
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, UMBERTO DUCATI, GIULIANA
LECIS COCCIA

**Nuove indagini sulle dispersioni di materiali metallici
in sali fusi**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 47 (1969), n.6, p. 537–539.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1969_8_47_6_537_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/>

Chimica fisica. — *Nuove indagini sulle dispersioni di materiali metallici in sali fusi* ^(*). Nota di ROBERTO PIONTELLI, UMBERTO DUCATI e GIULIANA LECIS COCCIA, presentata ^(**) dal Socio R. PIONTELLI.

ABSTRACT. — The research work concerning metal dispersions in molten chlorides, was extended to molten fluorides.

The results confirm some hypotheses made in the course of the previous work.

In precedenti pubblicazioni ⁽¹⁾, abbiamo riferito sulla dispersione, sia mediante scarica elettrica, sia con metodi di riduzione, di metalli vari e leghe in ambiente di sali fusi.

L'ambiente stesso era stato finora stranamente ignorato non solo dai pionieri, come Bredig e Svedberg e gli altri, ai quali si devono gli analoghi studi in mezzo acquoso ed organico ⁽²⁾; ma pure dai cultori della chimico-fisica e dell'elettrochimica dei sali fusi, nonostante l'evidente interesse scientifico-tecnico del problemi delle cosiddette « nebbie metalliche » o « pirosoali ».

Può forse aver determinato tale atteggiamento: da un lato, la presunzione che un ambiente tipicamente ionico potesse non prestarsi a consentire risultati analoghi a quelli ottenibili con i mezzi: acquoso ed organico; e, dall'altro, l'esito sostanzialmente negativo delle indagini sulle possibilità di identificazione dei pirosoali con dispersioni colloidali di metalli in sali fusi.

Viceversa le nostre esperienze hanno ampiamente dimostrato: sia la possibilità di estensione ai sali fusi del metodo di Bredig-Svedberg di dispersione mediante scariche elettriche, sia la possibilità (resa ovvia dai risultati stessi) di successo anche con metodi di riduzione chimica ⁽³⁾.

(*) Cattedra di Chimica Fisica del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 dicembre 1969.

(1) R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochimica Metallorum* », 3, 101 (1968).

R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochimica Metallorum* », 3, 174 (1968).

R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochimica Metallorum* », 3, 343 (1968).

R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Atti Accad. Naz. Lincei Rend. d. Cl. di Sci. fis. mat. e nat.* »; Vol. XLV (6), Ser. VIII, dicembre 1968.

R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochimica Metallorum* », 4, 20 (1969).

R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA, U. DUCATI e C. ANNOVAZZI, « *Electrochimica Metallorum* », 4, 121 (1969).

(2) G. BREDIG, *Anorganische Fermente*, Leipzig 1901. The Svedberg Studien zur Lehre von den Kolloiden Lösungen, Upsala 1907.

(3) Un anno circa dopo la pubblicazione dei nostri primi risultati, un gruppo di ricercatori Americani (KOHN e WILLMARTH, « *Science* », 163, 924 (1969)) ha ottenuto dispersioni di Au ed Ag mediante riduzione in ambiente di nitrati. Rispetto ai nostri risultati, riguardanti le dispersioni in alogenuri fusi (anche quelle ottenute per riduzione), appare singolare il fatto che, secondo gli AA. americani, i colloidi, ottenuti in ambiente di nitrati, non sono suscettibili di elettroforesi.

Le ricerche, di cui la presente Nota riassume i risultati, riguardano le dispersioni in fluoruri, i quali, per note difficoltà tecniche, sono stati studiati solo dopo prolungate indagini riguardanti i cloruri. D'altra parte, lo studio dell'ambiente di fluoruri rappresentava un'essenziale parte del nostro programma, sia per la evidente necessità di una sistematica ricerca sull'influenza del mezzo disperdente, sia per l'evidente interesse tecnico dei bagni stessi, ai quali appartengono anche quelli criolitici, tuttora gli unici utilizzati nella produzione dell'Alluminio. È anzi proprio in questo caso che il problema delle cosiddette « nebbie metalliche » si presenta con particolare importanza per la nota incidenza sui rendimenti di corrente e quindi sui consumi di energia.

PARTE SPERIMENTALE.

Sono state effettuate esperienze: di dispersione mediante scarica, di deposizione elettroforetica e misure di tensione di elettrodi inerti a contatto con il mezzo disperdente.

Quali mezzi disperdenti, sono state utilizzate le miscele di composizione eutettica: LiF—KF—NaF ; LiF—KF ; $\text{CaF}_2\text{—KF}$, a temperature poco oltre quelle di fusione.

La disidratazione dei sali di partenza deve, anche in questo caso, esser molto spinta (sotto vuoto, a temperature gradualmente crescenti per una settimana) e, per le misure, è necessario operare in atmosfera di Argon o di altro gas inerte. Materiali idonei per la preparazione delle varie parti della cella ⁽⁴⁾ sono risultati: grafite, carbone vetroso, azoturo di boro.

Quest'ultimo è stato utilizzato per le guaine di schermo per i vari tipi di elettrodi ed ha confermato il suo ottimo comportamento chimico.

La grafite, invece, per la sua porosità e la tendenza a sgretolarsi (anche al di sopra del bagno), anche in atmosfera accuratamente controllata, è fonte di contaminazione, ed in forma suddivisa interferisce sia con le esperienze di elettroforesi, sia nei rilievi tensiometrici.

Per le sue caratteristiche di: inerzia chimica, compattezza, assenza di porosità e buona conducibilità termica, il carbone vetroso è risultato il materiale più soddisfacente tra quelli da noi sperimentati.

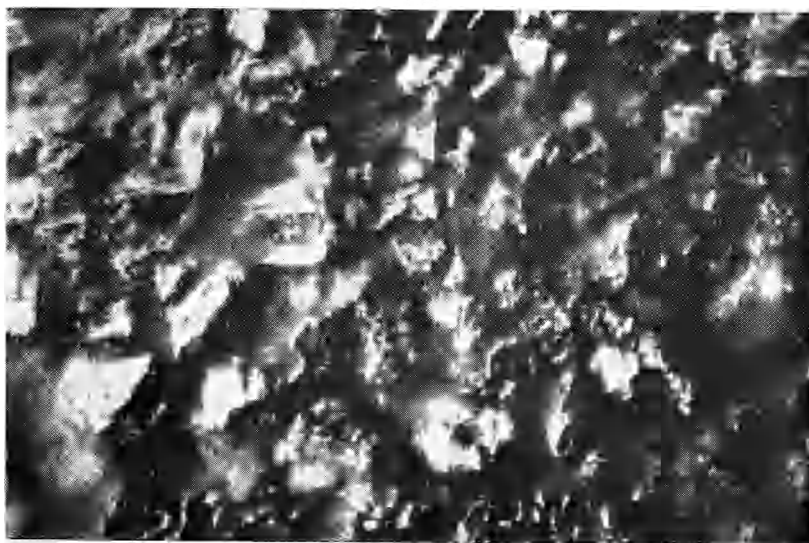
L'elevata conducibilità elettrica può implicare, peraltro, fenomeni di dispersione di corrente e di funzionamento bipolare delle pareti, i quali interferiscono con i processi elettroforetici.

RISULTATI SPERIMENTALI.

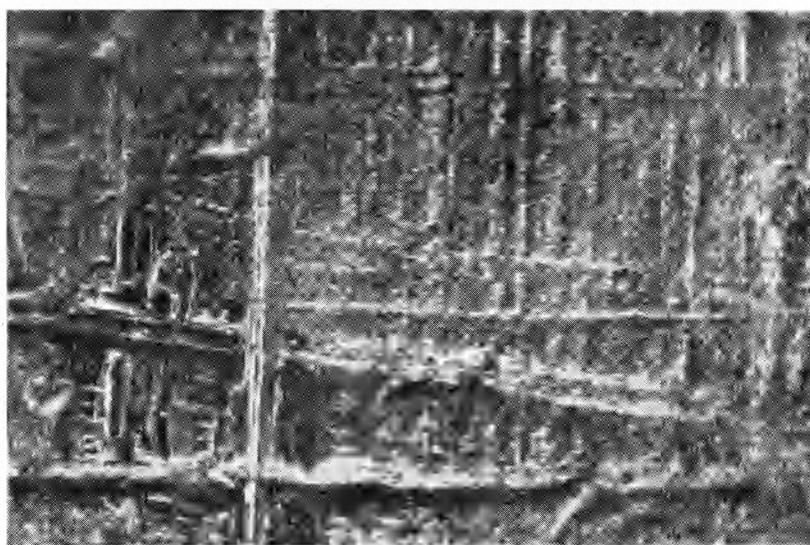
Si sono finora ottenute dispersioni di: Au, Ag, Cu, Ni, Mo.

L'innesco della scarica si produce a correnti più elevate che nel caso dei cloruri ed un regime stazionario si raggiunge spesso a d.d.c. così alte da implicare fusione degli elettrodi.

(4) Di forma analoga a quella descritta nei nostri precedenti lavori, ai quali si rimanda.



a) Deposito elettroforetico di Au su catodo di Ni da bagno LiF—KF—NaF
 $T = 500^{\circ}\text{C}$ ($\times 500$; c. s.).



b) Deposito elettroforetico di Ag su catodo di Ni da bagno di LiF—KF—NaF
 $T = 500^{\circ}\text{C}$ ($\times 500$; c. s.).

Le dispersioni ottenute sono morfologicamente simili a quelle in cloruri, pur presentando una velocità di sedimentazione più elevata. Anche per le dispersioni in fluoruri si ha cataforesi.

Le accennate difficoltà tecniche complicano peraltro le esperienze di elettroforesi ed hanno finora condotto a depositi assai meno pregevoli, dal punto di vista strutturale, di quelli dai bagni cloridrici, benché suscettibili di miglioramento per aumento della temperatura (ved. Tav. I).

Tali aumenti favoriscono l'alligazione del deposito con il materiale catodico (come si è ad esempio riscontrato nel caso della cataforesi di Ni su Cu).

Gli effetti di tensione del processo di dispersione risultano paragonabili a quelli riscontrati in NaCl, e cioè corrispondono ad una snobilitazione dell'elettrodo indicatore in un'intervallo di 150–200 mV, indipendentemente dal tipo di metallo disperso.

Al fine di precisare l'influenza del polverino grafítico (proveniente dalla disintegrazione delle parti in grafite), sia sulla formazione di depositi elettroforetici, sia sui rilievi tensiometrici, abbiamo anche effettuato esperienze preliminari di dispersione mediante scarica tra elettrodi di grafite, in celle di carbone vetroso.

Le dispersioni ottenute hanno presentato effetti tensiometrici dello stesso ordine di quelli riscontrati con i metalli, mentre il polverino appare suscettibile di cataforesi.

Si potrebbe cioè pensare, in via di ipotesi preliminare, ad una specie di innalzamento del livello termodinamico elettronico del bagno fino a soglie pressoché caratteristiche, quando in esso vengano disperse particelle suscettibili di cedere elettroni, caricandosi positivamente, come conferma il loro comportamento elettroforetico.

È stata anche considerata l'ipotesi che il riscaldamento locale, dovuto alla scarica disperdente, possa dar luogo all'intervento di effetti termoelettrici (il che potrebbe giustificare il carattere non specifico dell'effetto di tensione nei confronti della natura del metallo disperso).

La riproducibilità degli effetti di tensione, dovrebbe però in tal caso implicare:

- 1) differenze di T tra le porzioni di bagno circostanti i due elettrodi sempre riproducibili;
- 2) costanza dei parametri geometrici significativi anche al variare delle dimensioni della cella;
- 3) rapido decadimento della snobilitazione nel tempo, dovuto all'uniformarsi della T nella cella.