

CONTRIBUTO ALLA CONOSCENZA DEL COMPORTAMENTO
ELETTROCHIMICO DEL COBALTO MONOCRISTALLINO

I - BAGNI CLORIDRICI

Nota (*) del m. e. ROBERTO PIONTELLI, BRUNA RIVOLTA,
BRUNO MAZZA e FRANCO MAGNONI

Presentata dal m. e. Roberto Piontelli
(Adunanza del 30 maggio 1963)

Sunto. — Il comportamento elettrodico di superfici di Co monocristallino della forma esagonale, orientate secondo i piani: (1010), (0001), (1120), è stato studiato, in bagni di CoCl_2 0,5 M + H_3BO_3 0,5 M, saturati di H_2 , con tenori vari di acido libero, dal lato: sia anodico, sia catodico, in condizioni varie di: T, d.d.e., durata.

Sono state anche effettuate determinazioni di rendimento di corrente, e sono stati studiati gli effetti morfologici di modificazione delle superfici elettrodiche. Le tensioni di elettrodo, in assenza di correnti imposte, assumono il carattere di « tensioni di idrogeno ».

Le sovratensioni sono: elevate da entrambi i lati; praticamente non influenzate dall'orientamento; scarsamente influenzate, dal lato catodico, dal pH, al crescere del quale decrescono invece notevolmente le sovratensioni anodiche.

Esse sono regolarmente depresse dagli aumenti di T.

Resta confermata, anche in soluzioni cloridriche, la tendenziale inerzia elettrochimica di tipo cinetico del Co, in conformità alle sue proprietà ioniche e reticolari.

Le ricerche sistematiche, da tempo in corso presso questo Laboratorio, sul comportamento elettrochimico dei monocristalli metallici (1) sono state estese (si tratta, ancora una volta, delle prime esperienze in

(*) Le presenti ricerche sono state eseguite nell'Istituto di Chimica-Fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico di Milano, Laboratorio del Gruppo di ricerche « Elettroliti e processi elettrochimici » del C.N.R.

B. Mazza ha fruito di un sussidio concesso dalla Ditta « Oronzio De Nora, Impianti Elettrochimici », Milano.

questo campo) ai processi elettrolici, nei quali: superfici monocristalline-orientate di cobalto scambiano ioni Co^{2+} con soluzioni di CoCl_2 .

E' stata studiata l'influenza: dell'orientamento cristallografico, della temperatura (T), del pH, sui valori della tensione di elettrodo e sulle sue leggi di dipendenza dalla densità di corrente (d.d.c.); cioè sui fenomeni di sovratensione anodica e catodica.

E' stato anche effettuato uno studio degli aspetti strutturali più tipici del comportamento degli elettrodi di fronte: sia all'attacco anodico, sia alla deposizione catodica.

Rassegna dei principali lavori inerenti al comportamento elettrochimico del Co policristallino.

Glasstone (2) ha misurato la tensione di deposizione del cobalto da soluzioni di CoSO_4 1N, a 15°C , con varie concentrazioni e d.d.c. Secondo questo A. essa sarebbe indipendente dalla concentrazione degli ioni idrogeno e dell'anione presente.

Le tensioni di deposizione del Co, da soluzioni di cloruro e bromuro, sono state determinate da Verdieck, Ksycki e Yntema (3).

Il meccanismo e la cinetica della elettroreduzione del Co^{2+} è stata studiata da Sanborn (4). Fischer (5) ha discusso l'origine della sovratensione nella elettrodeposizione del Co.

Co può essere anodicamente: attivo, od invece passivo, in relazione: alla natura del bagno, a d.d.c. ed a T. Secondo Hedges (6), in una soluzione al 50% di acido solforico, il solfato cobaltoso si forma anodicamente a d.d.c. sotto i 700 A/m^2 . A questa d.d.c., la tensione sale bruscamente, con forti oscillazioni e con sviluppo di ossigeno alle tensioni più alte. Sopra i 2500 A/m^2 , l'anodo rimane permanentemente nello stato passivo, con sviluppo di ossigeno. Si ha tuttavia dissoluzione di Co anche passivo, con formazione di solfato cobaltico.

Ancora Hedges, con bagni di acidi: cloridrico, nitrico e di solfato d'ammonio, e solfato di sodio, non ha trovato passivazione. In soluzioni di NaOH all'8% e KCN 20%, Co si passiva, e tale resta dopo tolta la corrente.

Grube (7) ha pure studiato la passivazione di Co in soluzioni alcaline. In soluzioni di $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Co si passiva a tutte le concentrazioni e d.d.c..

Il comportamento anodico e la passivazione del Co sono stati recentemente esaminati da El Wakkad e Hickling (8), che hanno studiato le fasi iniziali della polarizzazione anodica mediante registrazioni oscillografiche, in un largo intervallo di condizioni. In soluzioni alcaline, sono stati distinti tre gradi di ossidazione, attribuiti a formazione di CoO , Co_2O_3 e CoO_2 , prima dell'inizio di sviluppo di ossigeno.

Ivanovskaya (9), in uno studio sulle peculiarità della elettrodeposizione dei metalli del gruppo del ferro, asserisce che l'alta sovratensione durante la elettrodeposizione, può essere dovuta al fatto che gli atomi di questo gruppo hanno momenti di spin finiti. L'orientamento di questi momenti può precedere la cristallizzazione e rendere la formazione di una nuova fase estremamente difficile.

Secondo Vagramyan e Solov'eva (10), la determinazione della relazione tra polarizzazione e d.d.c., non è sufficiente a delucidare il meccanismo della polarizzazione.

Da El Wakkad e Salem (11) è stata esaminata la formazione di film di ossidi sulla superficie metallica. Sono state determinate le tensioni standard del Co, in soluzione di CoSO_4 , a 25°C , che sono risultate: 0,2371 V fuori dal contatto dell'aria e 0,2154 V all'aria.

La polarizzazione catodica è stata studiata da Chernobrov e Kolonina (12), in soluzioni di SO_4^{2-} ($\text{pH} = 5,3 \div 5,5$), Cl^- ($\text{pH} = 4,1 \div 4,3$).

L'aggiunta di H_3BO_3 snobilita le tensioni catodiche, accrescendo l'energia di attivazione. Co è stato depositato a tensioni: più positive da HCl che da H_2SO_4 . Ciò è attribuito all'adsorbimento di Cl^- sul catodo.

Da Schwabe (13) è stata studiata la passività di Ni e Co. Secondo questo autore, il fatto che la dissoluzione anodica di Ni è affetta da maggiori sovratensioni, rispetto a quella di Co, indica un meccanismo di passivazione, in cui l' O_2 adsorbito impedisce agli anioni di penetrare nel doppio strato. La tendenza di Ni e Co a passivarsi in soluzione alcalina, si spiega in quanto questo strato passivante non può essere disciolto dagli H^+ , o rimpiazzato dagli anioni.

Da Popkov, Klimashenko e Vagramyan (14) è stato fatto uno studio sulla elettrodeposizione di Ni, Co e Fe su catodo solido e liquido.

La deposizione di questi metalli su elettrodo di mercurio liquido è affetta da sovratensione: considerevolmente maggiore, rispetto alla deposizione su catodi solidi.

Le esperienze di Zinov'ev, Sheinin e Kheifetz (15) dimostrerebbero,

in base a misure oscillografiche, che la cinetica della scarica ed ionizzazione di Co, in soluzione di solfato di cobalto, corrisponde alle previsioni della teoria della scarica lenta. Dagli oscillogrammi di apertura della corrente polarizzante anodica sono stati determinati i valori della corrente di scambio ed il coefficiente α (cinetico di trasmissione), in soluzioni di solfato di varie concentrazioni. Il coefficiente α è: indipendente dalla concentrazione ed uguale a 0,65. Il valore standard della corrente di scambio è stato valutato di $3 \cdot 10^{-5}$ A/cm². Misure oscillografiche, effettuate dagli stessi AA, indicherebbero che, a 25°C, la cinetica dei processi di ionizzazione e scarica di Co, in soluzione di CoCl₂, corrisponde alla teoria della scarica lenta. I valori della corrente di scambio ed il coefficiente α , per soluzioni di concentrazione $0,1 \div 2$ N, sarebbero rispettivamente $8 \cdot 10^{-7}$ A/cm² e 0,5. Le differenze fra i risultati inerenti a CoCl₂ e CoSO₄ sono in accordo con i risultati di polarizzazione. Gli ioni Cl⁻ (in un sistema CoSO₄ 2 N + CoCl₂ 0,02 N) hanno influenza ritardante sulla velocità di ionizzazione di Co in CoSO₄. La presenza di ioni I⁻ ritarda ancora di più di quella di Cl⁻.

Da Heusler (16) è stato studiato il meccanismo della separazione e dissoluzione elettrolitica di Co in soluzioni percloriche.

Kravtsov e Lokshtanova (17) hanno studiato con metodo galvanostatico il processo di deposizione e dissoluzione di Co, in soluzioni di CoSO₄ N e H₃BO₃ 0,5 M, a pH = 3,5 ÷ 4,2. La pendenza (b) del diagramma: sovratensione catodica/log d.d.c. è risultata del valore di circa 110 mV, indipendentemente dal pH; per la sovratensione anodica è stato trovato un valore di b variante tra 64 e 40 mV, secondo se il diagramma relativo era stato costruito con: valori transitori, o stazionari. Gli stessi AA. hanno trovato la capacità del doppio strato crescente al diminuire del pH.

Esame dei risultati di precedenti AA. sulla struttura del cobalto elettrodeposto.

Co metallico cristallizza in due modificazioni allotropiche: α , esagonale compatta, con costanti reticolari $a = 2,5071$ Å e $\frac{c}{a} = 1,6228$, e β : cubica a facce centrate, con $a = 3,5441$ Å.

Da alcuni AA. è stata messa in evidenza la notevole influenza della dimensione dei grani sulla struttura cristallina di Co. Fra questi, Owen

e Madoc Jones (18), i quali hanno determinato, mediante raggi X, i parametri reticolari di Co per grani di differenti dimensioni. Sotto i 450°C, per grani di piccole dimensioni, la struttura stabile è quella cubica a facce centrate; per grani di maggiori dimensioni è la esagonale. A T più elevate, la struttura stabile è la cubica a facce centrate. Anche per Co elettrodeposto, sono state riscontrate le due modificazioni.

Hull (19), per il primo, ha osservato la presenza delle due modificazioni, in depositi, ottenuti per rapida elettrolisi da soluzione di solfato.

Kersten (20) ha studiato l'influenza della concentrazione degli ioni idrogeno sulla struttura cristallina di Co elettrodeposto, mostrando che Co, ottenuto da soluzioni di solfato ad alto pH, ha una struttura esagonale-compatta, che diventa una miscela di esagonale e cubico, al diminuire del pH.

Pure da Aotani (21) è stata studiata la struttura cristallina di Co elettrodeposto. La proporzione della forma β rispetto alla α aumenta: per diminuzione del pH nell'elettrolita, per aumento di d.d.c., della concentrazione e di T.

Okuno (22), con bagni di solfato, in condizioni di d.d.c. variante da 50 a 1000 A/m², e pH da 1,2 a 7, ha messo in evidenza che, a basse d.d.c. e pH alti, i depositi di Co hanno struttura esagonale, e che, in tutti gli altri casi, sono costituiti da una miscela di esagonale e cubico.

Ricerche sulla elettrodeposizione di Co sono state fatte anche da Pangarov e Rashkov (23), che hanno studiato l'influenza di T, d.d.c., e delle aggiunte. Questi AA. hanno trovato che, a 1000 A/m², al crescere di T, si passa dalla modificazione β alla α : l'intensità della riflessione (002), per Co β , è più rilevante a bassa T; essa decresce gradualmente ed, alle alte T, non compare. Andamento opposto è stato osservato per la linea (10 $\bar{1}$ 0), che caratterizza Co α . L'agitazione della soluzione aumenta il rapporto di β rispetto ad α .

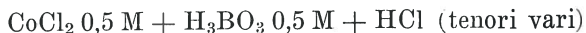
In condizioni di deposizione di solo Co α , per aggiunta di glicerina, si ottiene Co β , in quantità maggiore di α . Gli stessi AA. hanno studiato l'influenza di d.d.c. sull'orientamento preferenziale dei cristalli elettrodeposti di Co α , nell'intervallo fra 80 e 5000 A/m², a 30°C e pH = 5,4. Aumentando la d.d.c. si ha un aumento di orientamento preferenziale (11 $\bar{2}$ 0) e diminuzione di (10 $\bar{1}$ 0), fino a comparsa dello orientamento (0001).

Al crescere di T si nota un aumento di orientamento preferenziale; anche l'agitazione e l'aggiunta di glicerina influiscono.

Tecnica sperimentale.

Le nostre esperienze sono state effettuate su monocristalli le cui superfici erano orientate secondo i piani $(10\bar{1}0)$ $(11\bar{2}0)$ e (0001) ⁽¹⁾. I metodi di preparazione e orientamento della superficie sono stati illustrati in precedenti lavori (1).

La superficie elettrodica, prima di ogni misura, era: dapprima trattata con carta smeriglio, a finezza crescente, poi lucidata per sfregamento su panno umido rotante, cosperso di una sospensione di allumina finissima. Seguiva una lucidatura anodica, in una soluzione al 50% in volume di H_3PO_4 , sotto una tensione di 1,2 V, per 10' circa. L'elettrodo lavato con acqua bidistillata, leggermente acidulata con HCl, veniva successivamente sistemato nella cella di misura. In questa, aveva luogo un trattamento catodico, in soluzione 0,1 N di HCl, per 20' e con d.d.c. di circa 700 A/m². Scopo di questo trattamento è quello di attivare la superficie elettrodica, riducendo, o asportando, eventuali strati di ossido, o gas, adsorbiti, durante la pur breve esposizione all'aria; questa, e tutte le successive operazioni sono state eseguite facendo gorgogliare in cella idrogeno purissimo. Seguiva poi un lavaggio della cella, con soluzione identica a quella che serviva per la misura, indi la cella veniva riempita della soluzione usata nella misura. Le esperienze sono state effettuate con bagno:



a $T = 25^\circ C, 45^\circ C$ e $65^\circ C$.

Il pH della soluzione (determinato per via elettrometrica) variava da 1 a 4,5 in relazione al tenore in HCl.

Le soluzioni sono state preparate con acqua bidistillata e sali purissimi. Tuttavia, come già precedenti lavori di questo Istituto hanno indicato (24), si è dimostrata necessaria una ulteriore depurazione galvanica delle soluzioni, in corrente di idrogeno purissimo.

Sono state effettuate misure di tensione elettrodica a pH costante e a pH variabile.

(¹) Cioè gli stessi, per i quali sono state precedentemente studiate in questo Laboratorio le sovratensioni di idrogeno.

Le misure a pH costante sono state effettuate nella cella di misura illustrata in fig. 1. Tale cella è una variante di quella precedentemente descritta (25).

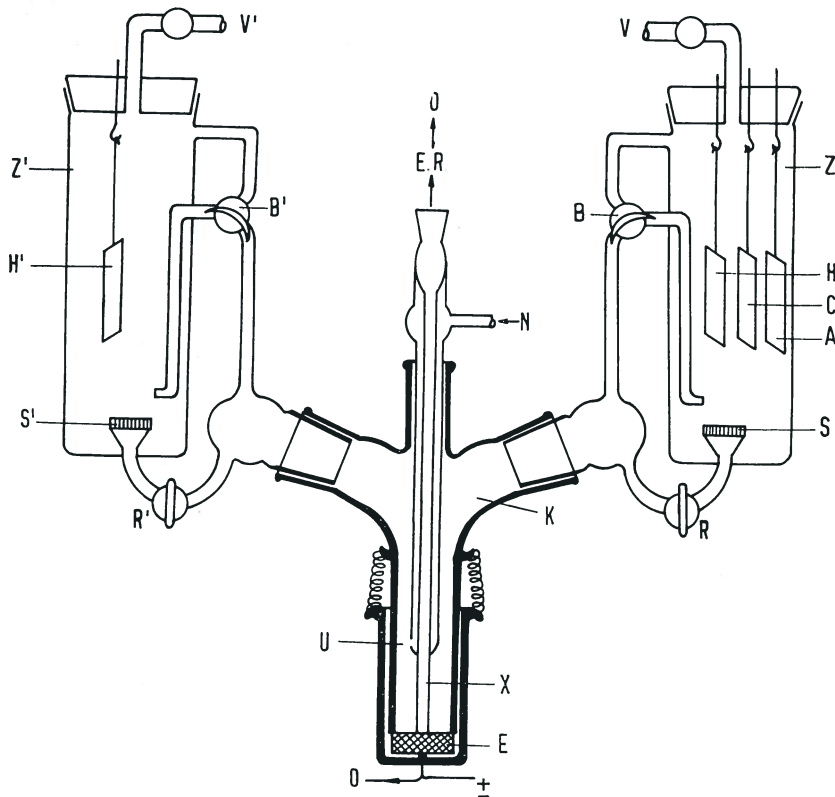


Fig. 1. — Cella di misura.

L'operazione di depurazione galvanica si effettua nello scomparto Z, munito di uscite per il gas (rubinetto V) e dei rubinetti R e B, per le diverse operazioni di circolazione del liquido e del gas, e di setto poroso S. A e C sono rispettivamente l'anodo solubile ed il catodo, entrambi del metallo in istudio. H è un anodo ausiliario di platino platinato per regolare il pH. Nello scomparto Z' è contenuta la soluzione 0,1 N di HCl per il trattamento catodico, la quale viene introdotta nella cella di misura K attraverso il rubinetto R'; l'anodo H' è a idro-

geno, in platino: gli scomparti anodico e catodico sono separati dal setto poroso S'. Dopo il trattamento catodico, la soluzione di acido viene scacciata, attraverso U e N, mediante idrogeno, e viene sostituita dalla soluzione depurata, contenuta in Z, con cui si fanno prima alcuni lavaggi (dopo i quali il liquido di lavaggio viene scacciato attraverso U e N).

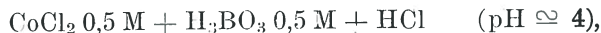
Ogni operazione viene effettuata in corrente di idrogeno. Il pH della soluzione veniva misurato al termine di ogni esperienza.

Nella stessa figura, X è la sonda a canale laterale, che è collegata all'elettrodo di riferimento ER (a calomelano saturo), non indicato dal disegno. Durante le misure, con un apparato tensiometrico (oscillografo Tektronix 532, o registratore Electrochemograph), si registrano le risposte di tensione della catena formata dall'elettrodo di riferimento (ER) con quello E in istudio, quando questo è sottoposto all'azione di correnti polarizzanti, fatte circolare tra E e il controlettrodo (A o C indifferentemente), con d.d.c. da 5 a 500 A/m².

Per le misure a pH variabile, il dispositivo è quello della fig. 2. Mediante questo apparecchio è possibile misurare la tensione di elettrodo, senza passaggio di corrente, facendo variare in modo continuo l'acidità della soluzione (« misure di titolazione »).

L'elettrodo E viene dapprima sottoposto al trattamento catodico in HCl 0,1 N già descritto, nella cella sottostante, che in fig. 2 è designata anche separatamente (parte a). Come anodo è usata una rete di platino platinato A, posta in uno scomparto separato da quello catodico da un setto poroso S. Nei due scomparti, attraverso B e B', circola idrogeno, che esce da D e D'.

Scacciata questa soluzione e dopo opportuno lavaggio della cella, l'elettrodo viene messo a contatto con una soluzione di:



previamente depurata galvanicamente. Nella cella circola idrogeno purissimo, che: entra attraverso B, gorgoglia nella cella, indi, passando per il tubo Q (parte b della fig. 2), attraversa anche la cella sovrastante, ove è contenuta una soluzione:



(pure essa pre-elettrolizzata), uscendo infine da B'. E' così possibile, miscelando opportunamente le due soluzioni (mediante la buretta gra-

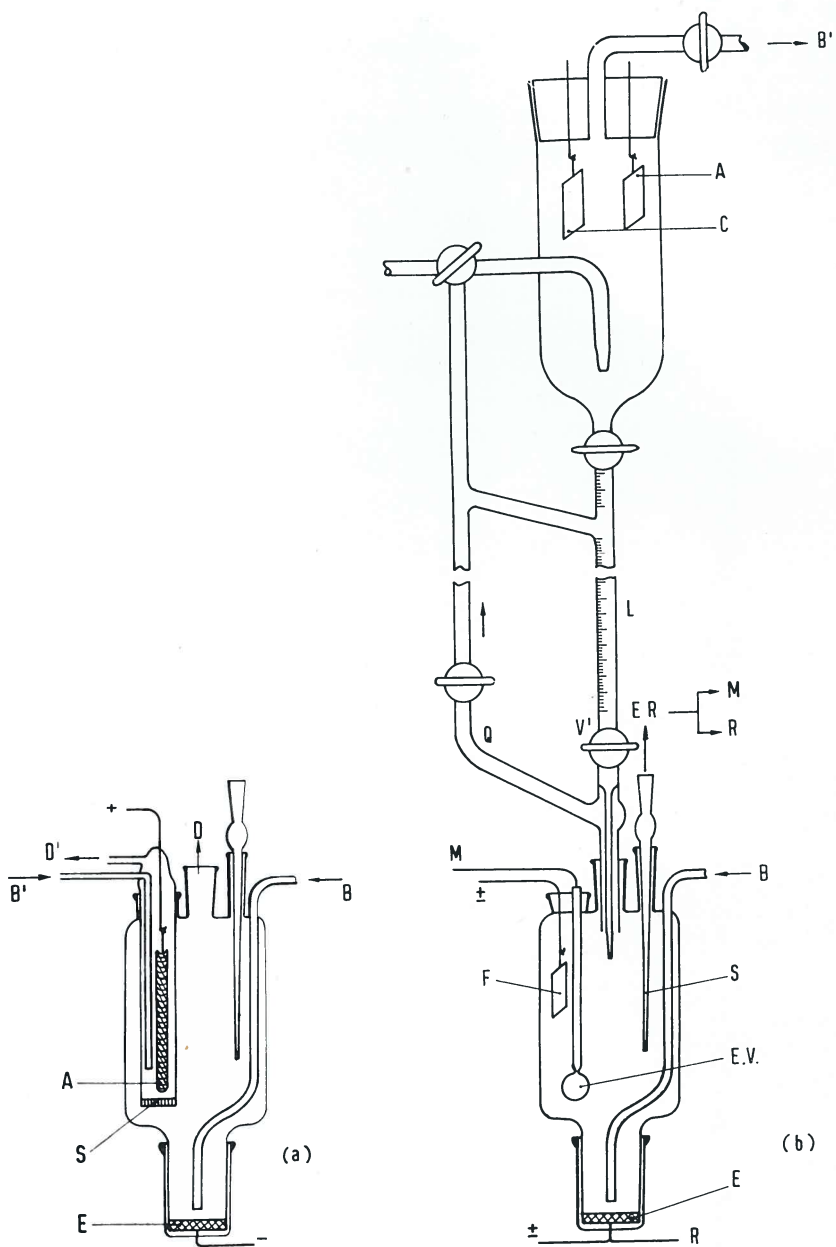


Fig. 2. — (a): cella per il trattamento catodico.
(b): cella per misure di titolazione.

duata L), ottenere, nella cella di misura, soluzioni di acidità diversa, a pari concentrazione di CoCl_2 .

La misura del pH è fatta con un elettrodo a vetro (EV), rispetto a un elettrodo di riferimento (ER) (a calomelano saturo) collegato alla sonda S.

E' possibile far passare la corrente tra l'elettrodo E e il contro-elettrodo F, che è un filo di platino cobaltato.

L'apparecchio si presta a misure di tensione in assenza di corrente: se circola corrente, lo strumento (che è un registratore Electrochemograph) misura anche la caduta ohmica, relativa al tratto di soluzione: tra l'elettrodo E e il punto di sbocco del canale laterale della sonda.

Tale contributo alla tensione misurata, il quale ha il carattere di un errore sistematico, aumenta al crescere della densità di corrente erogata; mentre è assai piccolo per d.d.c. inferiori a 1 A/m^2 .

Perciò questa apparecchiatura è stata usata per saggiare il comportamento dell'elettrodo: alle bassissime d.d.c.; ma a composizione del bagno variabile con continuità, in sostituzione dell'apparecchiatura, descritta precedentemente, la quale non è invece affetta da errori di caduta ohmica; ma si presta meno a misure con bagni di composizione variabile durante le determinazioni.

Comportamento anodico.

Si è osservato che, in tutto il campo di d.d.c. esaminato, le sovratensioni anodiche non dipendono sensibilmente dall'orientamento cristallografico della superficie elettrodica (almeno entro i limiti di riproducibilità delle misure). Questo è dimostrato dalla fig. 3, che riporta i diagrammi tensione-log d.d.c. per i diversi orientamenti, alle diverse temperature, per $\text{pH} \cong 3$.

Si può dire che la concordanza di valori è verificata assai bene per tutti i piani, a 45°C e 65°C .

A 25°C , vi è concordanza: per i piani (0001) e (10 $\bar{1}$ 0), a tutti i pH e per il piano (11 $\bar{2}$ 0), per $\text{pH} \cong 2$ e $\text{pH} = 4$. L'orientamento (11 $\bar{2}$ 0) si è dimostrato il meno riproducibile: per pH tra $2 \div 3,5$ si trova una fascia di valori, in cui sono compresi quelli corrispondenti degli altri piani. Tale fascia è più ristretta per $\text{pH} = 2$; mentre, per $\text{pH} \cong 3$, è dell'ampiezza di qualche decina di mV.

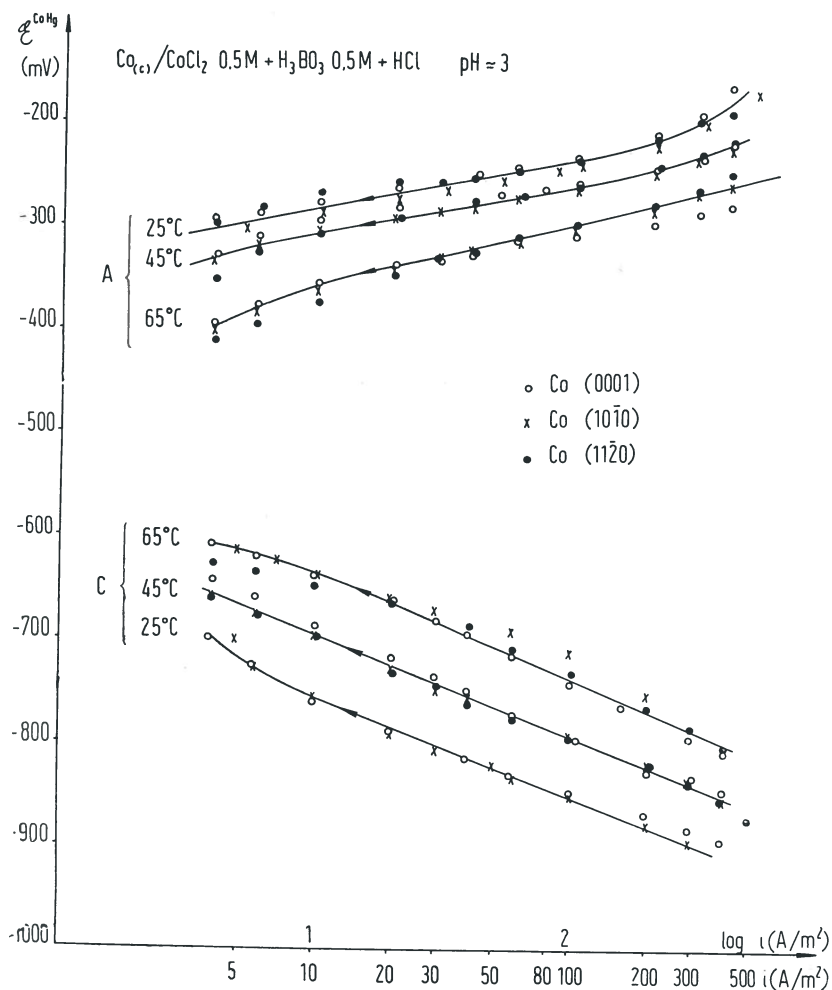


Fig. 3. — Diagrammi (A = anodici; C = catodici): $\mathcal{E}^{\text{CoHg}}/\log i$ per i sistemi elettrodi: $\text{Co}_{(e)}/\text{CoCl}_2 \text{ 0,5 M} + \text{H}_3\text{BO}_3 \text{ 0,5 M} + \text{HCl}$.

La coincidenza dei valori delle tensioni per i diversi orientamenti, che si verifica in assenza di corrente (v. misure di titolazione; fig. 4), è verificata nei limiti indicati, anche per elettrodi polarizzati sia a d.d.c. crescenti, sia a d.d.c. decrescenti.

A pari d.d.c., sia i valori \mathcal{E} che i valori di \mathcal{E}_s (tensione in assenza

di corrente), prima dell'impulso stesso, sono più positivi nel tratto a d.d.c. crescente (fig. 5).

Nel tratto a d.d.c. crescente $\Delta\mathcal{E}$ è maggiore (a pari d.d.c.) che nel tratto a d.d.c. decrescente di circa una decina di mV.

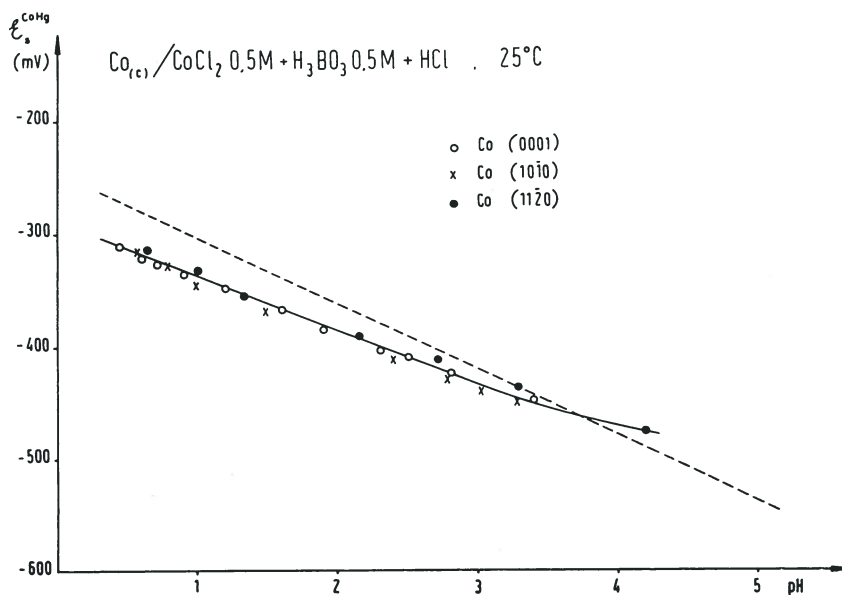


Fig. 4. — Diagrammi: $\mathcal{E}_s^{\text{CoHg}}/\text{pH}$ per i sistemi elettrodi
 $\text{Co}_{(c)}/\text{CoCl}_2\ 0,5\text{M} + \text{H}_3\text{BO}_3\ 0,5\text{M} + \text{HCl}$
(la retta tratteggiata corrisponde all'elettrodo ad H_2).

Influenza del pH:

Dobbiamo distinguere l'influenza su \mathcal{E}_s e quella su \mathcal{E} . L'influenza del pH sui valori di \mathcal{E}_s è precisata dalle misure di titolazione: si nota che \mathcal{E}_s decresce linearmente al crescere del pH (fig. 4).

Per quanto riguarda \mathcal{E} , aumentando il pH, essa si sposta verso valori più negativi (fig. 6-7-8).

Per d.d.c. superiori ad un primo intervallo di valori ($1 \div 10\ \text{A/m}^2$), le sovratensioni seguono la legge di Tafel.

Per $\text{pH} \cong 4$ è ancora verificata la legge di Tafel, ma si presentano

due rami rettilinei, con pendenza maggiore alle alte d.d.c. $\Delta \mathcal{E}$, per d.d.c. basse, è praticamente indipendente dal pH. Aumentando d.d.c., $\Delta \mathcal{E}$ assume valori maggiori (a pari d.d.c.) all'aumentare del pH.

Questo comportamento si riferisce alle determinazioni a d.d.c. decrescente. A d.d.c. crescente c'è più dispersione di valori, il che potrebbe

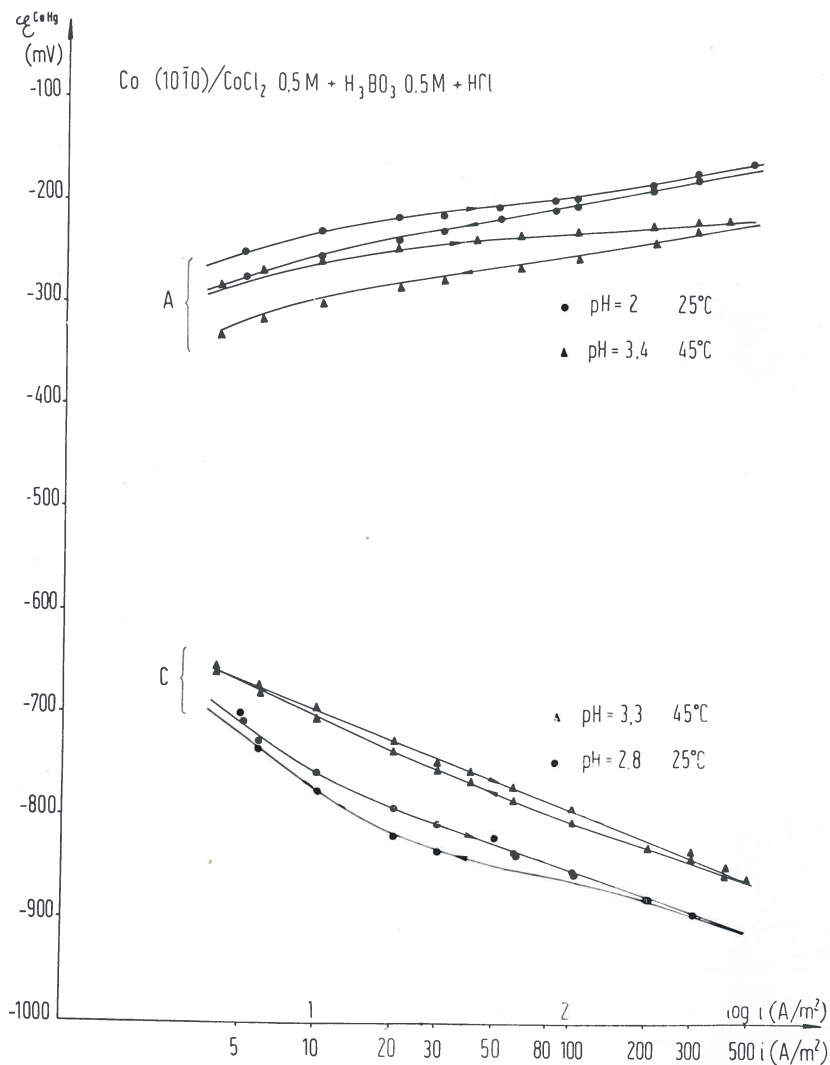


Fig. 5. — Esempi di diagrammi $E^{CoHg}/\log i$.

esser dovuto a tracce residue di contaminazione della superficie elettrodica, che poi spariscono durante la dissoluzione del primo straterello. Per il tratto a d.d.c. crescente si nota che $\Delta \mathcal{E}$ è maggiore ai pH più elevati, in tutto il campo di d.d.c. preso in considerazione.

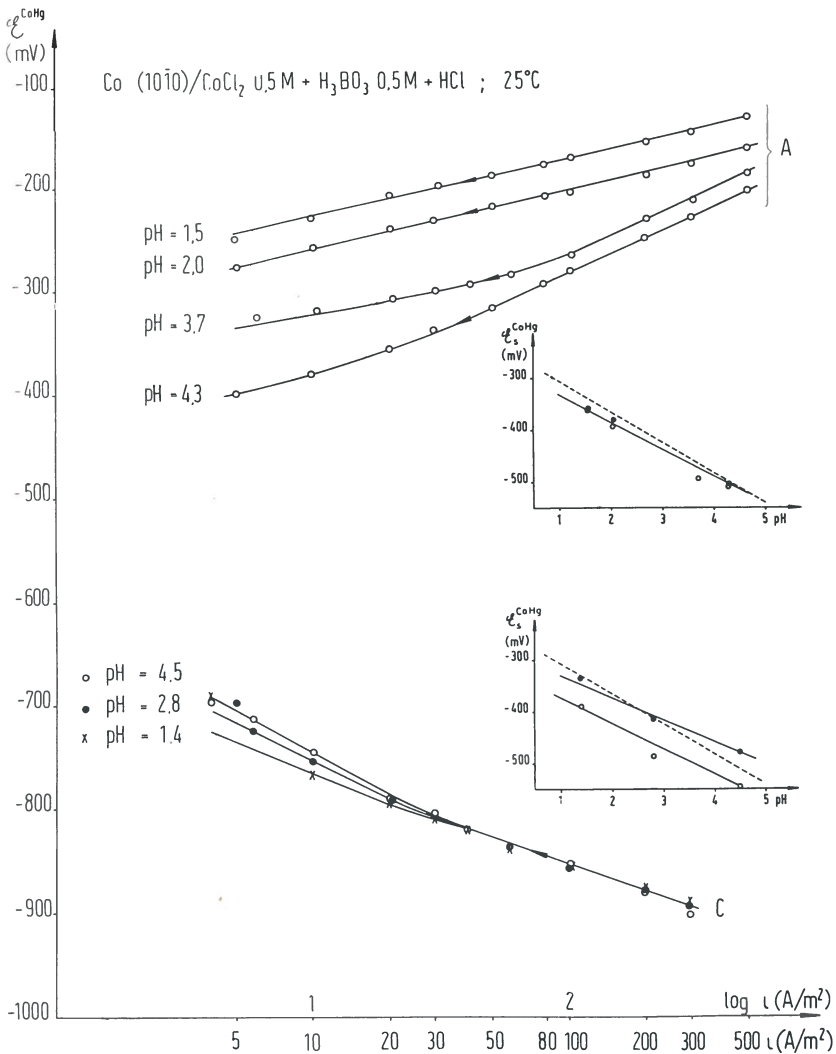


Fig. 6. — Influenza del pH su $\mathcal{E}^{\text{CoHg}}$ ed $\mathcal{E}_s^{\text{CoHg}}$ (nei diagrammi $\mathcal{E}_s^{\text{CoHg}}/\text{pH}$: ● = valori iniziali; ○ = valori finali; la retta tratteggiata corrisponde all'elettrodo ad H_2).

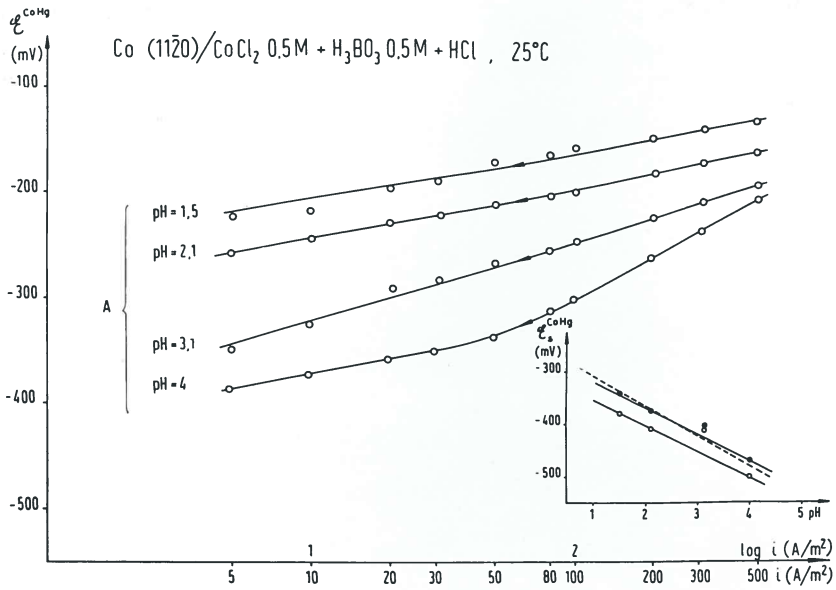


Fig. 7. — Influenza del pH su $\mathcal{E}^{\text{CoHg}}$ ed $\mathcal{E}_s^{\text{CoHg}}$.

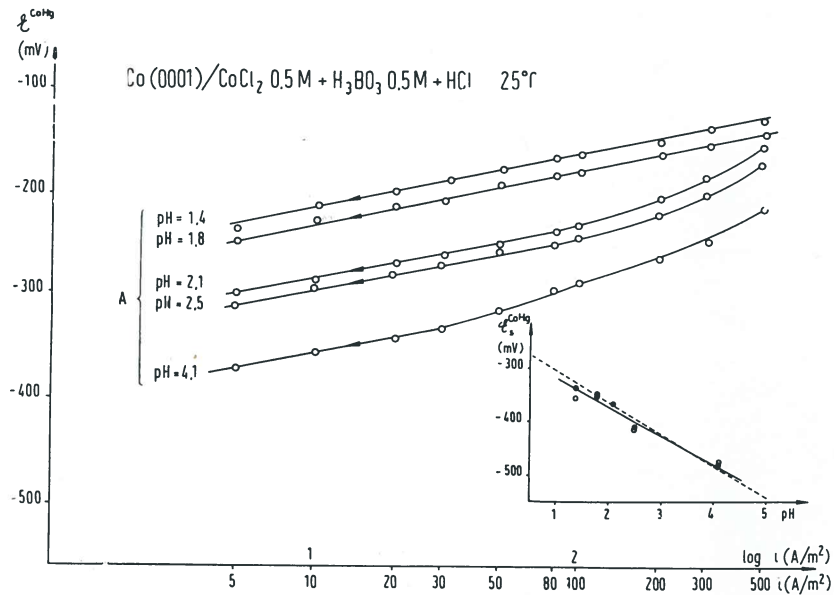


Fig. 8. — Influenza del pH su $\mathcal{E}^{\text{CoHg}}$ ed $\mathcal{E}_s^{\text{CoHg}}$.

In fig. 9 sono riportati i diagrammi che dimostrano il comportamento dell'elettrodo, sia anodico, sia catodico, alle bassissime d.d.e., studiato con l'apparecchiatura di titolazione.

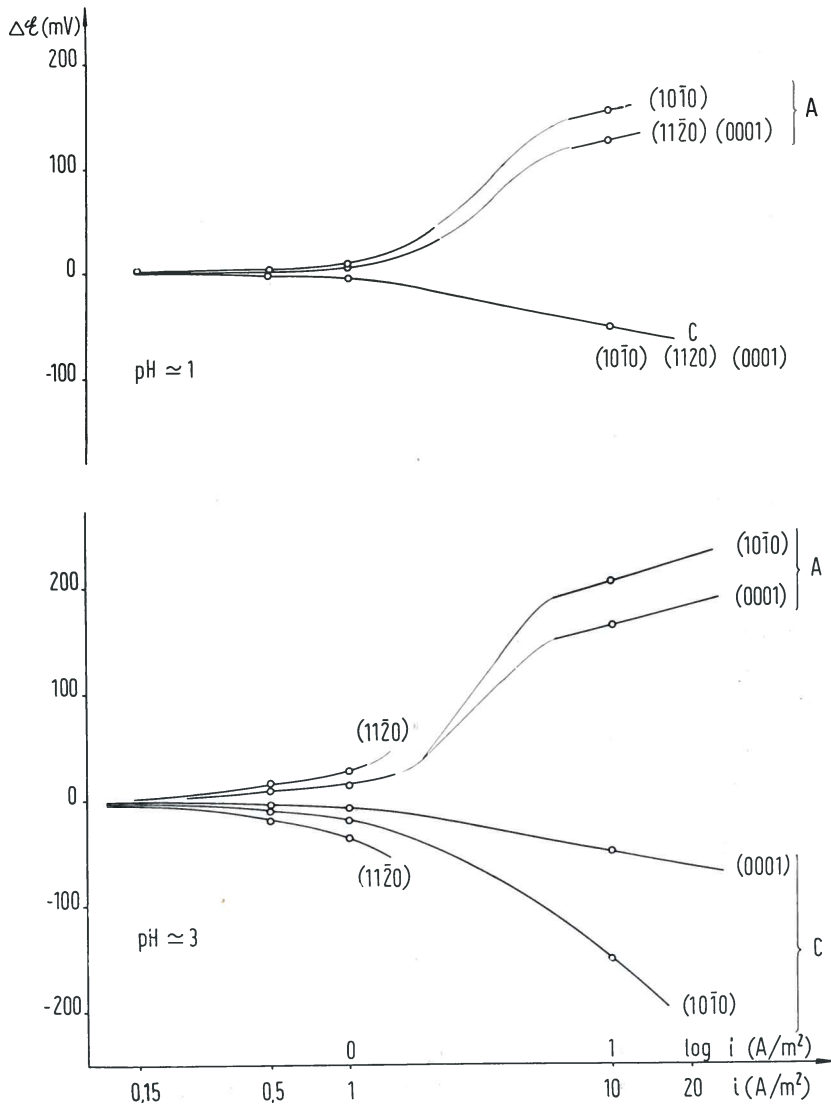


Fig. 9. — Diagrammi $\Delta E/\log i$ alle basse d.d.e.

Influenza della temperatura:

All' aumentare di T , \mathcal{E} si sposta verso valori più negativi, mentre la pendenza delle rette di Tafel non subisce sensibili variazioni. La variazione di \mathcal{E}_s con T è invece assai poco marcata, per cui i valori di $\Delta\mathcal{E}$ (a pari pH e d.d.c.) decrescono all' aumentare di T .

Nel diagramma di fig. 3 sono raccolte le curve anodiche e catodiche $\mathcal{E}(i)$ a $\text{pH} \cong 3$, alle diverse T , per i diversi orientamenti cristallografici della superficie elettrodica.

Si deve rilevare la eccellente concordanza dei valori di \mathcal{E}_s ottenuti nelle titolazioni e dei valori \mathcal{E}_s registrati, a parità di condizioni, allo inizio delle misure. Date le rilevanti diversità di tecnica delle esperienze dei due tipi, questa concordanza fornisce una incoraggiante conferma della riproducibilità ed efficienza dei metodi di preparazione delle superfici elettrodiche adottati nelle nostre misure.

Comportamento catodico.

Le tensioni di elettrodo, entro i limiti di riproducibilità delle misure, risultano indipendenti dall' orientamento cristallografico della superficie catodica (fig. 3). Anche dal lato catodico è verificata la legge di Tafel; le sovratensioni sono maggiori dal lato catodico che dal lato anodico.

I valori di \mathcal{E} sono pressochè indipendenti del pH, (fig. 6) perciò, dato l' andamento di \mathcal{E}_s , le sovratensioni $\Delta\mathcal{E}$ diminuiscono (in valore assoluto) al crescere del pH.

La sovratensione diminuisce all' aumentare di T , in quanto, come si è visto, \mathcal{E}_s varia pochissimo con la temperatura, mentre $|\mathcal{E}|$ diminuisce sensibilmente al crescere della temperatura.

Le pendenze delle rette di Tafel ottenute sono:

$$b = 85 \text{ mV a } 25^\circ\text{C};$$

$$b = 98 \text{ mV a } 45^\circ\text{C};$$

$$b = 103 \text{ mV a } 65^\circ\text{C}.$$

Con riferimento ai casi illustrati nelle figg. 6, 7, 8 (inerenti al comportamento: sia anodico, sia catodico), nella tab. I sono riportati i valori dei parametri a e b dell' equazione di Tafel ottenuti a 25°C , per i diversi pH.

TABELLA I

	piano	pH	a_1 (mV)	a_2 (mV)	b_1 (mV)	b_2 (mV)	$(-\frac{a}{b})_1$	$(-\frac{a}{b})_2$
misure anodiche a 25°C	(1010)	1,5	290		55		- 5,3	
		2	255		58		- 4,4	
		3,7	205	90	45	110	- 4,5	-0,83
		4,3	115	60	75	115	- 1,5	-0,5
	(0001)	1,4	305		50		- 6,1	
		1,8	288		50		- 5,7	
		2,1	245	85	50	120	- 4,9	-0,7
		2,5	230	65	50	120	- 4,6	-0,54
		4,1	170	55	50	110	- 3,4	-0,5
	(1120)	1,5	310		50		- 6,2	
		2,1	280		50		- 5,6	
		3,1	175		75		- 2,3	
4		150	10	50	130	- 3	-1,15	
misure catodiche a 25°C	(1010)	1,4	110		85		- 1,3	
		2,8	140		85		- 1,3	
		4,5	140		85		- 1,3	

a è stato valutato, orientativamente, come differenza:

$$(\mathcal{E}^{\text{CoHg}})_{1 \text{ A/m}^2} - \mathcal{E}_R^{\text{CoHg}}$$

assumendo per $\mathcal{E}_R^{\text{CoHg}}$ il valore $-0,57$ V, che si può dedurre:

1) dal valore standard nella scala a idrogeno ($-0,277$ a 25°C);

2) dai valori del coefficiente di attività ionico medio per CoCl_2 $0,5$ M, trascurando sia l'influenza sui coefficienti stessi della presenza di acido libero e di H_3BO_3 ; sia la correzione per contributo di giunzione interliquido. $\mathcal{E}_R^{\text{CoHg}}$, che pertanto è da ritenersi una grosso-

una valutazione della (ipotetica) tensione elettrodica di equilibrio ⁽¹⁾, assunte per noi essenzialmente il significato di tensione elettrodica di riferimento convenzionale.

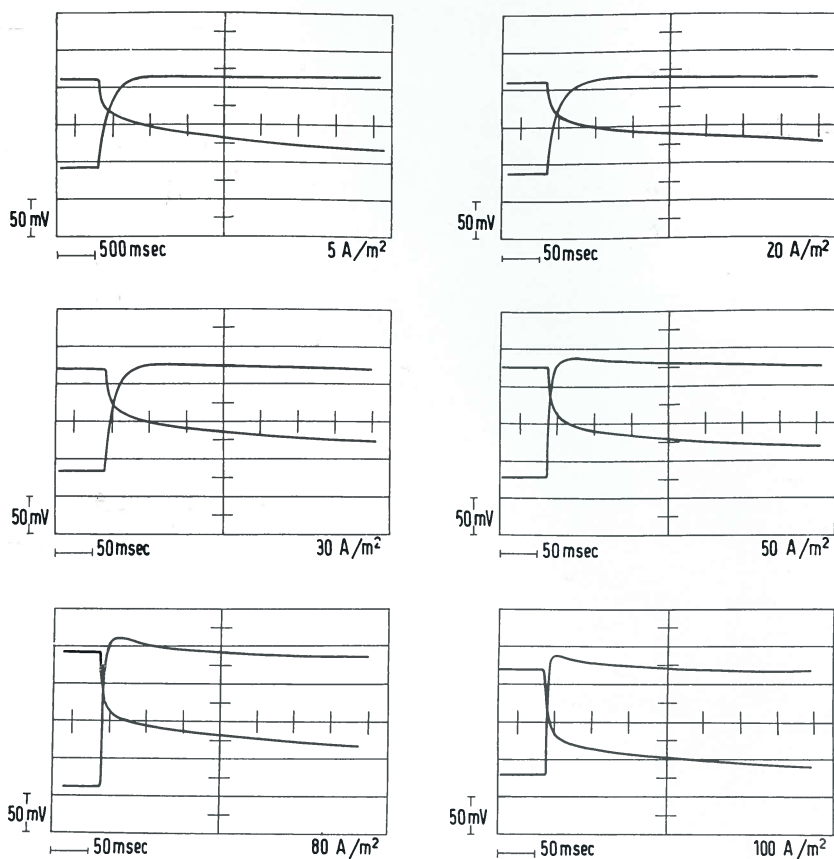


Fig. 10. — Registrazioni oscillografiche anodiche tensione-tempo:
Co (1010); pH = 3; T = 25°C.

⁽¹⁾ Dato che, in effetti, non sono raggiungibili, per gli elettrodi a $\text{Co}_{(c)}$, condizioni di vero equilibrio rispetto agli scambi degli ioni del metallo, abbiamo ritenuto scarsamente significativo ogni ulteriore tentativo di raggiungere maggior approssimazione, per conferire ad $\mathcal{E}_R^{\text{CoHg}}$ il significato di tensione elettrodica di equilibrio.

Abbiamo inoltre riportato i valori del rapporto $\left(-\frac{a}{b}\right)$, usualmente interpretati come espressione della d.d.c. di scambio ionico all'equilibrio, significato che, in questo caso, è peraltro non posseduto dal rapporto stesso.

Risultati dei rilievi oscillografici.

Le tensioni ricavate in queste misure a d.d.c. costante, riguardano tempi di elettrolisi varianti da 50 a 5000 millisec, e pertanto notevolmente inferiori di quelli adottati nelle misure al registratore. I valori ottenuti sono risultati: ancora praticamente indipendenti dall'orientamento cristallografico della superficie elettrodica.

Le tensioni, soprattutto catodiche, ottenute all'oscillografo, sono risultate leggermente spostate verso i valori meno negativi, rispetto a quelli ottenuti al registratore. E' ancora verificata la legge di Tafel.

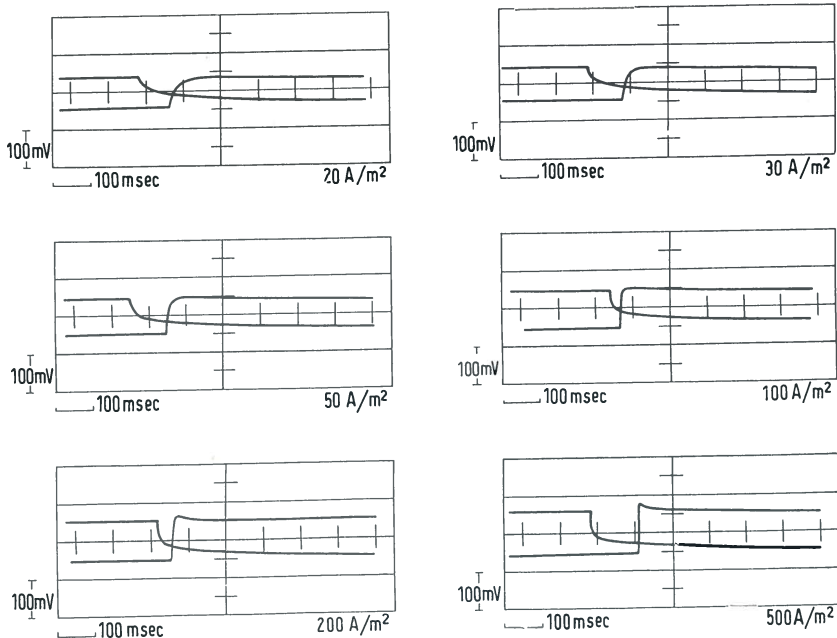


Fig. 11. — RegISTRAZIONI oscillografiche anodiche tensione-tempo:
Co (0001); pH = 1,8; T = 25°C.

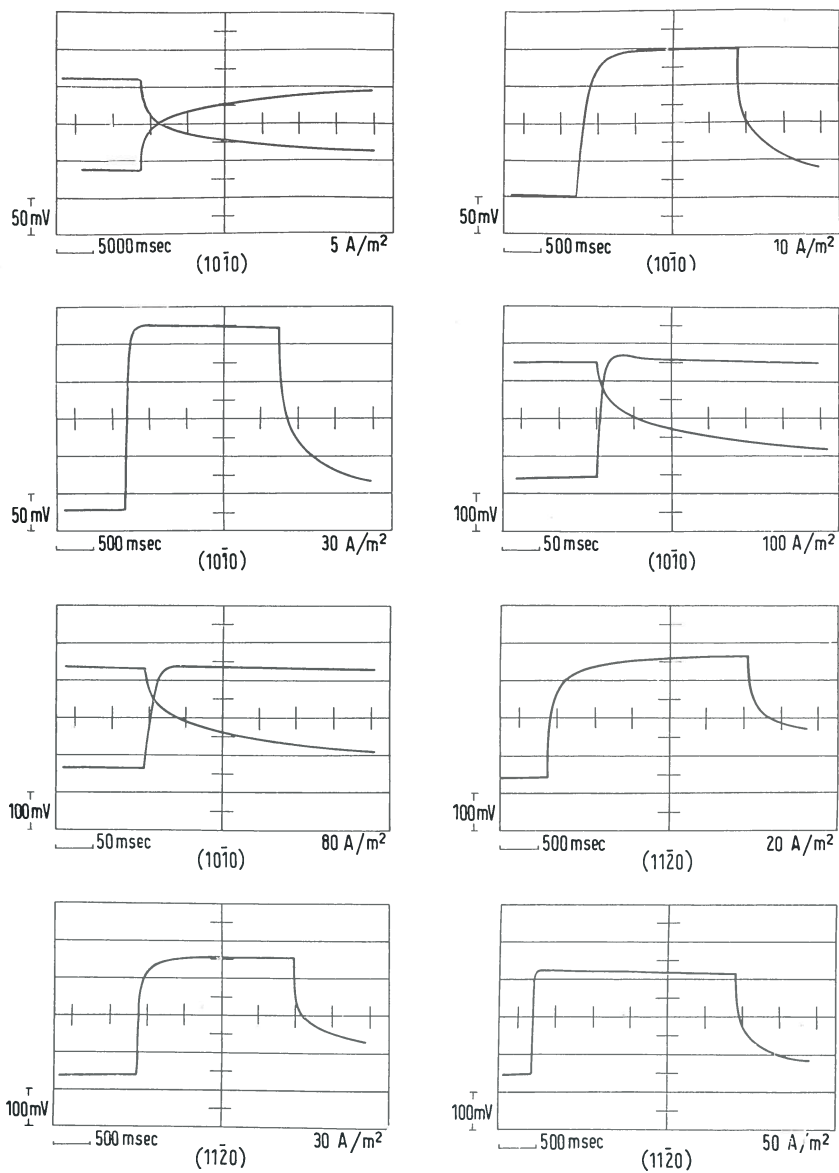


Fig. 12. — Registrazioni oscillografiche catodiche tensione-tempo:
 $\text{pH} \approx 2,8$; $T = 25^\circ\text{C}$.

L'aumento di T diminuisce le sovratensioni. La legge di variazione della tensione d'elettrodo con il tempo, a d.d.c. costante, nei primi istanti di chiusura e di apertura del circuito polarizzante, è illustrata dagli oscillogrammi riportati nelle figg. 10, 11 e 12.

Si sono osservati talvolta dei leggeri massimi iniziali, soprattutto alle più elevate d.d.c.

Determinazione dei rendimenti di corrente.

Allo scopo di stabilire l'entità della partecipazione alle reazioni risultanti di elettrodo dei processi concorrenti, rispetto a quello di scambio degli ioni Co^{2+} , ed in particolare di quello di liberazione catodica di H_2 , sono state effettuate anche determinazioni sistematiche di rendimento di corrente, nelle condizioni più tipiche realizzate nelle misure di sovratensione.

Le determinazioni di rendimento di corrente sono state effettuate a 25°C con la tradizionale tecnica, disponendo un voltmetro ad argento in serie alla cella ad elettrodi di cobalto (policristallino).

Sebbene le soluzioni fossero tamponate mediante H_3BO_3 , per il prolungarsi del tempo necessario alle determinazioni dei rendimenti di corrente, si sono avute variazioni notevoli di pH, durante le determinazioni stesse.

TABELLA II

pH iniziale - finale	rendimento anodico %	rendimento catodico %	d.d.c. (A/m ²)	durata
1,4 — 1,7	teorico	66	50	90'
1,6 — 2,3	teorico	87,4		180'
2,3 — 4,3	teorico	97,5		90'
2,5 — 4,3	teorico	100		180'
2,8 — 4,6	teorico	96		180'
2,8 — 5,1	teorico	100	100	90'
3,8 — 4,7	teorico	99		90'
2,3 — 4	teorico	92,5		16 ore

I risultati conseguiti in questi esperimenti a 25°C sono riassunti nella Tabella II, dalla quale è evidente che i rendimenti anodici sono quelli teorici a ogni valore di pH studiato, mentre quelli catodici sono influenzati dall'acidità della soluzione stessa.

Studio degli aspetti strutturali.

I) *Esame al diffrattore elettronico.*

Sono state esaminate le superficie sottoposte a polarizzazione anodica e catodica, ed inoltre sono stati effettuati alcuni trattamenti in condizioni prefissate di d.d.c. e di pH. Si sono potute osservare solamente le superficie orientate secondo i piani cristallografici $(11\bar{2}0)$ ed $(10\bar{1}0)$ (fig. 13), poichè sul piano (0001) , i raggi elettronici vengono distorti e non si ottengono figure di diffrazione.

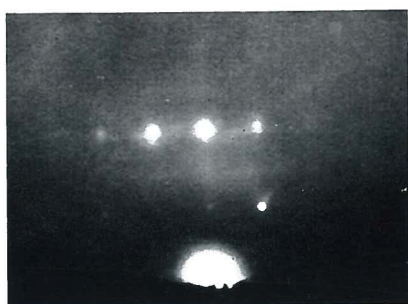
I risultati ottenuti sui due piani suddetti si possono così riassumere:

a) dopo funzionamento anodico, i diffrattogrammi presentano ancora i punti della base; non si sono mai osservati anelli corrispondenti ad eventuali ossidi.

b) Dopo funzionamento catodico, la superficie è risultata ancora prevalentemente orientata parallelamente alla base; su di essa cominciano però a comparire anelli di deposito policristallino.

c) Sui due piani studiati $(10\bar{1}0)$ ed $(11\bar{2}0)$, i depositi, ottenuti a 200 e 500 A/m², dello spessore di 1 μ , nel campo di pH studiato, cioè da circa 1,5 a 4,5, sono risultati sempre orientati preferenzialmente, secondo $(11\bar{2}0)$.

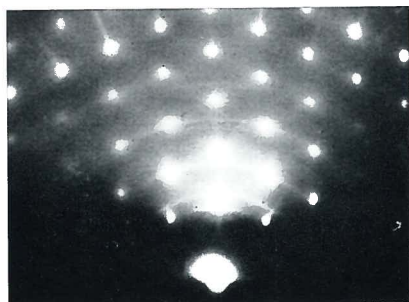
d) Non si sono osservati anelli corrispondenti alla modificazione β , a reticolo cubico a facce centrate. Cioè, anche in condizioni (basso pH ed alta d.d.c.), in cui altri AA., con metallo base policristallino, hanno osservato prevalenza della modificazione β , il reticolo è rimasto esagonale. Si è osservato solo un leggerissimo anello, peraltro di dubbia identificazione, che potrebbe corrispondere a riflessione del piano (200) di Co β , ma sempre di debolissima intensità, rispetto alle riflessioni della modificazione α . Questo sembra si possa mettere in relazione al fatto che i nostri depositi sono ottenuti su superficie monocristalline di struttura sicuramente esagonale, per cui seguono epitat-ticamente la modificazione α di base.



(11 $\bar{2}$ 0) anodica
pH=1,7 L = 250



(11 $\bar{2}$ 0) deposito 1 μ 200A/m²
pH=1,7 L = 500



(10 $\bar{1}$ 0) catodica
pH=1,1 L = 250



(10 $\bar{1}$ 0) deposito 1 μ 500A/m²
pH=1,6 L = 250

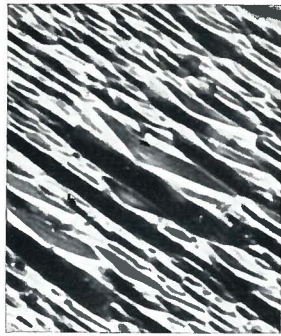


(10 $\bar{1}$ 0) catodica
pH=2 L = 500



(10 $\bar{1}$ 0) deposito 1 μ 200A/m²
pH=4,6 L = 500

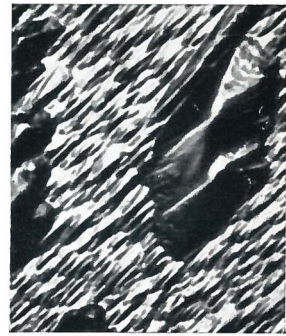
Fig. 13. — Diagrammi di diffrazione elettronica di superfici mono cristalline di Co (L = distanza (in mm) tra monocristallo e film).



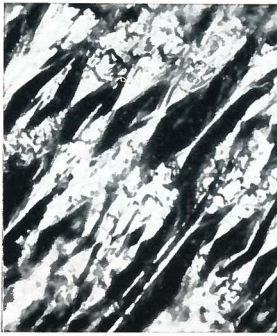
pH = 1,5 x 1100



pH = 2,5 x 900



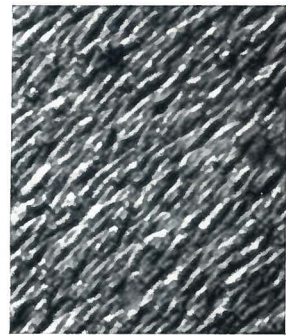
pH = 2,5 x 900



pH = 2,7 x 300



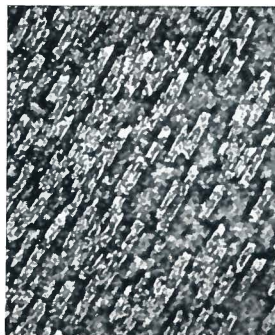
pH = 3,5 x 1100



pH = 4 x 900



pH = 4 x 900

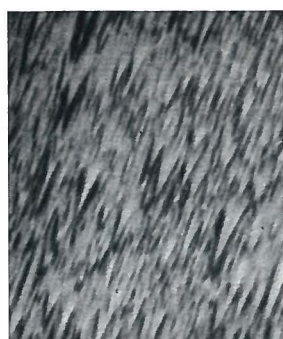


pH = 4,1 x 900

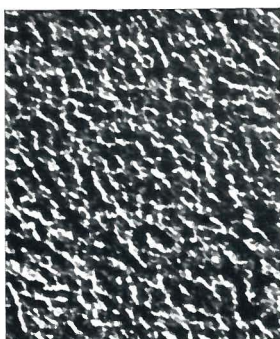


pH = 5,4 x 900

Fig. 14. — Micrografie di Co (1010) dopo attacco anodico; T = 25°C.



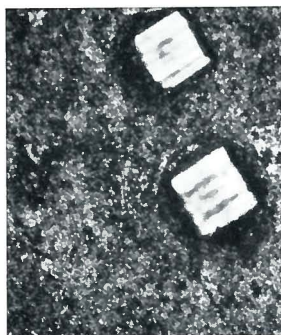
$(10\bar{1}0)$ x 900
pH=3,4 T=45°C



$(10\bar{1}0)$ x 900
pH=4,6 T=45°C



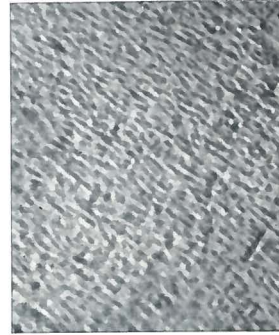
$(10\bar{1}0)$ x 1100
pH=2,9 T=65°C



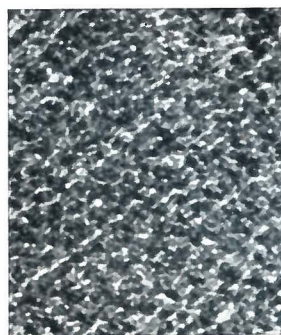
$(10\bar{1}0)$ x 70
pH=5,6 T=65°C



$(11\bar{2}0)$ x 500
pH=2,3 T=25°C



$(11\bar{2}0)$ x 1100
pH=4 T=25°C



$(11\bar{2}0)$ x 1100
pH=3,2 T=45°C



$(11\bar{2}0)$ x 900
pH=3,4 T=45°C



$(11\bar{2}0)$ x 900
pH=4,4 T=45°C

Fig. 15. — Micrografie di superfici elettrodeiche monoeristalline di Co dopo attacco anodico.



(0001) anod. x 500
pH=2,1 T=25°C



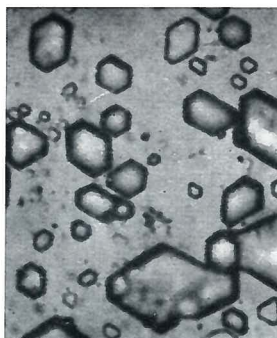
(0001) anod. x 500
pH=2,9 T=25°C



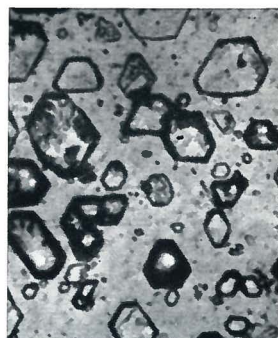
(0001) anod. x 900
pH=2,9 T=25°C



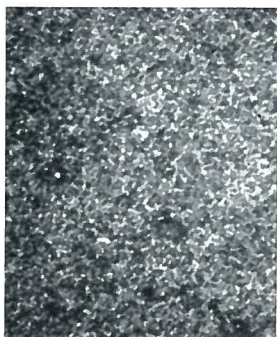
(0001) anod. x 900
pH=4,4 T=25°C



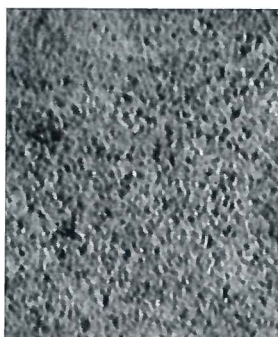
(0001) anod. x 900
pH=2,9 T=45°C



(0001) anod. x 450
pH=3,1 T=65°C



(10 $\bar{1}$ 0) catod. x 500
pH=3,2 T=25°C



(11 $\bar{2}$ 0) catod. x 1100
pH=2,1 T=25°C



(0001) catod. x 1300
pH=4 T=25°C

Fig. 16. — Micrografie di superfici elettrodeiche mono cristalline di Co dopo attacco anodico o deposizione catodica.

II) *Esame al microscopio metallografico.*

Per quanto riguarda le modificazioni subite dalla superficie elettroica, in seguito al funzionamento anodico, l'esame al microscopio metallografico ha mostrato che l'aspetto dell'elettrodo attaccato è caratteristico dell'orientamento cristallografico, e nettamente diverso per i tre piani studiati.

L'attacco anodico ha luogo con formazione di figure esagonali sul piano (0001); sui piani (10 $\bar{1}$ 0) e (11 $\bar{2}$ 0), si hanno figure di demolizione geometricamente regolari ed allineate.

Sui piani (10 $\bar{1}$ 0) ed (11 $\bar{2}$ 0) (fig. 14 e 15), al crescere del pH, le figure d'attacco sono sempre allineate, ma più minute; al crescere di T, diventano più marcate. A elevati pH e T, si ha un aspetto granuloso della superficie, sulla quale compaiono talvolta (pH \cong 6 e T = 65°C) vistose figure di attacco. Sul piano (0001), a basso pH, vengono in evidenza dendriti; al crescere del pH e di T, si ottengono figure esagonali marcate (fig. 16).

I depositi catodici sono analoghi sui tre piani cristallografici studiati (fig. 16); essi si presentano: uniformi, granulosi, microcristallini, senza alcuna tipica proprietà geometrica.

Discussione generale dei risultati e conclusioni.

Nel quadro delle nostre ricerche sistematiche sul comportamento elettrochimico dei monocristalli metallici, lo studio del comportamento di elettrodi di Co, nella varietà (α) esagonale, presentava interesse particolare, non solo trattandosi di un metallo ancora scarsamente noto dal punto di vista elettrochimico; ma inoltre per l'opportunità di estendere, al caso di un metallo affetto da inerzia elettrochimica (come ben dimostrano, nonostante le loro lacune, le precedenti indagini), lo studio dei metalli a reticolo esagonale, già da noi effettuato, per Cd (a comportamento normale) (26) e per Zn (intermedio) (27) (1). Ri-

(1) Tuttavia, mentre Co ha reticolo esagonale compatto con rapporti parametrici caratteristici, i reticoli di Cd e Zn sono « allungati » secondo l'asse *c*.

Le densità atomiche (atomi/cm² \times 10⁻¹⁴), per i vari piani da noi studiati, sono:

	(0001)	(11 $\bar{2}$ 0)	(1010)
Cd	13,1	6,93	6
Zn	16,32	8,8	7,61
Co	18,35	11,3	9,8

cordiamo a questo riguardo che le nostre indagini hanno messo in evidenza la pratica assenza di influenza dell'orientamento sulla cinetica degli scambi degli ioni dei metalli stessi in contrasto con l'influenza riscontrata per quanto concerne gli scambi di ioni H^+ .

Nel caso di Co, d'altro canto, le nostre precedenti determinazioni (28) hanno mostrato una scarsa influenza dell'orientamento sulla cinetica di scambio degli ioni H^+ ed anche, benchè in via preliminare, per quanto concerne l'ossigeno.

Come di consueto, nella scelta del bagno, ci siamo orientati verso bagni semplici con anioni tipici: Cl^- , ClO_4^- (che sono gli estremi della scala di influenza caratteristica) ed inoltre $NH_2SO_3^-$, dato che, in base alle nostre antiche esperienze, e, per analogia con Ni, si può ritenere quest'ultimo bagno: particolarmente interessante ai fini galvanotecnici, per le caratteristiche fisico-meccaniche e corrosionistiche dei depositi.

Come criterio preminente di scelta delle condizioni, si è seguito quello di preferire quelle che conducono a rendimenti di corrente: sufficientemente vicini al teorico; mentre la presenza di H_3BO_3 (di efficace azione tampone), non si può ritenere influenzare apprezzabilmente gli aspetti tipici del comportamento. Sono, a questo punto, non inopportuni alcuni rilievi sul significato generale dei fenomeni di « anisotropia elettrochimica », nei suoi aspetti: morfologici e cinetici. Sotto questo riguardo, il comportamento elettrochimico è ovviamente apparentato alla cinetica e morfologia dei processi di accrescimento e demolizione di un reticolo cristallino in presenza di una fase liquida ed alle peculiarità messe in evidenza dalla comparsa di figure di attacco e di accrescimento.

I processi elettrochimici sono caratterizzati:

1) dal fatto che le condizioni di sotto e sopra-saturazione risultano condizionate e controllabili: non solo tramite la composizione della fase, con la quale il reticolo scambia materia; ma, inoltre, tramite la tensione applicata. Si ha pertanto un lavoro motore risultante: di accrescimento, o demolizione, definito e controllabile;

2) dal fatto che la velocità globale risulta, pertanto, parimenti: definita e controllabile;

3) dal fatto (essenziale nel caso dei metalli) che ogni processo di attacco si svolge quale processo unico alla superficie elettrodica, in quanto il processo elettrochimico complementare è localizzato sul contro-elettrodo e non è quindi: spazialmente sovrapposto al processo di attacco, come è invece nel caso di azione di un reattivo chimico.

Per il principio di Neumann-Curie (1 b), i fenomeni possiedono: tutti gli elementi di simmetria delle cause, ed eventualmente altri. Nel caso dei fenomeni di sovratensione, il valore quasi stazionario della sovratensione si può assumere come la causa, i cui effetti macroscopici sono rappresentati: dalla d.d.c. e dalle modificazioni strutturali. Applicando una tensione alla cella, si introduce una forza generalizzata, che presenta un asse di simmetria cilindrica normale alla superficie elettrodica. Pertanto, gli elementi di simmetria, che gli effetti possono derivare dalla simmetria delle cause, devono contenere: un asse normale alla superficie elettrodica ed, inoltre, gli elementi di simmetria propri della faccia utilizzata (cioè gli assi e piani del cristallo normali alla faccia). Trascurando ⁽¹⁾ la deformazione delle superfici equipotenziali del campo elettrico all'interno del cristallo (per l'anisotropia di conducibilità), la superficie elettrodica ed una superficie presa, in seno al conduttore elettrolitico: parallelamente alla prima, ed a piccolissima distanza da essa, si possono ritenere equipotenziali: sia per il potenziale elettrostatico, sia per il potenziale elettrochimico degli ioni scambiati, al cui gradiente (cambiato di segno) si può attribuire il carattere di « forza motrice generalizzata » (rappresentabile con un vettore).

Quindi, il campo del vettore densità di corrente è pure necessariamente normale alla superficie elettrodica.

La « ammettenza » elettrochimica può peraltro dipendere dall'orientamento della superficie elettrodica, in relazione alla diversa struttura della regione interfase, a sua volta condizionata da fattori, quali:

1) la densità atomica; 2) i fenomeni di adsorbimento selettivi e, di conseguenza, le caratteristiche strutturali del cosiddetto doppio strato elettrodico. Pertanto, da un lato, è in generale possibile un'influenza dell'orientamento anche per i cristalli cubici; mentre, per il fatto che

⁽¹⁾ Come è lecito per il piccolo spessore assiale del cristallo e per i valori modesti di d.d.c.

gli effetti possono essere più ricchi in elementi di simmetria delle cause, l'anisotropia delle sovratensioni è una conseguenza: possibile, ma non mai necessaria, della diversità di orientamento. Cosicché l'isotropia delle sovratensioni può presentarsi per qualsiasi sistema.

In pratica, il ruolo di causa di complicazione può ad es. essere assunto dalla diversa ripartizione dei difetti reticolari e dalle tracce residue di impurezze.

In conclusione, mentre i soli principi di simmetria non permettono di ricavare previsioni circa l'esistenza di una anisotropia elettrochimica di tipo cinetico (cioè inerente all'ammettenza elettrochimica), è, d'altra parte, possibile ricavare, dai risultati dell'indagine, indicazioni sulla natura dei fattori cineticamente decisivi: escludendosi ad es., in caso di assenza di anisotropia, dall'elenco di tali fattori, quelli a carattere tipicamente direzionale (densità atomica, adsorbimento preferenziale ecc.).

I principi di simmetria condizionano, senza restrizioni, gli aspetti morfologici del comportamento elettrodico; cioè le proprietà di: forma, distribuzione, orientamento delle « figure di attacco e accrescimento ». Gli effetti morfologici dei processi di scambio devono quindi, in ogni caso, possedere un asse di simmetria normale alla faccia ed inoltre gli elementi di simmetria caratteristici della faccia stessa (cioè come assi, gli assi di simmetria normali alla faccia e le tracce dei piani di simmetria normali ad essa). In questo modo, le diverse direzioni, cristallograficamente equivalenti tra loro, su di ogni determinata faccia, devono risultare tali anche sulle figure su questa formate.

Gli effetti di modificazione morfologica, conseguenti ai processi elettrodici, sono significativi anche ai fini dell'interpretazione dei risultati cinetici.

Consideriamo, infatti, ad es. le figure di attacco conseguenti al processo anodico.

E' ben noto dalla teoria delle figure di attacco, che i processi di attacco tendono a lasciare esposti i piani di « massima resistenza » (in genere, quelli a massimo addensamento atomico, cioè a sistema di indici più semplici); e che le facce, sulle quali compaiono solo figure di attacco isolate, sono quelle dotate di maggior « resistenza intrinseca » all'attacco stesso.

Nelle condizioni delle nostre esperienze, alla formazione di figure di attacco in misura rilevante potrebbe corrispondere un incremento

di sovratensione di scambio ⁽¹⁾. Ad eliminare il dubbio che questa possibile conseguenza dei processi elettrolici influisca sui risultati delle nostre esperienze, valgono le considerazioni seguenti.

1) Sono state effettuate, da un lato, determinazioni per valori di d.d.c.: sia crescenti, sia decrescenti, per mettere in rilievo gli eventuali effetti di isteresi, imputabili a modificazione strutturale della superficie elettrolica e si è controllata la relativa modestia degli effetti medesimi (v. Fig. 5).

2) D'altra parte, le quantità di elettricità, fatte circolare nel corso di ogni misura, sono state limitate allo strettamente necessario per raggiungere valori quasi-stazionari. Naturalmente, la piccola entità dei fenomeni di isteresi potrebbe anche venire interpretata come una conseguenza della preesistenza, alla superficie elettrolica, ritenuta caratterizzata da un certo orientamento, di porzioni esposte degli altri orientamenti di minor ammettenza elettrochimica.

3) Le tecniche da noi adottate per la preparazione delle superfici elettroliche, se, da un lato, sono tali (in particolare tramite i processi di lucidatura elettrolitica) da portare ad una radicale eliminazione delle irregolarità microgeometriche e delle eventuali aree, caratterizzate da reattività elettrochimica in anomalo eccesso; d'altro canto, sono state controllate (con i metodi di indagine strutturale) essere pienamente corrispondenti all'essenziale requisito di fornire, in definitiva, superfici dotate, in larga preponderanza, dell'orientamento voluto.

In conclusione, pur non potendosi escludere una configurazione, caratterizzata da un difetto di ammettenza elettrochimica, rispetto al teorico, o più precisamente, da un funzionamento con area attiva: ridotta rispetto a quella effettiva ⁽²⁾; anche in considerazione del fatto che il fattore di rugosità (rapporto tra l'area effettiva stessa e quella apparente) è pure in leggero eccesso sul teorico; sembra lecito ritenere che la valutazione delle d.d.c., rapportate all'area apparente, corrisponda ad una realistica espressione delle condizioni di lavoro delle superfici dell'orientamento voluto.

⁽¹⁾ Sulle facce dotate di maggior resistenza intrinseca rispetto alla demolizione è anche prevedibile una maggior sovratensione di accrescimento (1 b).

⁽²⁾ Nel caso, in cui l'orientamento voluto corrisponda già ad un minimo di ammettenza, il problema non sembra assumere nessun particolare momento.

A conferma di questo punto di vista, si può anche citare la soddisfacente concordanza dei valori di sovratensione forniti: da un lato, dai rilievi oscillografici, con durate degli impulsi dell'ordine massimo del sec, e dall'altro, dalle registrazioni inerenti ad impulsi dell'ordine delle decine di sec.

Nelle poche condizioni, in cui, nelle determinazioni di sovratensione di H_2 , si è riscontrata un'influenza dell'orientamento (28); il piano (11 $\bar{2}$ 0) ha presentato i minimi valori, in contrasto con la pratica coincidenza dei valori, inerenti agli altri due piani. E' interessante rilevare che questo stesso piano si differenzia dagli altri, anche nell'ambito dei processi di scambio degli ioni del metallo: per la minore riproducibilità di valori di sovratensione, e per valori di tensioni statiche di elettrodo: nettamente meno nobili, specie previo funzionamento anodico, rispetto a quelle presentate da un elettrodo standard a H_2 .

Accanto a questi aspetti predominanti:

1) funzionamento, praticamente corrispondente, in assenza di correnti imposte, a quello inerente ad un elettrodo ad H_2 ;

2) pratica assenza di anisotropia;
l'aspetto più saliente (che, come vedremo, è anche alla base degli altri), è costituito dalla spiccata inerzia elettrochimica di Co.

Questa caratteristica è ben conforme alla struttura elettronica di Co, sia allo stato cristallino (in entrambe le varietà), sia allo stato ionico (1 b).

Infatti, nel reticolo di Co, la configurazione elettronica è intermedia tra le: $3d^9$ e $3d^8 4s$ (1), con funzioni d'onda $3d$ addensate presso ciascun atomo, alle quali, secondo l'ordine di idee sostanzialmente dovute a Pauling (29), sono attribuibili dirette interazioni tra gli atomi contigui.

All'esistenza di questi legami: a carattere spiccatamente direzionale e poco deformabili, sono riconducibili, oltrechè le proprietà di coesione, anche, per quanto riguarda la fase metallica, la tendenziale inerzia elettrochimica. Questa, per quanto riguarda il conduttore elettro-

(1) Dai dati di suscettibilità magnetica, si potrebbero ricavare: valori orientativi dell'ordine: 30% per la prima a 70% per la seconda. Il numero di elettroni di conduzione per atomo è comunque inferiore ad uno e dell'ordine di 0,6.

litico, è, d'altra parte, conseguenza della formazione di aquocomplessi: stabili, ad alto numero di coordinazione e di scarsa reattività.

Con questo, si riscontrano valori elevati di sovratensione sia dal lato anodico (dove, nei bagni cloridrici, utilizzati in questa prima serie di esperienze, non si riscontra, peraltro, tendenza a passività), sia dal lato catodico.

Come si verifica, in generale, per sovratensioni elevate, la legge di Tafel tende ad essere verificata nella sua forma classica. A parte il fatto della presenza, talora, di due rami a diversa pendenza; è comunque da rilevare che non è possibile ricavare, dalle rette stesse, valori significativi di d.d.e. di scambio ionico all'equilibrio. Infatti, le curve anodica e catodica sono, in ogni caso, separate da un ampio intervallo di inerzia, nel quale le tensioni elettrodeiche hanno (nelle nostre condizioni sperimentali) il significato di tensioni di idrogeno (v. fig. 6) (con una tendenza, in generale, poco marcata verso il funzionamento quali elettrodi misti: $\text{Co}_{(c)}/\text{Co}^{2+}$; $\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$).

Per concludere questa discussione, che verrà ripresa e sviluppata al termine delle ricerche di questa serie: è possibile asserire che anche l'assenza di anisotropia cinetica è probabilmente imputabile al fatto che essa risulta sostanzialmente mascherata dall'inerzia.

Anche nei piani a minor densità atomica il numero dei legami è sufficiente, in conseguenza alle caratteristiche sopraindicate, ad implicare elevate energie di attivazione di scambio: non apprezzabilmente poi influenzate da ulteriori aumenti del numero stesso.

L'influenza della T è pure in armonia con questo punto di vista.

Per quanto concerne l'influenza del pH, già richiamata a proposito delle tensioni statiche, si può rilevare (v. fig. 6) trattarsi di un'influenza: spiccata dal solo lato anodico, e nel senso di una: graduale e rilevante snobilitazione delle tensioni elettrodeiche al crescere del pH nell'intervallo $1,5 \div 4,3$.

Questo risultato, che potrebbe suscitare, ad un primo esame, qualche perplessità per la nota tendenza: passivante degli ioni OH^- e depassivante degli ioni H^+ ; è da considerarsi nel quadro delle condizioni sperimentali in esame, nelle quali: da un lato, la concentrazione degli ioni Cl^- è adeguata a prevenire effetti di passivazione; mentre, d'altro canto, è ammissibile che ioni a deformabilità media come gli OH^- e dotati di una apprezzabile affinità specifica per il me-

tallo da attaccare, possano agire da attivatori del suo attacco entro i limiti, in cui non possono portare a formazione di strati passivanti.

Anche a questo riguardo, la discussione interpretativa deve esser rinviata a dopo la presentazione dei risultati con bagni di diversa natura.

All'effettuazione delle esperienze ha prestato valido aiuto la Dr. Anita Pappagallo, che siamo lieti di ringraziare.

BIBLIOGRAFIA

- (1 a) R. PIONTELLI, U. BERTOCCHI, L. BICELLI, G. POLI, B. RIVOLTA, G. STERNHEIM e C. TAMPLENIZZA, *Rend. Ist. Ist. Lomb. Sci e Lett.* 91, 347 (1957).
- (1 b) R. PIONTELLI, G. POLI e G. SERRAVALLE, in Yeager, *Transactions of the Symposium on electrode processes*, 1961 pag. 67.
- (2) S. GLASSTONE, *J. Chem. Soc.* 1926 p. 2887.
- (3) R. VERDIECK, M. J. KSYCKI e L. F. YNTEMA *Trans. Electrochem. Soc.* 80, 41 (1941).
- (4) R. H. SANBORN, in «Cobalt Monograph», Centre d'Information du Cobalt, Brussels 1960.
- (5) H. FISCHER, *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, 1954.
- (6) E. S. HEDGES, *J. Chem. Soc.* 1926 pag. 2881.
- (7) G. GRUBE, *Z. Elektrochem.* 33, 389 (1927).
- (8) S. E. S. EL WAKKAD e A. HICKLING, *Trans. Faraday Soc.* 46, 820 (1950).
- (9) T. V. IVANOVSKAYA, *Zhur. Fiz. Khim.* 28, 567 (1954).
- (10) A. T. VAGRAMYAN e E. A. SOLOV'EVA, *Zuhr. Fiz. Khim.* 28, 1153 (1954).
- (11) S. E. S. EL WAKKAD e M. SALEM, *Prof. Egyptian Acc. Sci.* 12, 6 (1956).
- (12) S. M. CHERNOBROV e N. P. KOLONINA, *Trudy Proekt. I. Nauch - Issledovatel Inst. «Gipronikel»* 1958 p. 150 (C. A. 54, 20574 i).
- (13) K. SCHWABE, *Comité Int. Thermodyn. Cinétique Electrochim. C. R. IX Réunion* 1959, 339.
- (14) A. P. POPKOV, N. L. KLIMASHENKO e A. T. VAGRAMYAN, *Zhur. Fiz. Khim.* 34, 1741 (1960).
- (15) V. A. ZINOV'EV, A. B. SHEININ e V. L. KHEIFETZ, *Zhur. Fiz. Khim.* 35, 98 (1961), 35, 513 (1961).
- (16) K. E. HEUSLER, *Z. Elektrochem.* 66, 177 (1962).
- (17) V. I. KRAVTSOV e O. G. LOKSHITANOVA, *Zh. Fiz. Khim.* 36, 2362 (1962).

-
- (18) E. A. OWEN e D. MADOC JONES, *Proc. Phys. Soc.* 67 B, 456 (1954).
- (19) HULL, *Phys. Rev.* 17, 571 (1921).
- (20) H. KERSTEN, *Physics* 2, 274 (1932).
- (21) KAORN AOTANI, *J. Electroch. Soc. Japan* 18, 323 (1950).
- (22) GENJIRO OKUNO, *Bull. Univ. Osaka Prefect. Ser. A* 4, 89 (1956), *Ser. A* 4, 101 (1956).
- (23) N. PANGAROV e S. RASHKOV, *Comp. Rend. Acad. Bulg. Sci.* 13, 439 (1960), 13, 555 (1960).
- (24) R. PIONTELLI e G. POLI, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett.* 92, 603 (1958).
- (25) R. PIONTELLI, G. SERRAVALLE e G. POLI, *Rend. Acc. Naz. Lincei VIII* 25, 431 (1958).
- (26) R. PIONTELLI, G. POLI e L. PAGANINI, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett.* 93, 42 (1959).
- (27) L. PERALDO BICELLI, *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett.* 94, 503 (1960).
- (28) R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI, M. R. GRAZIANO e A. LA VECCHIA, *Rend. Acc. Naz. Lincei VIII* 32, 445 (1962). R. PIONTELLI, L. PERALDO BICELLI e A. LA VECCHIA, *Rend. Acc. Naz. Lincei VIII* 32, 827 (1962).
- (29) L. PAULING, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, New York (1960).
-