverito in Ni, anche Cu partecipa significativamente al processo di dispersione.

Ulteriori informazioni, desumibili da questo comportamento, riguardano il grado di dispersione della sospensione metallica, che, almeno in un primo

(3) Correlabile, come è ben noto, con le proprietà atomiche reticolari (distanze interatomiche, tipo di legami) ed ioniche.

(4) I punti di fusione sono rispettivamente NaCl₂: 801° C; ZnCl₂: 283° C; NaAlCl₄: 185° (per composizione stechiometrica; con limitata variabilità al variare del rapporto AlCl₃/NaCl).

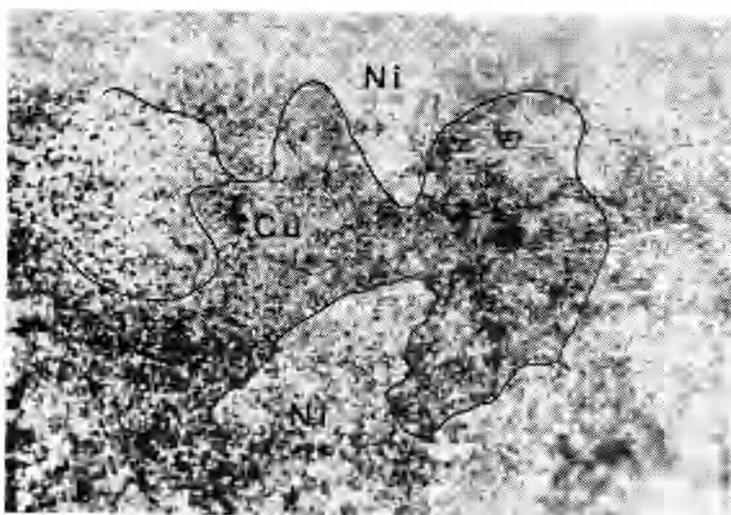
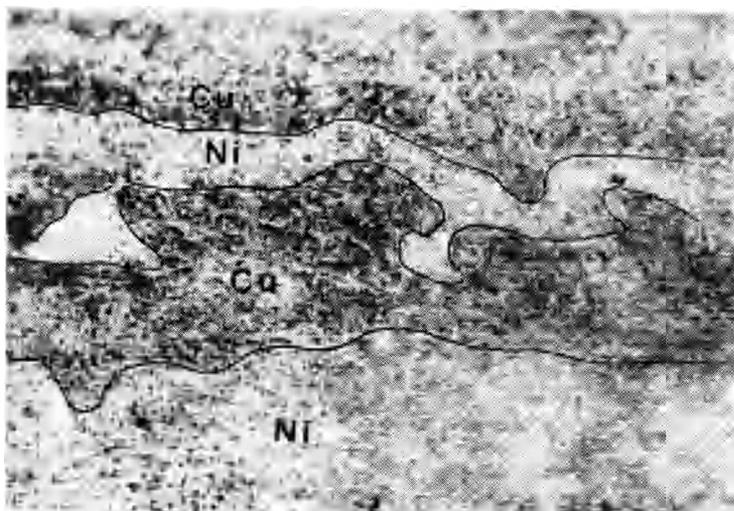


Fig. 1. - *a*) e *b*) due regioni osservate su di un deposito elettroforetico da dispersione di lega Cu—Ni ($\times 200$). Sono messe in evidenza le zone di deposito preferenziale di Cu e rispettivamente Ni.

periodo di tempo, è da considerare estremamente spinto; ad un livello anche superiore a quello delle dispersioni colloidali-classiche, essendo le micelle tanto minute da consentire lo smiscelamento della lega.

Per operazioni prolungate, questo non è più vero, perché si instaura un processo di coagulazione, con velocità fortemente dipendente dalla natura del metallo e dalle condizioni di operazione. In particolare, nel caso dei metalli puri, si era constatato che, a punti di fusione più alti, corrispondono tempi di permanenza delle dispersioni più lunghi, a parità di tutte le altre condizioni. Tra le caratteristiche del mezzo disperdente, che influenzano la stabilità della dispersione dobbiamo ricordare: il punto di fusione, che limita inferiormente il campo delle temperature di lavoro; la conducibilità elettrica; la viscosità e la densità.

Operando in NaAlCl_4 fuso, con elettrodi costituiti da leghe Cu—Ni, a diversi tenori dei costituenti; si sono ottenute dispersioni di discreta stabilità e depositi elettroforetici di composizione media: diversa da quella degli elettrodi. Si è potuto ad esempio, ottenere, su catodo verticale, un deposito elettroforetico, che presentava addirittura zone, non semplicemente sovrapposte, delle quali una nettamente più ricca in Cu (Tav. I), denunciando la disuniformità di ripartizione dei metalli nella dispersione.