
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

ROBERTO PIONTELLI, UMBERTO DUCATI, GIULIANA
LECIS COCCIA, CLAUDIO CITRINI, MASSIMO LANZA

Studi sulle dispersioni di metalli in sali fusi

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 50 (1971), n.3, p. 313–324.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1971_8_50_3_313_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/>

SEZIONE II

(Fisica, chimica, geologia, paleontologia e mineralogia)

Chimica-fisica. — *Studi sulle dispersioni di metalli in sali fusi* (*).

Nota di ROBERTO PIONTELLI, UMBERTO DUCATI, GIULIANA LECIS COCCIA, CLAUDIO CITRINI e MASSIMO LANZA, presentata (**) dal Socio R. PIONTELLI.

SUMMARY. — The new method for the dispersion of metals in molten salts has been successfully extended to fused metals (Ga and especially Al).

Baths of chlorides (for Ga, Al) and fluorides (for Al) have been investigated in the range: $200^{\circ} \div 1090^{\circ}$ C.

The dispersions are coarser than for solid metals and the settling rates higher. The particles are again positively charged and can be cataphoretically plated.

The changes in the voltages of tensiometric cells, as a consequence of the formation of the dispersions, are definitely lower with Al (also solid) than with the other investigated metals.

Comparative tests by reduction with Na suggest a quite strict analogy between the dispersions obtainable with the two methods.

These results are important in view of the classic problem of the 'fogs' in aluminium cells.

INTRODUZIONE

Lo studio delle dispersioni metalliche in sali fusi mediante arco elettrico (metodo da noi realizzato e messo a punto ⁽¹⁾) è stato esteso al caso dei metalli liquidi, allo scopo di stabilire l'influenza dello stato fisico del metallo sul processo di dispersione e sulle proprietà del sistema ottenuto.

È stato studiato il comportamento di Ga ed Al; quest'ultimo anche in vista dell'interesse tecnologico che presenta la conoscenza delle nebbie in bagni criolitici, quale fonte di perdita nei rendimenti di produzione del metallo nelle celle industriali.

Prove comparative sono state effettuate anche realizzando la dispersione di Al per riduzione con Na.

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

(**) Nella seduta del 13 marzo 1971.

(1) R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochim. Metall.* », 3, 101 (1968); R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochim. Metall.* », 3, 171 (1968); R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochim. Metall.* », 3, 343 (1968); R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Electrochim. Metall.* », 4, 20 (1969); R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA, U. DUCATI e C. ANNOVAZZI, « *Electrochim. Metall.* », 4, 121 (1969); R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA, U. DUCATI, C. ANNOVAZZI, C. CITRINI e M. LANZA, « *Electrochim. Metall.* », 4, 287 (1969); R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, « *Acc. Naz. Lincei* », Serie VIII, vol. XLV, fasc. 6. Dicembre 1968; R. PIONTELLI, U. DUCATI e G. LECIS COCCIA, « *Acc. Naz. Lincei* », Serie VIII, vol. XLVII, fasc. 6. Dicembre 1969; U. DUCATI, G. LECIS COCCIA, C. CITRINI e M. LANZA, « *Rend. Ist. Lombardo Sc. e Lett.* », in corso di stampa.

PARTE SPERIMENTALE

1) DISPERSIONI MEDIANTE ARCO DI METALLI LIQUIDI.

1.1) *Metodi sperimentali.*

Si sono ottenute dispersioni di Ga (p.f. 29,8°C) in NaAlCl₄ (p.f. 151°C) a 200°C.

Al (p.f. 660°C) è stato disperso nei seguenti bagni:

- 1) miscela eutettica LiCl—KCl (p.f. 450°C);
- 2) miscela equimolare KCl—NaCl a p.f. minimo (p.f. 658°C);
- 3) miscela eutettica LiF—NaF—KF (p.f. 454°C);
- 4) criolite Na₃AlF₆ (p.f. 1000°C).

Le temperature operative erano di 700°C per i primi tre bagni, e di 1050–1100°C per la criolite.

Con bagni cloridrici, a 200°C, si sono usate celle di Pyrex, che permettono l'osservazione diretta del processo di dispersione; a T maggiori (700°C) invece si sono usati vetro Supremax ed Al₂O₃ sinterizzata.

Con l'eutettico LiF—NaK—KF si è usato un crogiolo di C vetroso, contenuto in un proiettore di quarzo, oppure la cella in Hastelloy C, altrove descritta ⁽²⁾, adatta particolarmente ai bagni criolitici.

I dispositivi per la dispersione differiscono da quelli già descritti per metalli solidi in quanto:

- 1) le superficie elettrodeiche sono orizzontali;
- 2) si impiega un elettrodo liquido ed un contro elettrodo solido di altra natura.

Per Ga è stato impiegato (fig. 1) un tubo di Pyrex, nel quale era inserito un filo di W portacorrente, piegato ad U e chiuso nel punto più basso in modo da lasciare nel ramo più corto

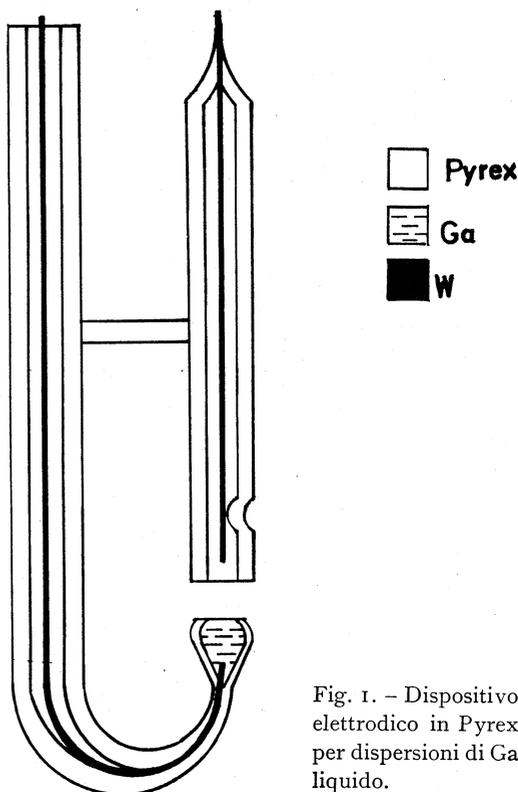


Fig. 1. - Dispositivo elettrodeico in Pyrex per dispersioni di Ga liquido.

(2) U. DUCATI, G. LECIS COCCIA, C. CITRINI e M. LANZA, « Rend. Ist. Lombardo Sc. e Lett. », in corso di stampa.

una piccola coppa, i cui orli erano ripiegati leggermente verso l'interno. La coppa veniva poi riempita di Ga fuso mediante un capillare. In questo modo:

1) la superficie libera dell'elettrodo era abbastanza piccola da permettere lo scoccare dell'arco a correnti relativamente modeste, ottenute con il circuito descritto nelle note precisate;

2) il metallo non fuoriusciva dalla coppa, né poteva essere spinto verso il basso dall'azione meccanica dell'arco;

3) la distanza interelettrodica si manteneva approssimativamente costante durante l'esperienza, e pari a circa 8 mm.

Il controelettrodo era formato da un filo di W ($\varnothing = 2$), contenuto entro una guaina di Pyrex, aperta in basso e saldata con un ponte di vetro alla precedente. Nella guaina era praticato, al di sopra dell'estremità del filo, un foro

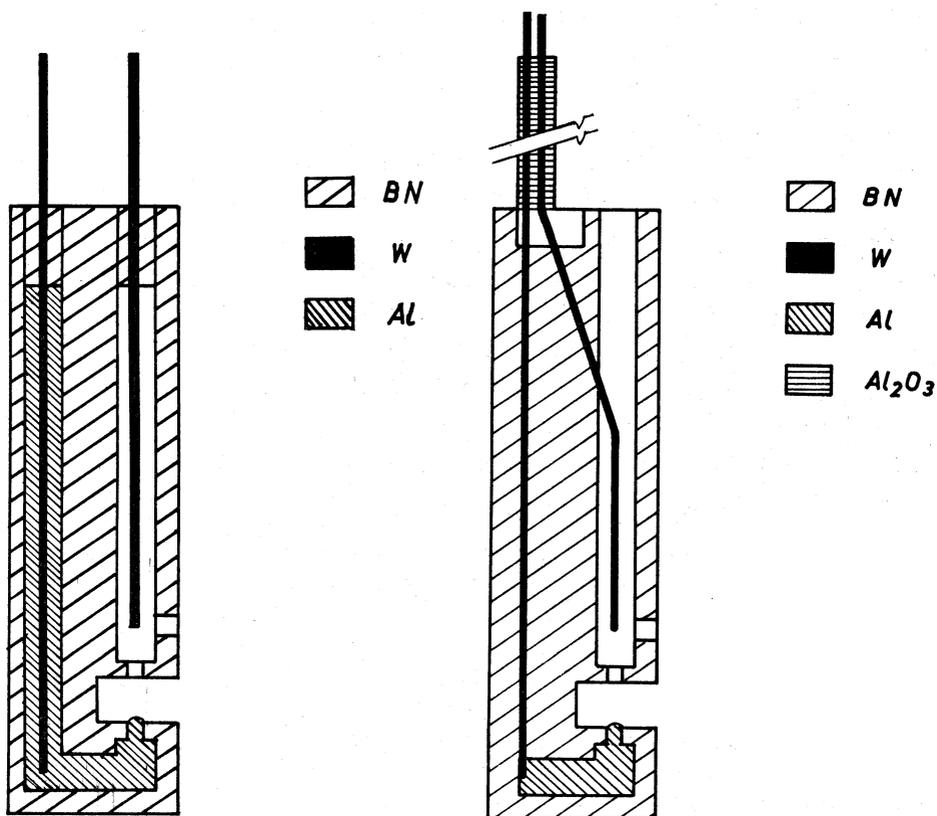


Fig. 2 a. - Dispositivo elettrodo in BN per dispersioni di Al fuso in bagni cloridrici.

Fig. 2 b. - Dispositivo elettrodo di BN per dispersioni di Al fuso in bagni fluoridrici.

laterale, che, permettendo i movimenti convettivi, facilitava grandemente l'asportazione del materiale disperso e la sua distribuzione nel bagno. Il filo di W era ricoperto, per quasi tutta la sua lunghezza, da una guaina di vetro più sottile, affinché le d.d.c. potessero raggiungere i valori necessari all'innesco

ed al mantenimento dell'arco, pur restando le intensità di corrente non eccessive.

La scelta di W è stata suggerita dalla sua notevole « durezza catodica »: in effetti, nelle condizioni impiegate, non si è mai verificata dispersione contemporanea di W. Inoltre W non forma facilmente lega con Ga ed Al.

Nel caso di Al, il dispositivo di dispersione è stato modificato come segue (cfr. fig. 2 a):

1) si è impiegato azoturo di boro sinterizzato, in considerazione dell'aggressività dei bagni e delle alte temperature;

2) la coppa è stata sostituita da un condotto a forma di J, che veniva riempito, prima dell'esperienza, con Al fuso, nel quale si inseriva un filo di W portacorrente, lasciando poi solidificare il metallo. L'elettrodo veniva poi solo parzialmente immerso nel bagno, al momento dell'esperienza, in maniera che Al giungesse a fusione soltanto nella parte inferiore, mentre in alto restava una zona solida. Questa:

a) manteneva fisso il filo di W;

b) impediva che Al fuso uscisse dal basso (per effetto della gravità) o dall'alto (sotto la spinta dell'arco elettrico), rendendo quindi sensibilmente costante la distanza interelettrodica ⁽³⁾.

Modifiche non sostanziali sono state apportate per l'uso di questo dispositivo nella cella di hastelloy (fig. 2 b).

Per la misura delle tensioni è stata impiegata una pila tensiometrica (P.T.) composta, per bagni di cloruri, da:

1) un elettrodo indicatore (E.I.) di Ni;

2) un elettrodo di riferimento (E.R.) ad Ag/AgCl in un tubo di Pyrex separato dal bagno mediante un lungo capillare.

Invece, in fluoruri, si sono usati in prevalenza:

1) un (E.I.) in Re parzialmente schermato da BN;

2) un (E.R.) ad Al/Al₂O₃ del tipo già descritto.

(3) Ciò era reso possibile dal fatto che la cella era situata nel forno in posizione tale che, per il gradiente termico inevitabilmente presente, la parte superiore dell'elettrodo, che sporgeva dal bagno, restasse a temperatura inferiore a quella di fusione di Al.

Tale gradiente tenderebbe a dare una certa imprecisione sistematica alle misure di tensione. Riteniamo però che l'inerente errore sia piccolo, in considerazione dei seguenti fatti:

α) l'elettrodo di riferimento e quello indicatore si trovano praticamente alla stessa quota;

β) in conseguenza della forte agitazione del bagno dovuta all'arco elettrico, la temperatura del bagno stesso tende ad uniformarsi, localizzando così la massima parte del salto termico in corrispondenza del pelo libero;

γ) in ogni caso, vengono riportati i valori di tensione con l'approssimazione ± 10 mV, entro la quale rientra ampiamente qualsiasi effetto termoelettrico o termoelettromotore;

δ) probabilmente esiste anche un certo gradiente termico radiale (nei limiti consentiti da β)), che si sovrappone al precedente e non è comunque eliminabile.

La preparazione dei sali e gli altri accorgimenti sperimentali sono già stati descritti nelle note precitate. Tutte le esperienze sono state condotte in atmosfera controllata di Argon.

1.2) *Risultati.*

L'osservazione diretta del processo di dispersione e della successiva evoluzione del sistema, quando possibile; l'analisi del bagno dopo il raffreddamento, e lo studio oscillografico delle caratteristiche tensione-corrente hanno permesso di stabilire alcuni fattori che differenziano le dispersioni di metalli liquidi da quelle di metalli solidi, nell'ambito di una sostanziale analogia qualitativa. Possiamo infatti affermare che:

1) è possibile innescare e mantenere un arco elettrico in bagni salini fusi fra un elettrodo liquido ed uno solido;

2) le d.d.c. apparenti (dell'ordine di qualche centinaio di A/m²) sono lievemente maggiori di quelle necessarie con elettrodi solidi; lo stesso si può dire delle tensioni, dovendosi però tener conto della diversa geometria degli elettrodi, ed in particolare della maggiore distanza interelettrodica;

3) in condizioni geometriche sfavorevoli (come in condizioni di eccessiva area di metallo liquido a contatto col bagno), si nota una violenta emissione di goccioline metalliche grossolane, che facilmente vanno ad accumularsi sul controlettrodo di W.

In ogni caso la dispersione appare contenere, fin dal primo momento, particelle di dimensioni maggiori che con elettrodi solidi;

4) anche la velocità di coalescenza delle micelle risulta piuttosto elevata, soprattutto alle temperature maggiori;

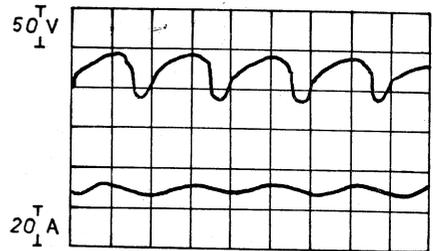
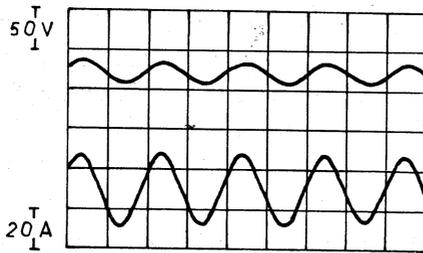
5) di conseguenza, si ha un'alta velocità di sedimentazione della dispersione, che si può orientativamente ritenere dieci volte più rapida che per metalli solidi; la sedimentazione è praticamente completa dopo circa un'ora di permanenza;

6) è quindi stato impossibile fare misure della distribuzione dimensionale delle particelle col metodo gravimetrico, anche a causa della difficoltà tecniche correlate all'aggressività dell'ambiente ed alle temperature di lavoro; in ogni caso tale misura avrebbe scarso significato in conseguenza dell'alta velocità di coalescenza;

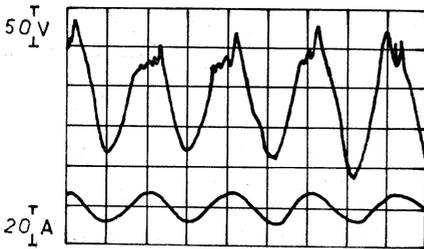
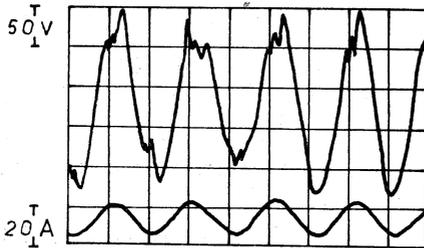
7) le caratteristiche tensione-corrente appaiono in generale più irregolari che nel caso dei metalli solidi; si nota inoltre la dissimmetria di comportamento dei due elettrodi (ved. figg. 3, 4):

8) l'influenza della composizione del bagno è del tutto analoga a quella riscontrata con elettrodi solidi; in particolare i fluoruri richiedono d.d.c. e tensioni più elevate dei cloruri e del cloroalluminato; probabilmente a causa delle maggiori conducibilità (elettrica e termica), che rendono più elevate, rispettivamente, la corrente di conduzione ohmica e la potenza smaltita.

La carica delle particelle è stata studiata in base al comportamento elettroforetico, e risulta in ogni caso positiva, come per la dispersione di metalli solidi; non è stato però possibile ottenere una valutazione quantitativa di tale carica, né del rapporto: carica/raggio delle micelle.



b)



a)

Fig. 3 *a*. - Rilevi oscillografici tensione-corrente relativi alla dispersione di Al liquido in NaCl-KCl.

Fig. 3 *b*. - Rilevi oscillografici tensione-corrente relativi alla dispersione di Al liquido in LiCl-KCl.

Sono stati ottenuti depositi cataforetici su lamine: di Ga su Cu e Ni; di Al su Ni e C vetroso; l'aspetto morfologico di tali depositi è poco significativo, essendo il metallo liquido. La possibilità di deposito su C vetroso esclude comunque l'ipotesi che la deposizione stessa sia dovuta semplicemente alla formazione di una lega fra metallo disperso e catodo (4).

(4) Un processo di questo tipo deve però essere tenuto presente, in quanto si è riscontrato una deposizione spontanea e massiccia di Ga su Cu.

Caratteristici sono peraltro gli effetti di tensione ottenuti nel caso di dispersioni di Al: si nota infatti una snobilitazione dell'E.I., dell'ordine di 30 mV. in bagni sia di cloruri, sia di fluoruri. Questi valori sono sensibilmente più bassi di quelli ottenuti con tutti gli altri metalli (≈ 250 mV in cloruri e 150 — 200 mV in fluoruri). Questo è però attribuibile ad un peculiare comporta-

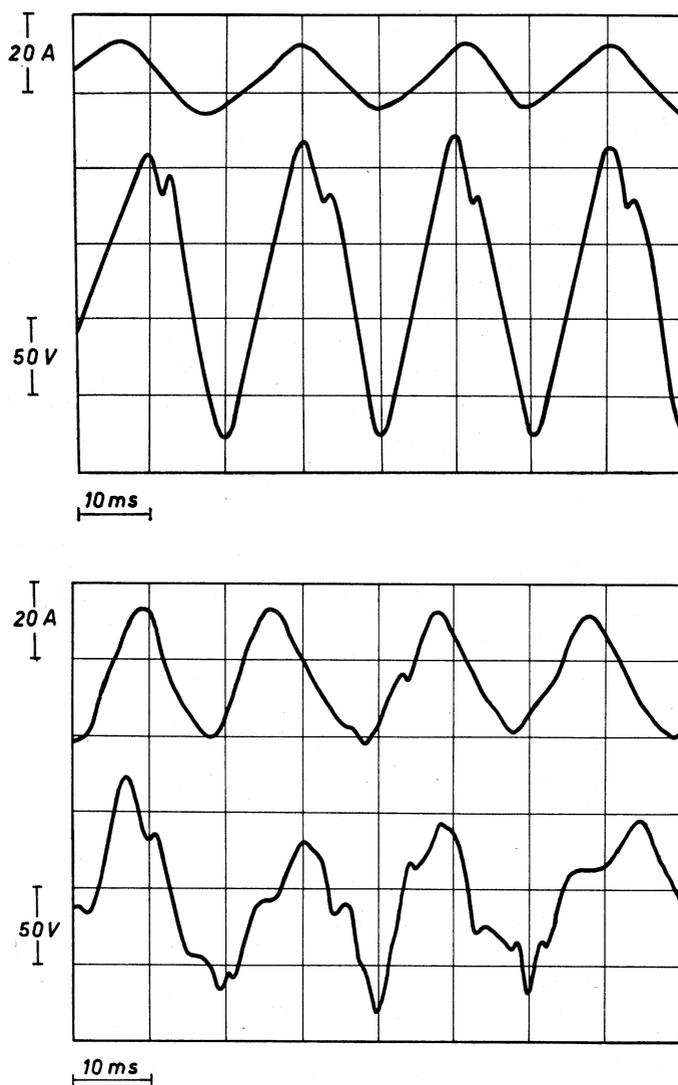


Fig. 4. — Rilievi oscillografici tensione-corrente relativi alla dispersione di Al liquido in bagno di fluoruri fusi.

mento di Al, e non al suo stato di aggregazione; infatti in NaAlCl_4 anche la dispersione di Al solido dava snobilitazioni dell'ordine di 100 mV, contro i 500 mV degli altri metalli. Prove di confronto eseguite con Cd (liquido in cloruri) hanno fornito infatti valori di tensione dell'ordine di 250 mV.

2) DISPERSIONE DI Al PER RIDUZIONE.

Allo scopo di estendere le conoscenze sulle dispersioni di metalli liquidi in bagni di sali fusi, con particolare riguardo per Al, è stata studiata la dispersione di questo metallo mediante riduzione di un suo sale con Na ⁽⁵⁾.

I bagni base sono stati: NaCl—KCl (miscela equimolare) a 700° C; miscela di composizione eutettica LiF—NaF—KF a 800° C; miscele di fluoruri alcalini e di Al e inoltre criolite a 1090° C.

2.1) *Bagni di cloruri.*

Per i bagni di cloruri si è usata normalmente una cella in Al₂O₃ sinterizzata, chiusa con un tappo di teflon nel quale erano praticati numerosi fori, che servivano, oltre che ad immettere Argon per mantenere un'atmosfera inerte, ad inserire:

1) un anodo per la dissoluzione di Al ⁽⁷⁾, consistente in un tubo di Supremax chiuso in basso e munito di un foro laterale, contenente Al (liquido alle T operative) ed un filo di W portacorrente inserito nell'Al e schermato dal bagno mediante una guaina di Supremax;

2) due elettrodi uguali, formati da un tubo di Al₂O₃, entro il quale si trovavano, a partire dal basso:

a) un tappo di BN sinterizzato, con alcuni fori capillari per consentire il contatto col bagno;

b) polvere di BN;

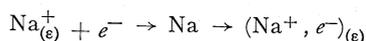
c) un setto di cemento alluminoso;

d) un po' della miscela costituente il bagno, entro la quale era inserito un filo di W, a contatto con una lega fusa Pb—Na.

Di questi due elettrodi: uno fungeva da E.R. per la P.T. per misure di tensione, l'altro serviva come controelettrodo isolato dal bagno, sia durante la dissoluzione anodica di Al, sia durante la formazione di Na e l'elettroforesi;

3) una lamina di Ni quale elettrodo per la formazione di depositi cataforetici delle dispersioni ottenute; tale lamina veniva utilizzata anche come E.I. per misure degli effetti di tensione;

(5) Il sodio veniva introdotto nel bagno per elettrolisi su catodo di Ni, con una reazione che può essere così schematizzata:



(analoga reazione va scritta per K). Il simbolo $(\text{Na}^+, e^-)_{(e)}$ sta ad indicare che, con ogni probabilità, Na non è disciolto sotto forma atomica neutra, bensì almeno parzialmente dissociata in ioni ed in elettroni che vanno ad occupare una «posizione reticolare anionica vacante» nella struttura localmente ordinata del liquido ⁽⁷⁾.

(6) R. PIONTELLI, G. LECIS COCCIA e U. DUCATI, *Ricerche sul comportamento elettrodico del sodio in bagni di sali fusi*, «Electrochim. Metall.», 3, 288 (1967).

(7) Indicheremo convenzionalmente con Al³⁺ il prodotto di tale dissoluzione anodica di Al, senza pregiudizio dell'effettivo stato di legame assunto nel bagno.

4) un filo di Ni (isolato con una guaina di Supremax), che fungeva da catodo per la formazione nel bagno di Na (o di K).

Per le prime esperienze è stata usata una cella di Supremax, allo scopo di poter osservare direttamente l'aspetto del bagno.

Sono state effettuate numerose esperienze, nelle quali si sono variati:

- 1) l'ordine di produzione di Na (K) e di Al^{3+} (nelle forme che tale ione può assumere nel bagno), anche in più stadi alternati;
- 2) le correnti impiegate (dell'ordine di qualche centinaio di mA);
- 3) i tempi di elettrolisi (dell'ordine del minuto).

I quantitativi di Na (K) o di Al^{3+} prodotti venivano valutati in base alla carica fatta circolare, nell'ipotesi (senz'altro attendibile nelle nostre condizioni di lavoro) di rendimenti di corrente praticamente unitari.

Tra un'operazione e l'altra era lasciato un intervallo di qualche minuto per permettere che la composizione del bagno tornasse uniforme (in virtù anche di un gorgogliamento di Argon).

Le misure di tensione venivano fatte in assenza di circolazione di corrente; i valori riportati sono sempre quelli, praticamente stazionari, che si ottengono dopo alcuni minuti di riposo.

I risultati delle varie esperienze possono essere così sintetizzati:

1) è possibile ottenere dispersioni di Al metallico, sotto forma di particelle molto simili a quelle riscontrate negli studi con arco elettrico, anche mediante riduzione con Na;

2) l'aspetto della dispersione ottenuta, sia alla T operativa, sia dopo solidificazione del bagno, non dipende sostanzialmente dall'ordine con cui vengono eseguite le operazioni, sia per quanto riguarda l'apparente granulometria delle particelle, sia per il colore (rossastro a $700^{\circ}C$, violetto-rosa o azzurro nel bagno solidificato), e neppure dai rapporti di massa di Na e di Al^{3+} , entro un ampio intervallo;

3) le particelle di Al presentano mobilità cataforetica, ed hanno fornito depositi ad esempio su Ni e su Au;

4) le tensioni misurate dalla P.T. mostravano, durante il processo, il seguente comportamento:

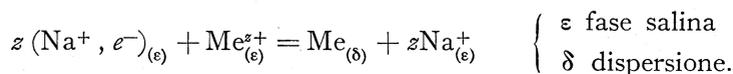
a) nel caso che fosse prodotto prima Na (K), si aveva una snobilitazione dell'E.I. che superava in genere 1 V; per successiva produzione di Al^{3+} (con contemporanea formazione della dispersione) si riduceva la snobilitazione a circa 100 mV;

b) producendo prima Al^{3+} , si aveva una snobilitazione di 10 — 20 mV, che saliva a 100 mV dopo la produzione di Na.

2.2) *Bagni di fluoruri.*

Dispersioni di Al, a temperature superiori a quelle di fusione del metallo, sono state ottenute in ambiente di fluoruri con metodi di riduzione chimica, analogamente a quanto fatto per vari metalli in ambiente di cloruri.

I metodi sperimentali non differiscono in linea di principio da quelli precedentemente adottati, che sfruttano l'equilibrio di ossido-riduzione:



È stato però necessario modificare leggermente la tecnica sperimentale, a causa della notevole aggressività delle soluzioni di metalli alcalini in fluoruri.

In particolare non è possibile utilizzare materiali refrattari usuali, a base di ossidi, che sono notoriamente disciolti da fluoruri, né BN sinterizzato, a causa, oltre che delle inadeguate caratteristiche meccaniche, dell'insoddisfacente comportamento di fronte a metalli alcalini ad alta T.

Poiché si doveva, inoltre, prevedere la possibilità che fossero raggiunte, nel corso di alcune esperienze, pressioni abbastanza elevate (alcune atm), si è dovuto ricorrere alla cella completamente metallica, una descrizione dettagliata della quale è stata già pubblicata ⁽⁸⁾. Con questo dispositivo, è possibile effettuare misure di tensione e, con particolari accorgimenti riguardanti la disposizione e la geometria degli elettrodi, è possibile far passare corrente.

Il sale pretrattato veniva introdotto nella cella e lentamente riscaldato fino a fusione, in atmosfera di Argon sotto leggera pressione. Una volta fuso il sale, si attendeva che la f.e.m. di una pila tensiometrica ((PT) costituita da un elettrodo indicatore di Re immerso nel bagno e dalla semicella di riferimento W/Al/Na₃AlF₆ + Al₂O₃// opportunamente separata) raggiungesse un valore stazionario; quindi si permetteva l'ingresso nella cella a piccole quantità pesate di Na proveniente da una camera stagna.

Dopo ogni aggiunta si attendeva che la P.T. raggiungesse un nuovo valore di permanenza e poi si ripeteva l'operazione eventualmente alternando alle aggiunte di Na, aggiunte di sali di Al.

I bagni di fluoruri impiegati sono stati:

- 1) una miscela LiF—KF—NaF di composizione eutettica (pf. $\approx 460^\circ\text{C}$);
- 2) la stessa con aggiunte varie di criolite (Na₃AlF₆);
- 3) criolite pura.

I metodi di essiccamento sono quelli già descritti. Le temperature di lavoro sono state: in alcuni casi 800, in altri 1090° C; durante le esperienze il sale era tenuto sotto una leggera pressione di Argon, e le aggiunte di Na o sali di Al venivano fatte in atmosfera rigorosamente controllata, escludendo cioè qualsiasi contatto con l'aria.

(8) Vedi nota (2).

2.3) *Risultati.*

Le condizioni di lavoro non consentono l'ottenimento di dati di tensione riproducibili con scarti inferiori a qualche per cento (9).

Riportiamo perciò in Tabella I alcuni valori relativi a qualche caso particolare, a scopo indicativo. In essa $-\Delta V_1$ rappresenta la snobilitazione relativa all'aggiunta di Na e $-\Delta V_2$ quella totale relativa all'aggiunta sia di Na, sia di Na_3AlF_6 , entrambe rispetto al valore iniziale di f.e.m. della P.T.

TABELLA I.

T° C	Sale fuso	% (peso) Na aggiunto	Snobilita- zione $-\Delta V_1$ (V)	% peso Na_3AlF_6 aggiunto	Snobilita- zione $-\Delta V_2$ (V)
800°	LiF-KF-NaF	0,7	0,930	eccesso	0,430
800°	LiF-KF-NaF	0,5	0,600	eccesso	0,410
1090°	LiF-KF-NaF	0,5	0,500	eccesso	0,400
1090°	LiF-KF-NaF + + Na_3AlF_6 30%	0,5	—	(30%)	0,420
1090°	LiF-KF-NaF + + Na_3AlF_6 30%	0,8	—	(30%)	0,340
1090°	Na_3AlF_6	1,0	—	—	0,110

I dati riportati, per le evidenti analogie con quelli relativi a esperienze in ambienti di cloruri, suggeriscono l'ipotesi di una analogia anche morfologica fra i sistemi citati.

Una verifica è stata ottenuta con esperienze di mobilità elettroforetica. La necessità di evitare un funzionamento tipo elettrodo bipolare delle pareti della cella ha imposto la realizzazione di una geometria elettrodica a simmetria radiale con catodo di forma toroidale, in Ni, e anodo centrale. Lo scomparto anodico era separato dal resto del bagno con un dispositivo del tipo di quello usato per gli elettrodi di riferimento.

Si è potuta constatare la migrazione cataforetica di una dispersione di Al, precedentemente ottenuta per riduzione con Na in grande eccesso.

(9) A causa della difficoltà di ottenere una buona disidratazione di bagni fluoridrici fusi evitandone la parziale idrolisi; inoltre la temperatura elevata rende molto sensibile il valore della f.e.m. della P.T. a variazioni anche modeste di composizione. Presumibilmente anche l'attività di $(\text{Na}^+, e^-)_{(e)}$ è molto influenzata dalla composizione relativa dell'elettrolita.

CONCLUSIONI

1) L'estensione al caso dei metalli liquidi (Ga, Al) del nostro metodo di dispersione in sali fusi ha condotto a risultati positivi, pur risultando le dispersioni più grossolane (presumibilmente per la maggior importanza dell'azione disperdente di tipo meccanico), e quindi meno stabili.

Le particelle appaiono anche in questo caso suscettibili di deposizione cataforetica.

L'effetto di tensione dovuto alla formazione della dispersione di Al è dell'ordine di soli 30 mV, in bagni sia di cloruri, sia di fluoruri (il che è correlabile al fatto che anche le dispersioni da Al solido forniscono effetti di tensione molto inferiori a quelli degli altri metalli).

2) Le dispersioni, ottenibili per riduzione con Na (sia prodotto nel bagno mediante apposita elettrolisi, sia introdottovi) forniscono un risultato analogo, per aspetto e comportamento.

Sembra così conseguito un notevole progresso nelle conoscenze delle « nebbie » nelle celle di produzione, di Al.

Trova in particolare ulteriore conferma l'ipotesi (da lungo tempo da noi avanzata ⁽¹⁰⁾) secondo la quale la liberazione catodica di Na, quale processo parassita ⁽¹¹⁾, rispetto al processo principale di liberazione di Al, a partire dalle speci aventi il carattere di « donatori di Al », può consentire, in seguito a diffusione del sodio verso regioni di bagno più ricche in Al, formazione di dispersioni di Al, le quali (insieme all'eventuale residuo Na) vengono ossidate dai prodotti anodici (in particolare CO₂).

(10) R. PIONTELLI, « Chimica e Ind. », 22, 501 (1940); « J. Chimie Phys. », 49, 29 (1952); « Electrochim. Metall. », 1, 191 (1966).

(11) Provocato dall'impoverimento dello strato catodico rispetto ai donatori di Al, i quali vi pervengono essenzialmente per diffusione.