

Comportamento chimico ed elettrochimico delle soluzioni di solfammati di Cu(I) e Cu(II) e del rame in presenza di bagni solfammiaci

R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI

Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano

ABSTRACT - CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF CU(II) AND CU(I) SULFAMATE BATHS AND OF COPPER AGAINST SULFAMIC SOLUTIONS - Experiments have been carried out systematically on the chemical and electrochemical behaviour of Cu(II) and Cu(I) sulfamate baths and of copper against sulfamic solutions.

Unlike common baths, one can find in these high concentrations of Cu(I) (due to the formation of complexes) which can be reached both chemically and electrochemically.

From these solutions new crystalline compounds of Cu(I) have been separated.

The following points have been studied: the voltages of both the Cu and Pt electrodes without current under different conditions; the corrosion phenomena of metallic copper; the anodic and cathodic current efficiencies for Cu electrodes; the overvoltages on Cu single-crystal electrodes and on Pt or Au electrodes.

The kinetic influence of the composition of the baths ($[Cu^{2+}]$, $[Cu^+]$, $[\sigma^-]$, pH) and of working conditions (T, c.d.) has been determined.

Results have been discussed according to the kinetic laws of the independent electrode processes.

The morphological aspects of the anodic attack of copper (polycrystalline and single-crystalline with oriented surfaces) in sulfamic baths, also in relation to the problem of the formation of anodic sludge, have been studied and a remarkable anisotropy of effects has resulted.

The following applications have been studied:

1. the electrochemical preparation of solutions with a high concentration of Cu(I) (with direct and alternating current);
2. The preparation of new Cu(I) compounds with Na or K;
3. The production of Cu powder by dismutation of solutions with a high Cu(I) concentration or of the Cu(I) compounds.
4. The deposition of Cu from sulfamic baths with particular emphasis on the characteristics and the distribution (throwing power) of the deposits;
5. The possibility of using sulfamic baths to pickle Cu and Cu-base alloys.
6. The possibility of using copper sulfamates in batteries.

RIASSUNTO - E' stato studiato sistematicamente il comportamento chimico ed elettrochimico di soluzioni di solfammati di Cu(I) e Cu(II) e del rame metallico in presenza di bagni solfammiaci.

Rispetto ai bagni usuali, questi si contraddistinguono per le elevate concentrazioni in Cu(I), raggiungibili per via: sia chimica, sia elettrochimica, ed attribuibili alla formazione di complessi.

Da queste soluzioni sono stati separati nuovi composti rameosi cristallini, di formula bruta: $Cu\sigma \cdot 2Na\sigma$ e $Cu\sigma \cdot 2K\sigma$.

Sono state studiate: le tensioni di elettrodi sia di Cu, sia di Pt, in assenza di corrente, in condizioni varie; i fenomeni di corrosione del rame metallico; i rendimenti di corrente, anodici e catodici, per elettrodi di Cu; le sovratensioni su elettrodi di rame monocristallino a superfici orientate e su elettrodi di Pt ed Au.

E' stata determinata l'influenza cinetica della composizione dei bagni ($[Cu^{2+}]$, $[Cu^+]$, $[\sigma^-]$, pH) e delle condizioni di lavoro (T, d.d.c.).

I risultati sono stati discussi in base alle leggi cinetiche dei processi elettrodici indipendenti.

Sono stati studiati gli aspetti morfologici dell'attacco anodico, in bagni solfammiaci, di rame poli- e mono-cristallino (a superfici orientate), in relazione anche con il problema della formazione di polverino anodico e si è messa in evidenza la spiccata anisotropia di effetti.

Come applicazioni sono state studiate:

1. la preparazione elettrolitica (in corrente continua ed alternata) di soluzioni ad alto titolo in Cu(I);
2. la preparazione dei nuovi composti rameosi con Na o con K;
3. la produzione di polvere di rame, per dismutazione delle soluzioni ad alto tenore in Cu(I), oppure dei composti rameosi stessi;
4. la deposizione di Cu da bagni solfammici, con particolare riguardo alle caratteristiche e alla distribuzione (potere penetrante) dei depositi;
5. il possibile impiego di bagni solfammici nel decapaggio di Cu e leghe;
6. la possibilità di utilizzazione dei solfammati di rame in generatori elettrolitici di lavoro elettrico.

Premessa

Lo studio del comportamento delle soluzioni solfamiche di rame, da noi iniziato con scopi essenzialmente galvanotecnico-elettrometallurgici, pur avendo ben presto dimostrato limitato interesse sotto questo riguardo, si è, viceversa, rivelato oltremodo fecondo, in vista:

1. della preparazione di soluzioni contenenti elevati tenori di rame in forma rameosa, e di nuovi composti rameosi dotati di peculiare stabilità e maneggevolezza;
2. della particolare evidenza, con la quale, nei bagni solfammici, si manifestano importanti fenomeni, i quali, pur essendo già noti per il caso dei bagni solforici; riescono, peraltro, in questi, di difficile studio per la loro modesta entità, per cui

la loro interpretazione è tuttora controversa.

Basterà ricordare al riguardo, i fenomeni di scarto dal valore teorico dei rendimenti di corrente, e quelli di formazione del cosiddetto « polverino anodico ».

Allo scopo di riassumere le lunghe ricerche sistematiche, da noi effettuate sull'argomento, presenteremo:

1. una breve rassegna delle principali proprietà chimico-fisiche delle soluzioni di $\text{Cu}\sigma_2$ e dei nuovi solfammati rameosi da noi preparati;
2. un riassunto critico dei risultati delle esperienze * sul comportamento, chimico ed elettrolitico, dei bagni di solfammati di rame;

* Sotto vari aspetti, a carattere preliminare e con obiettivi essenzialmente applicativi.

TABELLA 1
Proprietà delle soluzioni acquose di $\text{Cu}\sigma_2$ v

Proprietà	T(°C)	N			
		0,2	2	3	4
densità (g/cm ³)	25	1,025	1,195	1,280	1,375
viscosità (cP)	25	1,04	1,58	2,31	3,38
	50	0,645	1,02	1,41	2,00
tensione superficiale (dine/cm)	25	73,0	75,9	77,5	80,5
conduttività ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	25	0,0119	0,0603	0,0675	0,0618
	50	0,0188	0,0928	0,1025	0,1005
	75	0,0257	0,1265	0,1448	0,1435

3. un esame delle principali applicazioni da noi finora studiate, dei risultati sopradicati.

Comportamento chimico delle soluzioni di solfammati di Cu(II) e Cu(I)

a) Proprietà delle soluzioni di CuSO_4

Si sono effettuate determinazioni di: densità, viscosità, tensione superficiale, conducibilità elettrica, di soluzioni di CuSO_4 , a pH 3, per varie concentrazioni e T.

I risultati sono riportati in tab. 1 e figg. 1, 2, 3.

b) « Idrolisi » delle soluzioni di CuSO_4

E' ben noto (1) che le soluzioni acquose di H_2SO_4 e dei suoi sali, sono soggette ad una reazione di decomposizione a solfato, impropriamente chiamata di « idrolisi » (per la presenza dell'acqua fra le speci reagenti), con formazione di ioni solforici e di ammonio, con velocità rapidamente crescente con la temperatura (T).

Peraltro, è pure provato che soluzioni: neutre, od alcaline, di sali solfammici non subiscono, in genere, tale decomposizione, anche se portate alla temperatura di ebollizione.

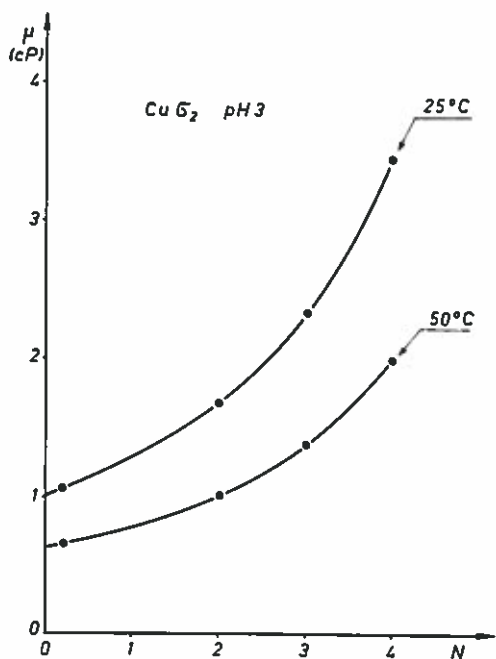


Fig. 1 Viscosità delle soluzioni di CuSO_4 in funzione della normalità e di T.

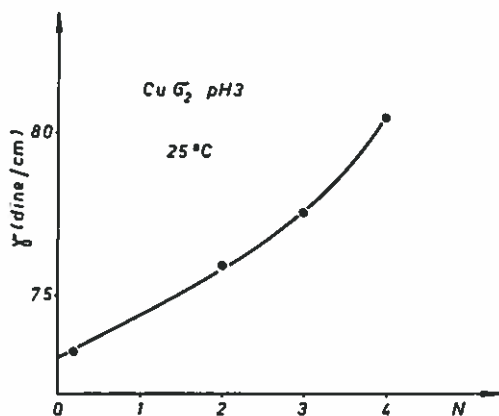


Fig. 2 Tensione superficiale delle soluzioni di CuSO_4 in funzione della normalità e di T.

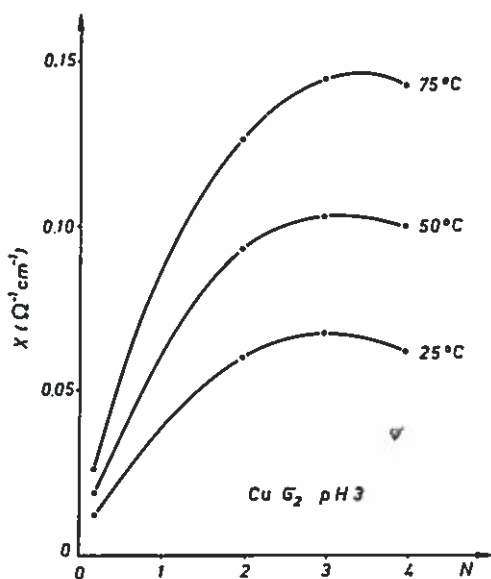


Fig. 3 Conducibilità elettrica delle soluzioni di CuSO_4 in funzione della normalità e di T.

Nei bagni di pratico impiego (di Pb e Ni, ad esempio), acidi nelle condizioni usuali di lavoro, tale decomposizione si manifesta invece in quantità dipendente, oltre che da T e dal tenore di acido libero, anche dalla concentrazione del sale.

Su quest'ultimo punto, i dati di letteratura non sembrano in accordo. Ad es. per le soluzioni di PbSO_4 , la percentuale di solfammato decomposto (2) aumenta al crescere del tenore di PbSO_4 ; per quelle

di NiSO_4 , invece (3), l'aumento del tenore di NiSO_4 porterebbe ad una diminuzione della decomposizione stessa; cosicchè, alle più elevate concentrazioni, è possibile operare stabilmente anche a temperature di 70°C .

Per quanto riguarda le soluzioni di CuSO_4 , oggetto del presente studio, si è riscontrato che il grado di idrolisi cresce, a parità di altre condizioni (pH e T), all'incirca proporzionalmente con CuSO_4 .

Ad es. a pH 3, 50°C , passando da CuSO_4 2 N a 4 N, dopo 600 ore, gli equiv./l di solfato formati passano da $3,2 \cdot 10^{-2}$ a $6,8 \cdot 10^{-2}$.

Per quanto concerne l'influenza di T e pH, i risultati relativi a CuSO_4 4N sono illustrati in fig. 4.

Si osserva che, già a 50°C , le soluzioni sono praticamente stabili solo se sufficientemente neutre.

c) Nuovi composti rameosi

Aspetto essenziale del comportamento delle soluzioni solfammiche di rame è l'elevato tenore che può raggiungere in esse la forma rameosa in presenza di rame metallico e come risultato di processi elettrochimici.

Tale fatto (finora stranamente sfuggito ai ricercatori, sia chimici, sia elettrochimici) ci ha consentito anche l'agevole separazione di solfammati di Cu(I) e di Na, o K, in forma cristallina.

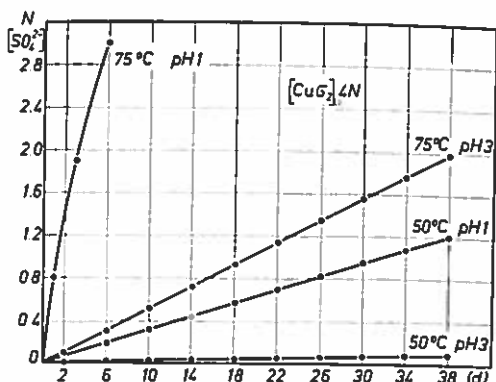


Fig. 4 Equiv./l di SO_4^{2-} formati, in funzione del tempo (giorni, d), in soluzioni di CuSO_4 , a diversi valori di T e pH.

Prima ancora di indicare le condizioni di formazione (esposte in dettaglio nel seguito) riteniamo opportuno riassumere le principali proprietà dei nuovi composti.

I debyegrammi dei solfammati di Cu(I), con Na, o K, da noi ottenuti, sono riportati in fig. 5.

Sotto l'azione dei raggi X, questi composti si alterano, dando luogo a formazione di CuSO_4 . Pertanto, prolungando il tempo di posa, compaiono anche le righe più intense, caratteristiche dello spettro di quest'ultimo sale.

I composti rameosi ottenuti sono stati caratterizzati anche mediante analisi chi-



a) del solfammato di Cu(I) con Na, di formula bruta CuNa_2S_5 ;

b) del solfammato di Cu(I) con K, di formula bruta CuK_2S_5 .



Fig. 5 Spettri ai raggi X ottenuti col metodo di Debye; anticatodo di Cu; filtro di Ni; 8 ore di posa.

mica*, la quale ha fornito rapporti (in grammo atomi) Cu: Na (o K): S = 1 : 2 : 3. E' quindi possibile assegnare a tali composti la formula bruta: $\text{CuNa}_2\sigma_3$ (o, rispettivamente: $\text{CuK}_2\sigma_3$).

I composti rameosi, sia con Na, sia con K, sono bianchi e filamentosi ed il loro aspetto dipende dalle condizioni di ottenimento.

Trattati con acidi forti, questi composti dismutano, con formazione di polvere di rame, che al microscopio rivela la morfologia (filiforme) caratteristica dei composti da cui deriva.

In soluzioni acquose di $\text{Cu}\sigma_2$ 1 M e, rispettivamente, $\text{Na}\sigma$ 1 M, o $\text{K}\sigma$ 1 M, pH \approx 3, il tenore di Cu(I) in equilibrio col composto $\text{CuNa}_2\sigma_3$ o $\text{CuK}_2\sigma_3$, presente come corpo di fondo, risulta (in moli/litro $\times 10^3$):

composto \ T (°C)	25	50
	$\text{CuNa}_2\sigma_3$	0,10
$\text{CuK}_2\sigma_3$	0,16	5,4

I composti considerati sono insolubili in: alcool metilico, etilico, etere, ecc.

I composti si sciolgono in eccesso di solfammati vari, ad es. di Ca, Mg, Fe, Cu, ecc., dando luogo a soluzioni rameose, le quali reagiscono con AgNO_3 , separando Ag solo lentamente e dopo un certo tempo. Queste soluzioni non danno luogo a dismutazione, neppure con acidi forti, se non dopo la precipitazione di quasi tutto $\text{H}\sigma$.

In soluzioni concentrate di soda, o potassa (preferibilmente, ma non necessariamente, a caldo), i composti si sciolgono dando luogo ad una soluzione ancora contenente Cu(I).

Aggiungendo $\text{H}\sigma$ alla soluzione basica, fino a tornare in campo acido, si ha precipitato bianco ($\text{K}\sigma$, o $\text{Na}\sigma$ e solfammato

* Cu è stato determinato per elettrodeposizione; S per via gravimetrica come BaSO_4 ; Na e K per scambio ionico.

Analisi di controllo sono state effettuate presso il Laboratorio Analisi del Politecnico di Milano, diretto dal prof. G. Natta, a cura del prof. L. Gluffrè, e ci è grato di ringraziare entrambi per la loro apprezzatissima collaborazione.

di Cu(I) e K o Na), molto più copioso in presenza di Na^+ .

Dalla soluzione contenente Cu(I), con forte eccesso di ioni σ^- e per pH < 1; la riduzione di AgNO_3 non avviene (o avviene solo molto lentamente); per provocarla è necessario aggiungere H_2SO_4 e spostare $\text{H}\sigma$.

All'aria, in presenza di umidità, Cu(I) tende ad ossidarsi. In stufa, oltre 100°C, tale ossidazione è molto rapida. Il passaggio $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)}$, come si è detto, è anche provocato dai raggi X.

In presenza di acqua, i composti rameosi idrolizzano immediatamente. Questo non avviene se l'acqua è resa alcalina, o acida.

Se il composto (specie quello di sodio) è ottenuto in forma compatta, per lenta formazione su rame metallico (senza corrente imposta), o per compressione del precipitato comunque ottenuto, l'idrolisi è ritardata dalla lentezza della diffusione entro lo strato.

La possibilità di disporre di soluzioni contenenti Cu(I) in elevata concentrazione, ha permesso di utilizzare le soluzioni stesse per la precipitazione di nuovi composti rameosi organici (alcuni analoghi a composti rameosi già noti), ad es. quelli ottenuti con tiourea, formammide, benzositriazolo, ecc.

Le indagini sulla struttura* dei nuovi composti rameosi solfammici, sia in soluzione, sia come fasi cristalline, sono appena agli inizi e, mentre ci riserviamo quindi di riferire successivamente sui loro risultati; ci limitiamo ora ad alcune considerazioni preliminari.

Rileviamo, anzitutto, che per quanto concerne il comportamento come legante dell'anione solfammico $\sigma^- = \text{H}_2\text{NSO}_3^-$, dato che, in un ipotetico « complesso interno », l'anello avrebbe soltanto 4 termini e sarebbe affetto da eccessive tensioni, la formazione di « complessi interni »** sembra improbabile, sia per Cu(II) sia per Cu(I), nonostante la simultanea presenza nel legante dei gruppi NH_2 e SO_3 .

Questa previsione è confermata dal fatto che le soluzioni solfammiche di Cu(II) e Cu(I) presentano le reazioni caratteristiche dei cationi stessi, pur risultando tipicamente stabilizzato il secondo.

* Per la bigliografia relativa ai complessi di Cu(I) e Cu(II) vedi (4).

** Del tipo di quelli che Cu(II) forma con vari aminoacidi (glicina, alanina, asparagina, ecc.).

Cu(I) è caratterizzato dal fatto che il suo sottolivello d contiene il massimo numero di elettroni compatibili con il principio di Pauli.

Per formare 6 legami covalenti, esso potrebbe utilizzare ibridazioni: $3d^1 4s 4p^3$ (con promozione: da 3d a 4d di 1 elettrone), o $4s 4p^3 4d^2$.

Data l'elevata carica nucleare di Cu^+ , la differenza di energia tra i livelli 4p e 4d è peraltro forte; cosicchè entrambe queste strutture sembrano implicare energie troppo elevate, il che rende privilegiate strutture con numero di coordinazione 4. Questo numero potrebbe però venir raggiunto anche tramite configurazioni polimerizzate, a partire da « unità » a numeri di coordinazione inferiori*.

E' abbastanza probabile una situazione di questo tipo nel caso dei complessi con alogeni, per i quali sono indicate le formule:



(e le analoghe per Br^{**} , I).

E' noto che, per i cationi del tipo di Cu^+ , la stabilità dei complessi con gli anioni degli alogeni cresce, in mezzo acquoso, nell'ordine: $F^- \ll Cl^- < Br^- < I^-$, cioè della crescente deformabilità del legante (la quale tende a favorire i legami più tendenzialmente covalenti***, contrariamente al caso dei complessi a legame tendenzialmente elettrostatico, nel qual caso i legami più stabili si presentano con i leganti, che riuniscono al piccolo raggio ionico una debole polarizzabilità).

Sotto questo aspetto, è attribuibile al-

* Ad es. le formule empiriche dei complessi di Cu(I) con amine alifatiche a lunga catena indicano numeri di coordinazione: 2 e 3; ma si deve ritenere che la polimerizzazione conduca al numero di coordinazione « stabile » 4.

** Compresa $(CuBr_2)^-$. Ricordiamo anche che è ammessa la presenza di composti del tipo $CuCl_2 \cdot 2KCl$ nel diagramma di fase del sistema $CuCl/KCl$.

*** Tanto per Cu(I), quanto per Cu(II), sono ammissibili, a priori, legami variabili con relativa continuità (per assenza di variazione del numero di elettroni spaiati): dal tipicamente ionico al tipicamente covalente. E' peraltro presumibile che, in generale, le circostanze favorevoli allo stabilirsi di legami tipicamente ionici favoriscano la forma bivalente; mentre quella monovalente è sottostrato di completo sia favorita dalle circostanze (come la elevata polarizzabilità dei leganti) che promuovono la covalenza.

l'anione σ^- una posizione intermedia tra F^- e Cl^- .

Mentre, da un lato, possiamo così renderci ragione:

1. del tipo di complessi di Cu(I) con σ^- *;
2. della maggior stabilità di questi, rispetto a quelli analoghi, che potrebbero esser formati da Cu(II); dobbiamo prendere in considerazione:

1. la probabile presenza, nell'atmosfera di coordinazione del catione centrale, di molecole d'acqua e, in ambiente adeguatamente ricco in ioni OH^- , anche di questi ultimi;

2. una possibilità di variazione di struttura, in relazione al maggiore, o minore, grado della partecipazione stessa. Come formula generale dei complessi in soluzione, potremo pertanto indicare:



dovendosi ritenere: preferite le strutture (tetraedriche) con: $n + 1 + m = 4$; ma non escluse quelle con valore 6.

Ai fini della discussione dei nostri risultati, è utile rilevare che, per Cu^{2+} , si verifica una notevole sensibilità dell'energia di solvatazione alla basicità ambientale.

d) *Comportamento « chimico » delle soluzioni solfammiche di Cu^+ e Cu^{2+} in assenza di rame metallico***

In relazione alle particolari attitudini complessanti dell'anione σ^- per Cu^+ ; dalle soluzioni di $Cu\sigma_2$, per azione di opportuni riducenti, (es. Cu), od anche per riduzione elettrochimica, si possono preparare soluzioni ad elevati tenori di Cu^+ .

Le proprietà chimico-fisiche (densità, viscosità, tensione superficiale, conducibilità elettrica) delle soluzioni di questo tipo, non si discostano apprezzabilmente da quelle delle soluzioni di solo $Cu\sigma_2$.

Le soluzioni contenenti Cu^+ si alterano all'aria, per ossidazione, secondo la:

* Nella cui formazione il comportamento di σ^- come legante, si può ritenere intermedio tra quelli delle amine alifatiche e degli alogenioni (con qualche, meno tipica, analogia con gli anioni polivalenti dello zolfo e ossigeno, per i quali è prevedibile maggiore tendenza a complessare Cu(II)).

** Nel seguito, per indicare le forme: rameosa e rameica del rame presente in soluzione, adotteremo i simboli « ionici » rispettivamente: Cu^+ e Cu^{2+} , prescindendo dal loro stato effettivo di legame.



la quale comporta anche un innalzamento del pH.

Il raggiungimento, alla superficie libera, di valori di pH sufficientemente elevati, determina la formazione di una patina di composti basici rameosi, o rameici, la quale preserva la soluzione sottostante da ulteriore ossidazione.

Per diluizione con H_2O , si ha idrolisi dei composti rameosi in soluzione, con formazione di Cu_2O , se il pH supera, a 25°C , valori da 3 a 4; al di sotto dei quali la diluizione (in presenza di adeguato Cu^+) dà invece luogo a dismutazione, secondo la: $2 \text{Cu}^+ = \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$.

Anche per aggiunta di acidi forti, si ha dismutazione del Cu^+ presente.

Le aggiunte di solfammati di Na, o K, determinano la precipitazione di composti rameosi, come sopra indicato.

La produzione di Cu_2O , oltre che per diluizione delle soluzioni, è ottenibile anche per aggiunta di una base forte (preferibilmente KOH, a caldo, per evitare la precipitazione dei composti sopra citati), in un intervallo di pH compreso fra 3 e 4, inferiore cioè a quello di precipitazione dell'idrossido rameico.

In fig. 6 è riportato, a titolo d'esempio, la legge di variazione del pH, per aggiunta di una base forte ad una soluzione solfammica di Cu^+ e Cu^{2+} . L'intervallo di pH di separazione di Cu_2O è compreso tra il punto (1) e il punto (2). Oltre il punto (2) si ha invece separazione di $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Per ottenere soluzioni solfamiche contenenti solo Cu^+ possiamo procedere aggiungendo alle soluzioni di solfammati vari: $\text{M}\sigma$, (esclusi quelli di Na e di K) una sospensione di Cu_2O , e acidificando, con $\text{H}\sigma$, la sospensione così ottenuta.

Al valori del rapporto ($n_{\text{M}\sigma} / n_{\text{Cu}_2\text{O}}$), tra i numeri di moli di $\text{M}\sigma$, e Cu_2O , rispettivamente:

1. elevati, 2. bassi, 3. intermedi, corrispondono rispettivamente:

1. la formazione di una soluzione contenente il rame unicamente come $\text{Cu}(\text{I})$;

2. la dismutazione del Cu^+ in eccesso rispetto ad un certo tenore;

3. la dismutazione molto lenta.

L'aggiunta di acidi forti, alle soluzioni così preparate, determina, in ogni caso, dismutazione del Cu^+ presente.

L'aggiunta di AgNO_3 provoca separazione d'argento metallico: tanto più lentamente,

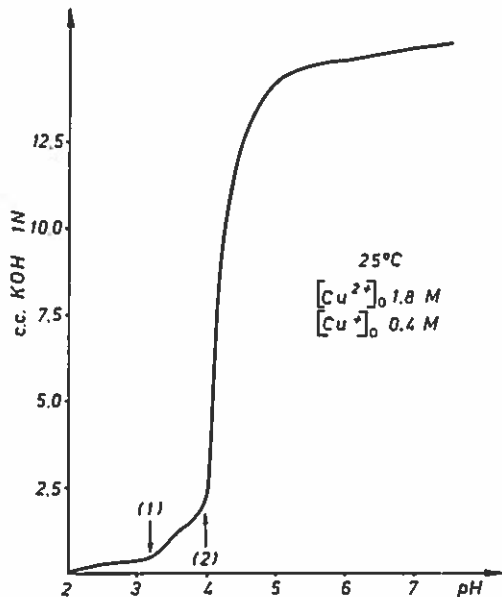


Fig. 6 Variazioni di pH per aggiunta di KOH ad una soluzione solfammica di $\text{Cu}(\text{I})$ e $\text{Cu}(\text{II})$, inizialmente a pH 2.

te, quanto maggiore è la concentrazione del solfammato « stabilizzante » presente.

Soluzioni solfamiche di cationi vari, rese fortemente alcaline per aggiunta di una base forte, fanno passare in soluzione Cu_2O fornendo pure soluzioni contenenti il rame solo in forma rameosa.

Comportamento elettrochimico dei bagni di solfammati di $\text{Cu}(\text{I})$ e $\text{Cu}(\text{II})$

1) Condizioni di equilibrio in presenza della fase metallica, ma in assenza di corrente imposta**. Considerazioni generali

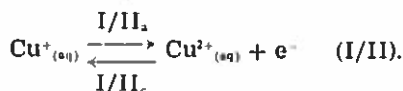
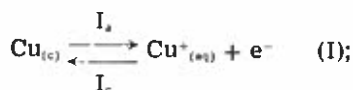
Tra i vari processi « elementari », di cui si può considerare, a priori, lo svolgimento alla superficie di un sistema elettrodi-

* E', a questo proposito, da rilevare che l'aggiunta di KOH a soluzioni solfamiche di Ag non porta a precipitazione di Ag_2O . Ciò è stato interpretato mediante la sostituzione di un idrogeno amminico con argento. Si ha, infatti, in particolari condizioni, precipitazione del composto $\text{AgHNSO}_2\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Analoghi effetti sono stati riscontrati nel caso di Au e Hg (5).

** Per la discussione del significato: razionale ed operativo, delle varie grandezze, si rimanda ai precedenti lavori (6).

co: $\text{Cu}_{(c)}/\text{Cu}\sigma_2$, $\text{Cu}\sigma$, $\text{H}\sigma$; noi adotteremo, quali reazioni indipendenti*, le:



Il grado di avanzamento della prima è operativamente espresso dalla variazione (valutata a partire da una configurazione di riferimento) della massa della fase metallica; e quello della seconda dalla variazione di massa (conseguente al solo processo eterogeneo) del rame presente in forma bivalente in soluzione.

Alle reazioni considerate corrispondono, rispettivamente, le « tensioni standard di equilibrio » (rispetto all'idrogeno):

$$E^{\circ}_I = + 0,521 \text{ V}; \quad E^{\circ}_{\text{I/II}} = + 0,153 \text{ V}^{**}.$$

In una condizione generica, in cui le attività degli ioni Cu^+ e Cu^{2+} siano rispettivamente a_{Cu^+} ed $a_{\text{Cu}^{2+}}$, le tensioni di elettrodo, alle quali corrisponderebbe l'equilibrio individuale per i due processi, sono:

$$E_I = E^{\circ}_I + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\text{Cu}^+};$$

$$\text{ed } E_{\text{I/II}} = E^{\circ}_{\text{I/II}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}}$$

Supporremo le attività espresse in termini di « molarità apparenti »: $[\text{Cu}^{2+}]$ e $[\text{Cu}^+]$ ed indicheremo, rispettivamente con $y_{\text{Cu}^{2+}}$ ed y_{Cu^+} , i corrispondenti « coefficienti di attività » (ai quali si affida pertanto il compito di mettere in conto anche l'influenza dello stato di incompleta dissociazione e di complessazione***).

Scriveremo quindi:

$$E_I = E^{\circ}_I + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (y_{\text{Cu}^+} [\text{Cu}^+]); \quad \text{ed}$$

$$E_{\text{I/II}} = E^{\circ}_{\text{I/II}} + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{y_{\text{Cu}^{2+}} \cdot [\text{Cu}^{2+}]}{y_{\text{Cu}^+} \cdot [\text{Cu}^+]} \right).$$

Affinchè la condizione di equilibrio possa trovarsi simultaneamente verificata, rispetto ad entrambe le reazioni; dovrà aversi: $E_I = E_{\text{I/II}}$; cioè:

$$\exp \left[\frac{\mathcal{F} (E_I - E_{\text{I/II}})}{RT} \right] \equiv K = \left[\frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{(a_{\text{Cu}^+})^2} \right]_{\text{eq}} =$$

$$= \left[\frac{y_{\text{Cu}^{2+}} [\text{Cu}^{2+}]}{y_{\text{Cu}^+}^2 [\text{Cu}^+]^2} \right]_{\text{eq}}^{****}$$

Per ovvie ragioni termodinamiche, questa stessa tensione di elettrodo deve essere assunta, a contatto con la soluzione di equilibrio con $\text{Cu}_{(c)}$, da un elettrodo inerte (Pt, Au) (connesso allo stesso elettrodo di riferimento), che funga da elettrodo di ossido-riduzione; cioè per il quale la reazione elettromotrice sia la I/II.

Supponiamo di partire da una soluzione, nella quale:

1. la concentrazione bruta del rame, presente in forma bivalente, abbia un valore assegnato: $[\text{Cu}^{2+}]_0$; mentre: $[\text{Cu}^+]_0 = 0$;

* Ricordiamo che, ai fini della « descrizione » delle modificazioni di configurazione chimica di un sistema, effettuata prescindendo da qualsiasi ipotesi di « meccanismo effettivo », è necessario e sufficiente considerare le reazioni indipendenti.

** Per la: $\text{Cu}_{(c)} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (II); $E^{\circ}_{\text{II}} = + 0,337 \text{ V}$. Pertanto, per il rame, l'ordine di nobiltà (standard) crescente, per i processi elettrodici, inerenti ai suoi ioni di diversa valenza, è: $E^{\circ}_{\text{I/II}}$, E°_{II} , E°_I . Con questo, in mezzo acquoso non complessante, Cu^{2+} è usualmente ridotto a Cu in un solo stadio; mentre Cu^+ è instabile già a partire da concentrazioni assai piccole. In base alla ben nota: « legge di Luther » (7), per i metalli, che formano ioni di valenza diversa, la tensione, corrispondente alla formazione, a partire dal metallo elementare, degli ioni di valenza massima, è sempre intermedia tra le altre due; ma, per quanto concerne la posizione relativa di queste, i metalli, possono esser divisi in due classi a comportamento opposto: una rappresentata da Cu (ed Au) e l'altra da Fe ecc.

*** Il livello termodinamico di ciascuna specie ionica, cioè la sua attività, si può esprimere in forma di prodotto di due fattori: la sua concentrazione bruta ed un fattore, che sintetizzi l'influenza sul livello stesso della posizione degli equilibri di solvatazione, dissociazione, complessazione.

All'equilibrio, in determinate condizioni fisiche, anche questo secondo fattore può ritenersi funzione della sola configurazione chimica attuale del sistema; mentre, al di fuori dell'equilibrio, esso sarà, in generale, funzione anche del tempo e di circostanze ad influenza cinetica.

**** Con questo, l'elettrodo di Cu risulta in equilibrio anche rispetto alla: $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (II), alla quale corrisponde la tensione: $E_{\text{II}} = E^{\circ}_{\text{II}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,337 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$.

2. i coefficienti di attività: $y_{Cu^{2+}}$ e y_{Cu^+} siano: praticamente imposti dalle condizioni ambientali e si possano ritenere costanti.

Consideriamo, anzitutto, una condizione ipotetica, nella quale risultino trascurabili gli scambi di materia: tra la regione di soluzione immediatamente contigua alla fase metallica ed il resto della soluzione.

La modificazione di configurazione chimica della regione anodica è allora caratterizzabile con il valore comune $\Delta[Cu^+] = 2\Delta[Cu^{2+}]$ dei gradi di avanzamento delle I_a ed I/II; mentre la condizione di equilibrio assume la forma:

$$\left[\frac{y_{Cu^{2+}} ([Cu^{2+}]_0 - \Delta[Cu^{2+}])}{y_{Cu^+}^2 (2\Delta[Cu^{2+}])^2} \right]_{eq} = K.$$

Posto:

$$\Psi = y_{Cu^{2+}} / K y_{Cu^+}^2;$$

ed ammettendo, in via orientativa, che il rapporto $y_{Cu^{2+}}/y_{Cu^+}^2$ sia pure definito dalle condizioni prescelte e praticamente costante; otteniamo*:

$$\begin{aligned} [Cu^+]_{eq} &= 2|\Delta[Cu^{2+}]| = -\frac{\Psi}{4} + \\ &+ \sqrt{\frac{\Psi^2}{16} + [Cu^{2+}]_0 \Psi} = \\ &= \Psi \left[\sqrt{\frac{1}{16} + \frac{[Cu^{2+}]_0}{\Psi}} - \frac{1}{4} \right] = A \Psi. \end{aligned}$$

Valori elevati, all'equilibrio, di $[Cu^+]$ potranno cioè corrispondere, in determinate condizioni fisiche, a valori elevati del rapporto: $y_{Cu^{2+}}/y_{Cu^+}^2$, e di $[Cu^{2+}]_0$, grandezze di cui $[Cu^+]_{eq}$ è funzione crescente.

Dato che le soluzioni acquose di $Cu\sigma_2$ presentano tutte le proprietà: termodinamiche e chimiche, delle soluzioni dei sali semplici di Cu(II); sembra lecito concludere che gli alti valori di $[Cu^+]_{eq}$, i quali caratterizzano, a pari $[Cu^{2+}]_0$, l'ambiente solfammico, siano essenzialmente imputabili ai bassi valori assunti da $y_{Cu^+}^2$, a causa della formazione dei complessi, in cui σ^- entri come legante**.

Nelle condizioni di lavoro, da noi usualmente prese in considerazione, le condizioni fisiche sono costanti (per cui anche K lo è). In tutti casi, in cui anche le condizioni ambientali, nelle quali vengono a trovarsi le specie ioniche, si possano ritenere, in prima approssimazione, uniformi;

anche Ψ si può, in via orientativa, ritenere uniforme.

Supponiamo ora che una soluzione, la quale abbia raggiunto l'equilibrio con la fase metallica, subisca un processo di diluizione (ad es. per spostamento convettivo: dalla superficie di confine con la fase metallica, verso l'interno della soluzione), il quale riduca entrambe le concentrazioni ioniche nel rapporto (1:w) e pertanto porti il valore del rapporto $[Cu^{2+}]/[Cu^+]^2$ a:

$$\left[\frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2} \right] \cdot w = Kw.$$

La soluzione così diluita, verrà allora a trovarsi, sempre nell'ipotesi di pratica uniformità dei valori degli y: sottosatura rispetto a Cu^+ .

Viceversa, supponendo che (ad es. in seguito all'imposizione alla fase metallica di una corrente anodica), alla superficie di confine, si abbia un incremento di entrambe le concentrazioni nel rapporto (s:1); il valore del rapporto $[Cu^{2+}]/[Cu^+]^2$ diviene $\frac{K}{s}$; per cui si hanno condizioni

di soprassaturazione rispetto a Cu^+ , e quindi tendenza a dismutazione***. Osserviamo, al riguardo, che la presenza della fase metallica elimina la necessità di nucleazione in seno al liquido e pertanto un effetto di barriera, importante ai fini cinetici.

Le considerazioni precedenti presuppongono l'uniformità delle condizioni ambientali chimiche, dalle quali dipende il valore del rapporto: $y_{Cu^{2+}}/y_{Cu^+}^2$.

Quando tale uniformità non si trovi effettivamente verificata; la situazione può risultare anche rovesciata, rispetto al quadro precedente, per quanto concerne gli effetti dei processi di concentrazione e diluizione, in relazione agli spostamenti degli equilibri di dissociazione ed, in particolare, al numero di coordinazione dei

* L'altra soluzione dell'equazione di secondo grado in $[Cu^+]$ è da scartare, in quanto essa condurrebbe a valori negativi di $[Cu^+]$.
** E' comunque da tenere presente che anche le soluzioni solforiche di Cu(II) sono caratterizzate da bassi valori del grado di dissociazione.

*** Questo si verifica « a fortiori » se il processo anodico implica, per ragioni cinetiche (v. nel seguito), una formazione preferenziale di ioni Cu^+ .

TABELLA 2

Tensioni (rispetto all'elettrodo $Hg_{(l)}, Hg_2Cl_2/KCl_{(aq)}$) in assenza di corrente imposta, di elettrodi di Pt o di Cu in soluzioni di $CuSO_4$ a $25^\circ C$, per diversi valori di $[Cu^{2+}]_0$, $[Cu^+]_0$, pH.

$[Cu^{2+}]_0$, 0,5 M		$[Cu^{2+}]_0$, 1 M		$[Cu^{2+}]_0$, 1,5 M		$[Cu^{2+}]_0$, 2 M		Osservazioni
$[Cu^+] \cdot 10^2$ M	E_{-0}^{Pitt} (V)	E_{-0}^{Pitt} (V)	E_{-0}^{Cult} (V)	E_{-0}^{Pitt} (V)	E_{-0}^{Cult} (V)	$[Cu^+] \cdot 10^2$ M	E_{-0}^{Pitt} (V)	
0	0,2525	0,0810	0,0970	0	0,2965	0	0,3045	condizioni iniziali
1,5	0,0715	0,0705	0,0845	10,5	0,1030	32,9	0,1195	il sottosaturazione in Cu^+
2	0,0620	0,0610	0,0769	24,7	0,0895	42	0,0928	condizioni di sottosaturazione in Cu^+
pH 2,5								
pH 1								
0	0,2635	0,0635	0,0755	0	0,3200	0	0,3455	condizioni iniziali
1,4	0,0780	0,0725	0,0875	13,4	0,1135	33,8	0,1170	condizioni di sottosaturazione in Cu^+

leganti ed al grado di stabilità dei corrispondenti complessi.

Consideriamo, ad es. il caso di soluzioni (come quelle cloridriche e solfammiche), nelle quali Cu(I) è selettivamente stabilizzato per formazione di complessi, nei quali il numero di coordinazione dei leganti sia ≥ 2 . In seguito a diluizione, lo spostamento dell'equilibrio di complessazione di Cu^+ può implicare incrementi di y_{Cu^+} tali da prevalere, ai fini del valore di a_{Cu^+} , sulla diminuzione di $[\text{Cu}^+]$. Pertanto, alla diluizione di una soluzione in equilibrio con $\text{Cu}_{(\text{s})}$ può, a priori, corrispondere il passaggio a condizioni di sovrassaturazione rispetto a Cu^+ . Ad es. la diluizione di una soluzione cloridrica concentrata di Cu(I) implica separazione di $\text{Cu}_{(\text{s})}^*$.

Anche nel caso delle soluzioni solfammiche sature in Cu(I), la diluizione acquosa implica dismutazione (quando i valori del pH siano mantenuti adeguatamente bassi).

II) Tensioni elettrodeiche effettive in assenza di corrente imposta

Le tensioni elettrodeiche, da noi precedentemente considerate, sono sostanzialmente una espressione, in termini di tensione, dell'affinità termodinamica, che compete ai singoli processi.

Studiamo ora il problema delle tensioni di elettrodo effettivamente misurabili.

Consideriamo la situazione, quale si presenta, in assenza di corrente imposta, per elettrodi: sia in $\text{Cu}_{(\text{s})}$; sia del tipo « inerte » (Pt, Au), cioè essenzialmente atti a funzionare per scambio di elettroni nel processo: $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+ (\text{I/II})$.

Per entrambi tali tipi di elettrodi, consideriamo condizioni di accoppiamento con elettrodi di riferimento (ER) di un unico tipo (solitamente a calomelano saturo), a formare due pile tensiometriche, le cui tensioni ** saranno da noi indicate, rispettivamente: con E^{collg} , per la catena $\text{Cu}_{(\text{s})}/\text{Cu}\sigma$, $\text{Cu}\sigma/\text{ER}$, e con E^{ptlg} , per quella Pt/ $\text{Cu}\sigma$, $\text{Cu}\sigma/\text{ER}$.

Supponiamo di operare in assenza di ossigeno, e di partire da una soluzione praticamente esente da Cu^+ .

a) Risultati sperimentali sulle tensioni in assenza di corrente imposta

Si sono effettuate misure di tensioni (rispetto all'elettrodo a calomelano saturo)

di elettrodi di Cu e Pt, in soluzioni solfammiche di Cu, in assenza di corrente imposta, per valori diversi di $[\text{Cu}^{2+}]_0$, $[\text{Cu}^+]$, pH.

I risultati relativi a 25°C sono riassunti in tab. 2.

Le influenze dei diversi fattori si possono riassumere come segue:

1. Gli aumenti di $[\text{Cu}^{2+}]_0$ agiscono nel senso di nobilitare: sia $E_{7.0}^{\text{collg}}$, sia $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$ per le quali, al di fuori dell'equilibrio, inerente al sistema $\text{Cu}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, si ha: $E_{7.0}^{\text{ptlg}} > E_{7.0}^{\text{collg}}$ per soluzioni sottosature rispetto a Cu^+

2. A partire da soluzioni di solo $\text{Cu}\sigma$, aggiungendo (o producendo nelle soluzioni stesse) Cu^+ , in tenori via via crescenti, $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$ viene snobbilitata, pur rimanendo superiore ad $E_{7.0}^{\text{collg}}$ (che viene pure snobbilitata a pH 3; mentre è nobilitata a pH 1).

La differenza diminuisce al crescere di $[\text{Cu}^+]$, fino al valore di equilibrio, inerente al sistema $\text{Cu}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, in corrispondenza al quale tale differenza si annulla.

Se, invece, operando opportunamente ***, si raggiungono valori di $[\text{Cu}^+]$ maggiori di quelli che corrispondono all'equilibrio suddetto; $E_{7.0}^{\text{collg}}$ risulta superiore ad $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$. Tale differenza risulta peraltro molto piccola.

3. A parità di $[\text{Cu}^{2+}]_0$ e $[\text{Cu}^+]$, le diminuzioni di pH snobbilitano $E_{7.0}^{\text{collg}}$; mentre non hanno apprezzabile influenza su $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$ ****.

4. Gli aumenti di $[\sigma^-]$ (a parità di altre condizioni) nobilitano sia $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$ che $E_{7.0}^{\text{collg}}$.

5. Accrescendo T, $E_{7.0}^{\text{collg}}$ e $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$ si nobilitano entrambe in modo analogo.

* La quale viene attribuita ad una reazione del tipo:



** Prese in valore algebrico, con la consueta convenzione, espressa dalla successione degli apici (cioè con segno +, per E^{collg} , quando l'elettrodo a $\text{Cu}_{(\text{s})}$ è il polo positivo della catena; ed analogamente per E^{ptlg}).

*** Ad es. raffreddando soluzioni di equilibrio.

**** In condizioni di pratica assenza di Cu^+ , nelle quali le $E_{7.0}^{\text{ptlg}}$ assumono peraltro carattere erratico, le diminuzioni di pH le nobilitano.

6. Si è rilevata anche un'influenza sulle tensioni $E_{J=0}^{Cu^{+}}$ dell'agitazione*, influenza che, viceversa, è assente sulle $E_{J=0}^{Pillg}$.

Precisamente: nelle condizioni, in cui sussiste l'equilibrio $Cu/Cu^{+}/Cu^{2+}$, l'agitazione non ha effetto nemmeno su $E_{J=0}^{Cu^{+}}$. Viceversa, in condizioni di difetto di Cu^{+} , rispetto all'equilibrio stesso, l'agitazione: in ambiente basico, snobilita $E_{J=0}^{Cu^{+}}$ di circa 30 mV; mentre, in ambiente acido, si ha: dapprima una nobilitazione di qualche mV, seguita, solo in un secondo tempo, da una snobilitazione, di entità leggermente inferiore a quella riscontrata in ambiente basico (fig. 7).

Gli aumenti di T e le diminuzioni di $[Cu^{+}]_0$ agiscono nel senso di attenuare gli effetti dell'agitazione.

Inoltre, gli aumenti di T rendono più rapido il ripristinarsi delle condizioni iniziali, una volta che l'agitazione sia stata interrotta.

III) Comportamento « chimico »** delle soluzioni di $Cu\sigma$, in presenza di Cu metallico

a) In assenza di ossigeno

Per reazione tra le soluzioni di $Cu\sigma_2$ e Cu metallico, si ha formazione di Cu^{+} , in solu-

zione, secondo la reazione (« di corrosione »):



Nelle prove effettuate, l'interferenza dell'ossigeno è stata eliminata, operando in palloni, in cui si faceva gorgogliare azoto purissimo, sia prima dell'introduzione del metallo, sia durante l'attacco.

La durata delle prove è stata, volta a volta, variata, fino al raggiungimento di valori di $[Cu^{+}]^{***}$, pressochè costanti nel tempo. In questo tipo di determinazioni, si è introdotto $Cu_{(s)}$ in forma suddivisa.

I valori stazionari di $[Cu^{+}]$ raggiunti possono essere condizionati dalla precipitazione di composti rameosi, o dal raggiungimento di condizioni di equilibrio effettivo, o, più spesso, apparente, rispetto alla reazione di corrosione, come confermano i risultati delle misure di tensione $E_{J=0}^{Cu}$ solitamente (specie alle più basse T) maggiori di zero.

Il valore limite di $[Cu^{+}]$ è funzione crescente di T e di $[Cu^{2+}]_0$; esso non dipende invece praticamente dal pH, nell'intervallo 1-3, almeno per sufficientemente elevati valori di $[Cu^{2+}]_0$ (tab. 3).

Per quanto riguarda l'influenza di $[Cu^{2+}]_0$; si osserva che i valori limiti di $[Cu^{+}]$ crescono con legge grossolanamente quadratica rispetto a $[Cu^{2+}]_0$ stesso, ovvero rispetto a $[\sigma^{-}]$. Ne consegue che le

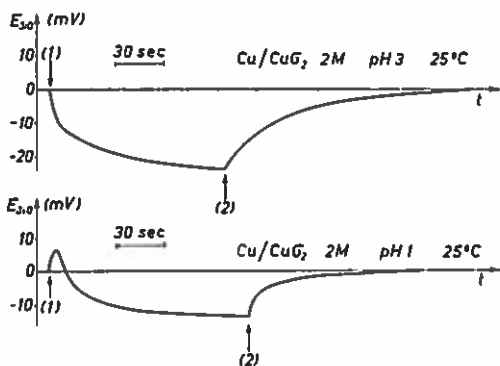


Fig. 7 Influenza dell'agitazione sulle tensioni in assenza di corrente di elettrodi di Cu in soluzioni di $Cu\sigma_2$. Le tensioni sono relative ad un elettrodo di riferimento di Cu introdotto in una regione della soluzione in cui non si risente l'effetto dell'agitazione.

(1): agitazione; (2): l'agitazione è interrotta.

* Diversi AA. (8) hanno studiato l'influenza dell'agitazione (solitamente ottenuta mediante velocissima rotazione dell'elettrodo) sulle tensioni elettrodiche, in bagni diversi, con risultati che, nel caso di elettrodi di Cu, sono discordi sia per l'entità, sia per il segno delle variazioni.

Nelle nostre esperienze, l'agitazione è ottenuta con elettrodo fermo mediante gorgogliamento di N_2 , o con agitatore elettromagnetico ed è quindi blanda.

Almeno nelle condizioni delle nostre esperienze, in cui l'effetto dell'agitazione svanisce all'equilibrio, tale influenza è senza dubbio di tipo cinetico e pertanto dipende dal particolare andamento cinetico dei vari processi simultanei alla superficie elettrodica.

** Noi parleremo, per brevità, di « comportamento chimico », per abbracciare i fenomeni in assenza di corrente (nonostante che si debba certo considerare un « meccanismo elettrochimico »).

*** I valori di $[Cu^{+}]$ in soluzione sono stati determinati per via potenziometrica, titolando, con apparecchiatura automatica Radiometer, l' Ag^{+} in eccesso aggiunto come $AgNO_3$.

soluzioni contenenti Cu^+ in condizioni di equilibrio, se diluite, diventano instabili, dando luogo a dismutazione.

Il valore limite di $[\text{Cu}^+]$ è fortemente influenzato dalla presenza di solfammati vari, in relazione alla loro concentrazione e natura.

Se si esclude il caso delle aggiunte di $\text{Na}\sigma$ (ed eventualmente anche di $\text{K}\sigma$ a T sufficientemente basse), le quali danno luogo a separazione di composti rameosi poco solubili (p. 85); le aggiunte di solfammati agiscono nel senso di aumentare il valore limite di $[\text{Cu}^+]$ in soluzione, rispetto al caso delle soluzioni di solo $\text{Cu}\sigma_2$.

In ogni caso, l'efficacia è crescente col tenore dell'aggiunta, ancora con legge grossolanamente quadratica rispetto a $[\sigma^-]$.

E' anche da rilevare che, dopo aver raggiunto una condizione di stazionarietà per $[\text{Cu}^+]$, ad una T più elevata (ad es. a 50°C), il successivo raffreddamento (ad es. a 25°C ; quando non dia luogo a precipitazione di un composto) abbassa i valori di $[\text{Cu}^+]$, che permangono tuttavia superiori ai valori limite, direttamente raggiunti alla T inferiore stessa.

Anche questi valori non sono di equilibrio, come mostra la contemporanea misura di $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}$, che è ancora diversa da zero, ma ora negativa.

Al crescere di T, queste condizioni di equilibrio apparente sono sempre meno discoste da quelle di equilibrio effettivo.

Si osserva allora a parità di $[\sigma^-]$, verificata la costanza del rapporto $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq}}/[\text{Cu}^+]_{\text{eq}}$. Al crescere di $[\sigma^-]$ questa costante decresce.

Si è anche studiata l'influenza di T e della composizione del bagno (per quanto concerne: $[\text{Cu}^{2+}]_0$, $[\text{Cu}^+]$, pH, aggiunte di solfammati vari) sulla cinetica della reazione di corrosione.

Tali prove sono state effettuate su campioni di Cu elettrolitico trattati: alle carte ed al panno con allumina e poi decappati in soluzione di $\text{H}\sigma$. La superficie esposta era di circa 8 cm^2 .

Dopo ogni prelievo, per la determinazione di $[\text{Cu}^+]$, il volume della soluzione (500 cm^3) era ripristinato mediante aggiunte di soluzione fresca e disaerata.

Anzitutto, l'aumento di $[\text{Cu}^+]$ rallenta la reazione di corrosione fino ad annullarne la velocità.

Gli aumenti di T agiscono, in ogni caso, nel senso di aumentare la velocità di formazione di Cu^+ .

Facendo variare il pH delle soluzioni, la velocità di incremento di $[\text{Cu}^+]$ in soluzione è: maggiore, in ambiente più acido, al più bassi valori di $[\text{Cu}^+]$; mentre è minore al $[\text{Cu}^+]$ elevati (fig. 8).

I risultati, relativi alle aggiunte di solfammati di Ca, K, Na sono raccolte in fig. 9.

Analogo a quello che si riscontra nel caso dell'aggiunta di $\text{Ca}\sigma_2$ è l'andamento delle curve per aggiunta, a pari $[\sigma^-]$, di $\text{NH}_4\sigma$, $\text{Li}\sigma$, $\text{Mg}\sigma_2$.

Nel caso dell'aggiunta di $\text{Na}\sigma$, si ha separazione di composto rameoso.

Nel caso delle aggiunte di $\text{K}\sigma$, la separazione di un analogo composto si ha solo dopo raffreddamento della soluzione al di sotto a $35-40^\circ\text{C}$.

TABELLA 3

Valori limite di $[\text{Cu}^+] \times 10^3 \text{ M}$ raggiunti in soluzione di $\text{Cu}\sigma_2$, pH 2,5, a diverse $[\text{Cu}^{2+}]_0$ e T, in presenza di Cu metallico.

$[\text{Cu}^{2+}]_0$ M \ T ($^\circ\text{C}$)	0,5	1	1,5	2	sat.
25	1,5	7,4	19,5	34	—
50	2,7	12,6	28	50	67,5
75	4,8	17	37	55,5	70,5
92	7,7	23,8	44,2	65,5	94

Infine, nel caso delle altre aggiunte, non si ha separazione di composti, neanche dopo raffreddamento, a $\approx 0^\circ\text{C}$.

Tranne che in soluzioni, in cui si sia aggiunto $\text{Na}\sigma$, o $\text{K}\sigma$, le considerazioni precedentemente svolte, circa i valori di $[\text{Cu}^+]$ in soluzione, si possono immediatamente applicare all'entità dell'attacco.

Nel caso di soluzioni solfamiche contenenti Na^+ , nonostante che l'affinità del processo di corrosione sia sempre molto elevata, in relazione al valore di $[\text{Cu}^+]$ sempre basso; l'azione passivante del composto separato può essere notevole.

Si osserva che quest'azione è più efficace in presenza di un sottile film, che non quando si abbia formazione di strati di spessore più rilevante, ma i quali sono sempre caratterizzati da porosità.

Un'azione di questo tipo si riscontra anche quando Na^+ sia presente in piccoli tenori.

Analogamente influiscono le aggiunte di $\text{K}\sigma$, ma in misura molto minore; in questo caso, l'effetto passivante è apprezzabile solo a T ambiente, o poco superiore.

Infine, per quanto concerne la morfologia degli attacchi, in relazione ai fattori considerati, si osserva che l'attacco è uniforme solo quando si produca lentamente e con modesta entità; mentre è localizzato, a crateri, quando ha luogo con velocità rilevante. In quest'ultimo caso, la superficie corrosa si presenta scura (fig. 10). Essa è invece chiara, nel caso in cui sia presente Na^+ .

b) Corrosione all'aria

In ambiente non disaerato, l' O_2 , oltre che fungere da reagente catodico, ossida gli ioni Cu^+ , man mano che essi si formano in soluzione.

Riguardo alla reazione di corrosione, la presenza di O_2 si esplica quindi mantenendone sempre elevata l'affinità.

Si riscontra, infatti, un attacco molto marcato di Cu, uniforme se il provino è completamente immerso.

La superficie attaccata si presenta sempre chiara.

Nel caso di immersione parziale, si ha anche un notevole attacco alla linea d'immersione.

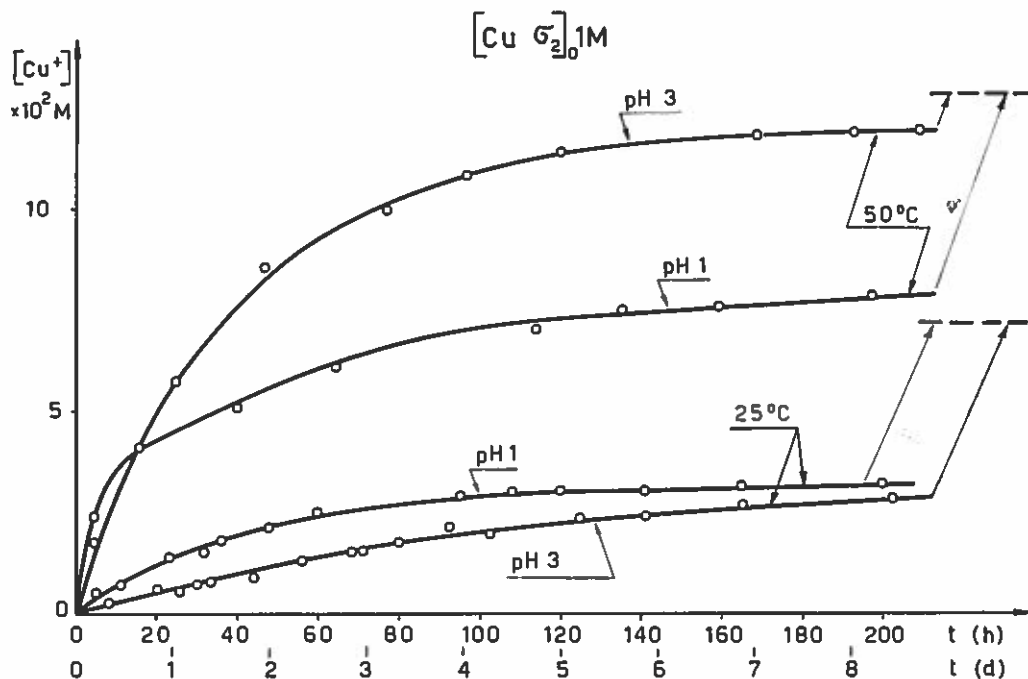


Fig. 8 Influenza del pH e di T sulla cinetica di attacco di provini di Cu in soluzioni di $\text{Cu}\sigma_2$ (in assenza di corrente imposta). A linea tratteggiata sono indicati i corrispondenti valori limite di $[\text{Cu}^+]$ raggiunti in presenza di Cu in forma suddivisa.

I fattori, quali T e la composizione del bagno (escluso il pH), in particolare per quanto riguarda le aggiunte, agiscono nello stesso senso che nel caso della corrosione in assenza di O_2 .

Le diminuzioni di pH, in questo caso, aumentano l'entità dell'attacco. Questo si manifesta in misura apprezzabile anche in soluzioni solfamiche non contenenti Cu^{2+} (ad es. di solo H_2SO_4).

Come si è già rilevato per soluzioni in assenza di rame metallico, una volta raggiunti valori di pH sufficientemente elevati, si ha separazione, alla superficie libera ed anche sul campione, di una patina di composti basici. La patina, alla superficie libera, in assenza di agitazione, preserva la sottostante soluzione dall'accesso di O_2 .

IV) Rendimenti di corrente per elettrodi di Cu

a) Premessa

Per «rendimenti di corrente», si intendranno (salvo diversa precisazione) i rapporti tra le variazioni di massa della fase metallica elettrodica, in seguito alla circolazione di una data carica, e quelle che corrisponderebbero alle leggi di Faraday per scambi di ioni Cu^{2+} tra elettrodo e soluzione, secondo la: $Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$.

Considerando quindi l'intensità \mathcal{I} di corrente impressa: in valore algebrico, con segno assunto positivo per funzionamento catodico dell'elettrodo; al rendimento η di corrente, come sopra definito, in un intervallo di tempo dt , nel quale la massa della fase metallica subisca l'incremento dn_{Cu} (in moli di Cu) potremo attribuire l'espressione:

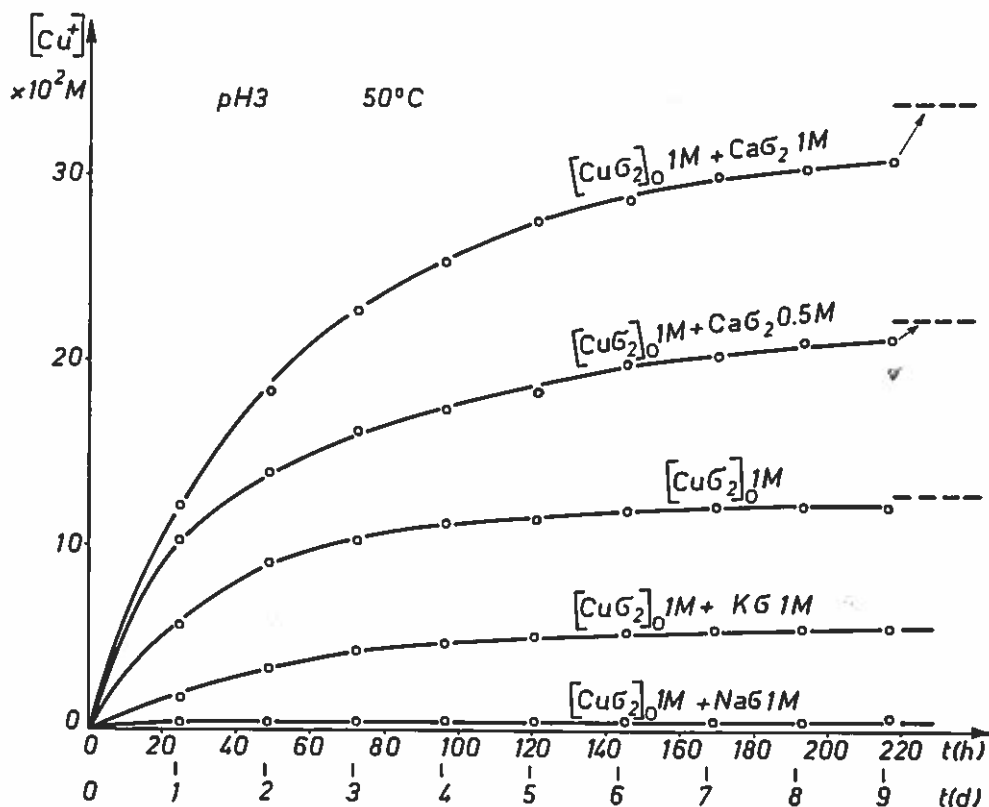


Fig. 9 Influenza delle aggiunte di solfammati vari sulla cinetica di attacco di provini di Cu in soluzioni di $CuSO_4$ (in assenza di corrente imposta). A linea tratteggiata sono indicati i corrispondenti valori limite di $[Cu^+]$ raggiunti in presenza di Cu in forma suddivisa.

$$\eta = \frac{2 \sqrt{F}}{g} \cdot \frac{dn_{Cu}}{dt}$$

($\sqrt{F} = 96500$ coulomb/equivalente).

E' subito da rilevare quanto segue:

1. a determinare la variazione di massa della fase metallica concorrono, oltre ai processi elettrodici, « causati » dalla circolazione della corrente impressa, anche i processi « locali » (globalmente corrispondenti allo svolgimento di una reazione « chimica » tra la fase metallica stessa e la soluzione). Nelle condizioni delle nostre esperienze, i processi dei due tipi sono in-scindibilmente sovrapposti.

2. I rendimenti di corrente, quando si riferiscano: ad un certo valore di d.d.c. e ad un certo intervallo di tempo, in cui si riscontrano determinate variazioni di $[Cu^{2+}]$ e $[Cu^+]$; si devono riguardare come valori medi in questi intervalli di variazione.

Infatti, la ripartizione di corrente fra i processi concorrenti varia al variare di $[Cu^+]$ e $[Cu^{2+}]$ e quindi al procedere della elettrolisi.

Corrispondentemente, si devono, infatti, ritenere variabili:

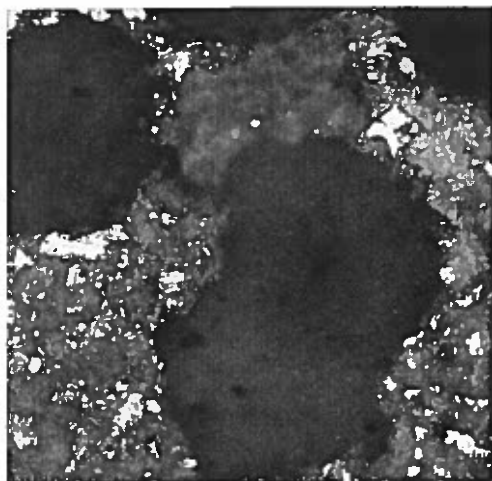
α) le attività $a_{Cu^{2+}}$ ed a_{Cu^+} , considerate nello strato limite (anodico, o catodico), anche tramite lo spostamento, che si verifica al variare della configurazione chimica di tale strato limite, degli equilibri di reazione di Cu^+ e Cu^{2+} con gli anioni σ^- a formare ioni complessi;

β) le condizioni, le quali presiedono all'apporto: dal seno della soluzione allo strato limite, delle speci partecipanti ai processi elettrodici, per migrazione elettroforetica, diffusione, convezione;

γ) le sovratensioni, inerenti ai singoli processi parziali, e le « interferenze cinetiche » tra i processi medesimi.

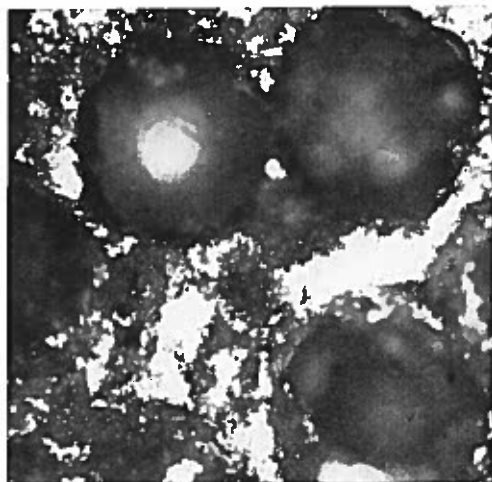
Ne risulta una ripartizione, fra i processi concorrenti, diversa in corrispondenza ad ogni diversa configurazione attuale della soluzione elettrolitica.

Tuttavia, quando si operi con rilevanti volumi di soluzione, contenenti determinati tenori di Cu^{2+} e Cu^+ , e si facciano circolare cariche: tali da non perturbare apprezzabilmente la configurazione chimica della soluzione; è possibile determinare rendimenti di corrente: non più medi, ma riferentisi a ben definite condizioni, per quanto concerne $[Cu^+]$ e $[Cu^{2+}]$ e che diremo « istantanei ».



a

× 70



b

× 70

Fig. 10 Aspetto dell'attacco di Cu (in assenza di corrente imposta) rispettivamente in soluzioni di:

a) $[CuSO_4]$, 1 M, pH 3; 50°C;

b) $[CuSO_4]$, 1 M + NH_4Cl 1 M, pH 3; 50°C.

Data l'importanza del problema, ai fini: sia della preparazione di soluzioni ad elevato tenore in Cu^+ , sia dell'interpretazione del comportamento dei sistemi allo studio; riteniamo opportuno discutere alcuni aspetti generali.

b) Considerazioni generali

Impostiamo, anzitutto, il bilancio di materia del sistema. Si consideri, per semplicità di schematizzazione, la cella di elet-

trolisi divisa in due scomparti, come rappresentato in fig. 11.

In essa è anche indicato il senso, assunto come positivo, delle correnti scambiate a ciascun elettrodo: X od, invece, Y*.

Conformemente al tipo da noi adottato di descrizione delle modificazioni chimiche del sistema, le variazioni, nel tempo, del numero di moli n_{Cu}^* della fase metallica, all'elettrodo X, possono essere espresse, in funzione: delle velocità della reazione I, e dell'intensità \mathcal{J}^x di corrente scambiata, nella forma:

$$\left(\frac{dn_{Cu}}{dt}\right)^x = -\left(\frac{d\xi_t}{dt}\right)^x = \left(\frac{\eta \mathcal{J}}{2 \mathcal{F}}\right)^x \quad (1)$$

η^x è il rendimento di corrente, rispetto al processo II, considerato svolgersi da destra verso sinistra; cioè nel senso di circolazione di \mathcal{J} , per il quale l'elettrodo X funge da catodo; mentre:

$$\mathcal{J}^x = -\mathcal{F} \left(\frac{d\xi_t}{dt} + \frac{d\xi_{I/II}}{dt} \right)^x \quad (2)$$

ed analogamente per Y.

Le variazioni dei numeri di moli di Cu^+ e Cu^{2+} , in ciascun scomparto, quando si tenga conto solamente dello svolgersi delle reazioni I e I/II (e non, invece, dei processi di migrazione elettroforetica e di quelli diffusivi e convettivi**), sono date da:

$$\left(\frac{dn_{Cu^+}}{dt}\right)^x_t = \left(\frac{d\xi_t}{dt} - \frac{d\xi_{I/II}}{dt}\right)^x \quad (3);$$

$$\left(\frac{dn_{Cu^{2+}}}{dt}\right)^x = \left(\frac{d\xi_{I/II}}{dt}\right)^x \quad (4);$$

e rispettivamente:

$$\left(\frac{dn_{Cu^+}}{dt}\right)^y = \left(\frac{d\xi_t}{dt} - \frac{d\xi_{I/II}}{dt}\right)^y \quad (3 \text{ bis})$$

$$\left(\frac{dn_{Cu^{2+}}}{dt}\right)^y = \left(\frac{d\xi_{I/II}}{dt}\right)^y \quad (4 \text{ bis}).$$

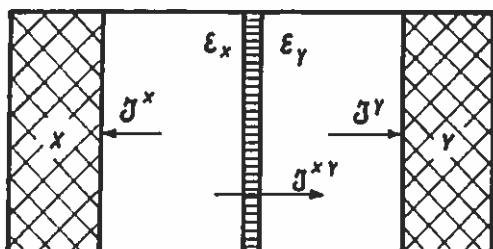


Fig. 11 Cella di elettrolisi divisa in due scomparti, per l'impostazione del bilancio di materia.

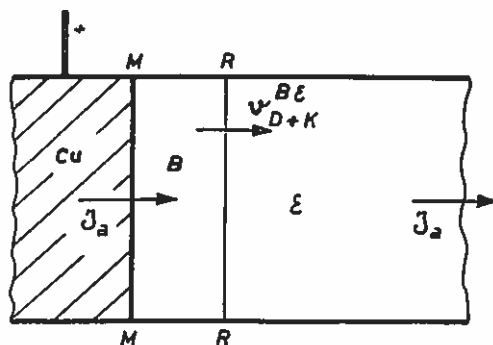


Fig. 12 Sistema elettrodico Cu/ε, per l'impostazione del bilancio di materia.

Dalle (1) e (2) e le analoghe inerenti ad Y, eliminando \mathcal{J}^x , si hanno i seguenti legami fra le velocità di reazione della I e della I/II e i rendimenti η^x e η^y :

$$-\left(\frac{d\xi_t}{dt}\right)^x = -\left[\frac{\eta}{2} \left(\frac{d\xi_t}{dt} + \frac{d\xi_{I/II}}{dt}\right)\right]^x$$

e analogamente per Y, dalle quali, in entrambi i casi, otteniamo:

$$\eta = \frac{2 \frac{d\xi_t}{dt}}{\frac{d\xi_t}{dt} + \frac{d\xi_{I/II}}{dt}} = \frac{2 w_t}{(w_t + w_{I/II})} = \frac{2}{1 + r_{I/II}} = 1 + \frac{1 - r_{I/II}}{1 + r_{I/II}}$$

avendo posto:

$$w_t \equiv \frac{d\xi_t}{dt}; w_{I/II} \equiv \frac{d\xi_{I/II}}{dt}; r_{I/II} \equiv \frac{w_{I/II}}{w_t}$$

* Al fine di una presentazione, che abbracci le condizioni sia di corrosione pura, sia di circolazione di corrente, si sono adottate, per entrambi gli elettrodi, le stesse convenzioni di segno per le grandezze a carattere algebrico: ξ_t (le cui variazioni si sono assunte positive quando la I procede da sinistra a destra); $\xi_{I/II}$ (id. per I/II); \mathcal{J} , assunta positiva a ciascun elettrodo, quando questo funge da catodo. Nelle singole condizioni di funzionamento, a tali grandezze potrà quindi corrispondere segno: positivo, od invece negativo, ed in particolare si avrà sempre: $\mathcal{J}^x = -\mathcal{J}^y$.

** Non si considerano, inoltre, processi omogenei: di dismutazione degli ioni Cu^+ , nè di loro ossidazione da parte di ossigeno sottratto all'atmosfera, od altra specie. Questa ipotesi semplificativa si può ritenere verificata nelle nostre condizioni sperimentali.

I bilanci relativi: ai singoli scomparti e al sistema globale sono riassunti nella tabella 1, in cui sono riportate le variazioni dei numeri moli di Cu, Cu^+ e Cu^{2+} , in corrispondenza alla circolazione di $1 \bar{F}$ da X a Y (quindi X è lo scomparto anodico, Y quello catodico: $\eta' = \eta_+$; $\eta'' = \eta_-$).

Consideriamo ora i processi alla superficie dell'elettrodo di Cu a funzionamento anodico (fig. 12).

La corrente scambiata (in senso anodico) alla superficie elettrodica sarà esprimibile come somma (algebraica) di quelle che competono alle reazioni elettrodiche I ed

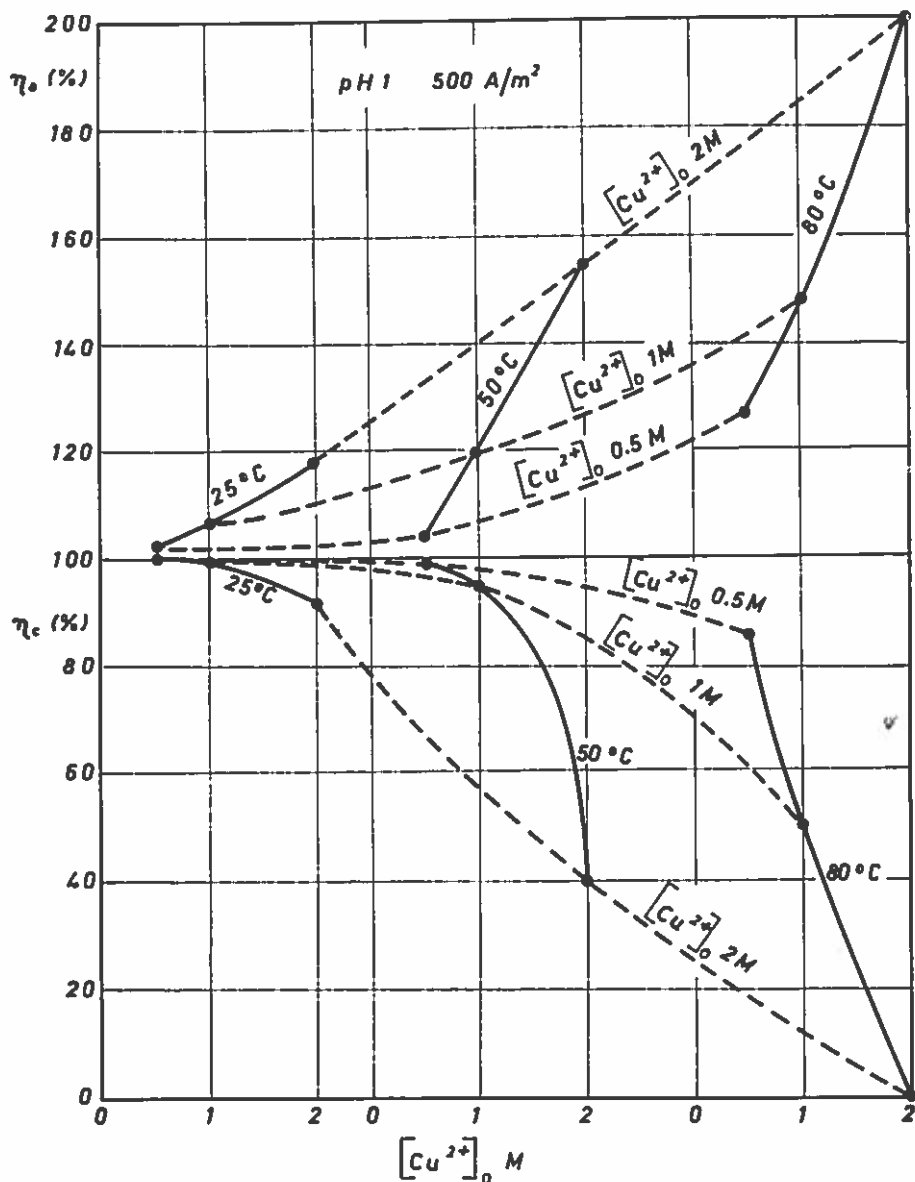


Fig. 13 Rendimenti di corrente: anodico e catodico per sistemi Cu/ Cu^{2+} (rispetto agli scambi di ioni Cu^{2+} secondo la: $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$) in funzione di $[\text{Cu}^{2+}]_0$ (curve continue) e di T (curve tratteggiate). $q = 500 \text{ Ah/m}^2$.

I/II, sulle quali si basa la nostra «descrizione» delle modificazioni chimiche del sistema. Sarà cioè*: $\mathcal{J}_a = \mathcal{J}_a + \mathcal{J}_{IIa}$.

Consideriamo, adiacente alla superficie (piana) anodica MM, una regione B di volume V^B : limitata, verso ϵ , da un piano RR: parallelo ad MM e molto vicino ad esso.

Quando si voglia tenere esplicito conto dei processi di scambio di materia tra B ed il resto della soluzione; la situazione si presenta notevolmente più complessa.

Noi ci limiteremo pertanto agli aspetti

* Nell'ipotesi di uniformità di condizioni parallelamente alla superficie elettrodica, considereremo le intensità di corrente, anziché le d.d.c. E' inoltre da rilevare che le correnti da noi considerate sono correnti «equivalenti», nel senso che sono quelle: valutate supponendo che I e I/II siano i soli processi elettrodici, e possono avere anche segno negativo per uno dei processi parziali pur essendo $\mathcal{J}_a > 0$.

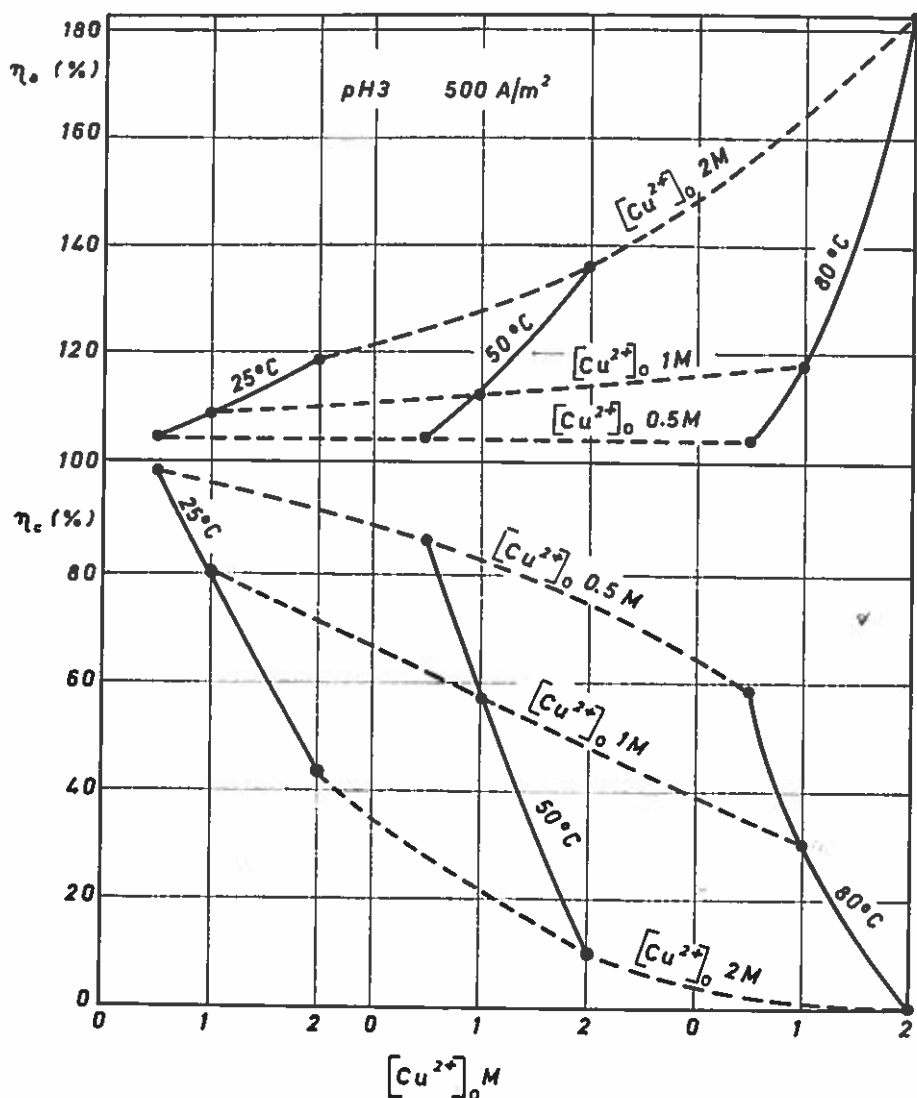


Fig. 14 Rendimenti di corrente: anodico e catodico per sistemi Cu/Cu₂ in funzione di $[Cu^{2+}]_0$ (curve continue) e di T (curve tratteggiate). $q = 500$ Ah/m².

formali del problema che possono essenzialmente servire a mettere in evidenza, in via orientativa, l'intervento dei vari fattori.

Indichiamo: con $[]^B$ i valori medi delle molarità in B; con v_B^n la velocità di dismutazione « omogenea » (in mol/sec)

$$\left[v \left(\frac{d[Cu^+]}{dt} \right) \right]^B = \frac{\mathcal{I}_a - \mathcal{I}_c}{\mathcal{F}} - (2v_B^n + v_{Cu^+, B+K}^{Bc}) - t_{Cu^+} \mathcal{I}_a = \mathcal{I}_a (\eta_a - 1) - (2v_B^n + v_{Cu^+, B+K}^{Bc}) - t_{Cu^+} \mathcal{I}_a = \mathcal{I}_a (\eta_a - 1 - t_{Cu^+}) - (2v_B^n + v_{Cu^+, B+K}^{Bc}) ;$$

$$\left[v \left(\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} \right) \right]^B = \frac{\mathcal{I}_c}{\mathcal{F}} + v_B^n - v_{Cu^{2+}, B+K}^{Bc} - t_{Cu^{2+}} \mathcal{I}_a = \mathcal{I}_a \left(1 - \frac{\eta_a}{2} - t_{Cu^{2+}} \right) + v_B^n - v_{Cu^{2+}, B+K}^{Bc} ;$$

$$\left[v \left(\frac{d[H^+]}{dt} \right) \right]^B = -v_{H^+, B+K}^{Bc} - t_{H^+} \mathcal{I}_a ;$$

$$\left[v \left(\frac{d[\sigma^-]}{dt} \right) \right]^B = \left[v \left(\frac{d[Cu^+]}{dt} \right) + 2 \frac{d[Cu^{2+}]}{dt} + \frac{d[H^+]}{dt} \right]^B = t_{\sigma^-} \mathcal{I}_a - v_{\sigma^-, B+K}^{Bc} ;$$

essendo inoltre:

$$t_{\sigma^-} + t_{Cu^+} + t_{H^+} + 2t_{Cu^{2+}} = 1 ;$$

$$v_{Cu^+, B+K}^{Bc} + 2v_{Cu^{2+}, B+K}^{Bc} + v_{H^+, B+K}^{Bc} = v_{\sigma^-, B+K}^{Bc}$$

c) Esperienze sui rendimenti di corrente

Si sono effettuate misure di rendimenti di corrente con le seguenti modalità: regioni anodica e catodica separate, e, invece, liberamente comunicanti, mantenendo le soluzioni disaerate ed in atmosfera di azoto, onde evitare l'intervento dell'ossigeno.

Il volume totale dell'elettrolita era di 700 cm³.

L'elettrodo sotto misura, posto fra due controelettrodi distanti 3 cm., era di 10 cm².

Si è studiata l'influenza delle seguenti variabili:

1. composizione del bagno, per quanto concerne: $[Cu^{2+}]_0$, pH, $[Cu^+]$; presenza e tenori di altri costituenti;

2. T;

3. densità di corrente (d.d.c.).

Si è solitamente operato a carica circolata costante. Nelle esperienze, in cui si sono effettuate aggiunte prefissate di Cu⁺, si è operato, invece, a d.d.c. costante e per tempi sufficientemente brevi, in modo da poter ritenere invariata, nel corso della misura, la composizione del bagno.

nel volume V^B; con v_{D+K}^{Bc} le velocità di uscita da B, verso ε, per diffusione più convezione; con t i numeri di trasporto (in mol/coulomb).

I bilanci di materia individuali per le speci: Cu⁺, Cu²⁺, H⁺, σ⁻ in V^B saranno espressi dalle:

I risultati relativi sono riportati nelle figg. 13, 14, 15, 16, 17 e possono essere così riassunti.

1. Influenza della composizione del bagno.

α) I rendimenti anodici aumentano e quelli catodici diminuiscono al crescere di $[Cu^{2+}]_0$.

β) Al crescere di $[Cu^+]$, i rendimenti catodici aumentano, mentre quelli anodici diminuiscono. La diminuzione dei rendimenti anodici è molto più marcata ai bassi pH che non ai pH più elevati. √

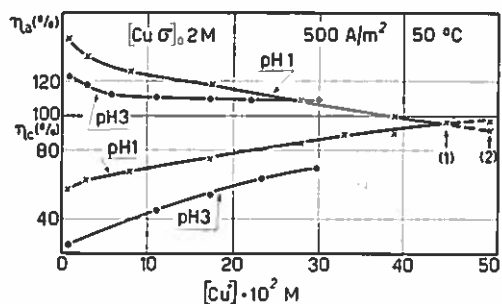


Fig. 15 Rendimenti di corrente: anodico e catodico, per sistemi Cu/Cu₂, in funzione di $[Cu^+]$. $q = 500 \text{ Ah/m}^2$. Il punto (1) corrisponde alle condizioni stazionarie in cui $\eta_a = \eta_c$. Valori di $[Cu^+]$ superiori a quello di stazionarietà sono stati ottenuti (ad es. in (2)) per riscaldamento ad una $T > 50^\circ\text{C}$ e successivo raffreddamento a 50°C .

γ) I rendimenti: sia anodici, sia catodici, diminuiscono al crescere del pH tranne che, per quelli catodici, alle più basse d.d.c. (figg. 16, 17) in cui si ha un'inversione di comportamento.

In alcune particolari condizioni, è possibile avere rendimenti catodici anche superiori al 100% e, viceversa, in altre, rendimenti anodici anche inferiori al 100%.

Il primo caso si verifica specialmente per i più bassi valori di $[Cu^{2+}]_0$, in ambiente acido. Ad esempio, per $[Cu^{2+}]_0$ 0,5 M, pH 1, in relazione alle condizioni di elettrolisi (specialmente per quanto concerne: d.d.c., distanza anodo-catodo, durata, agitazione del bagno); si raggiungono rendimenti catodici dell'ordine 100-115%. Il secondo caso si presenta, invece, sem-

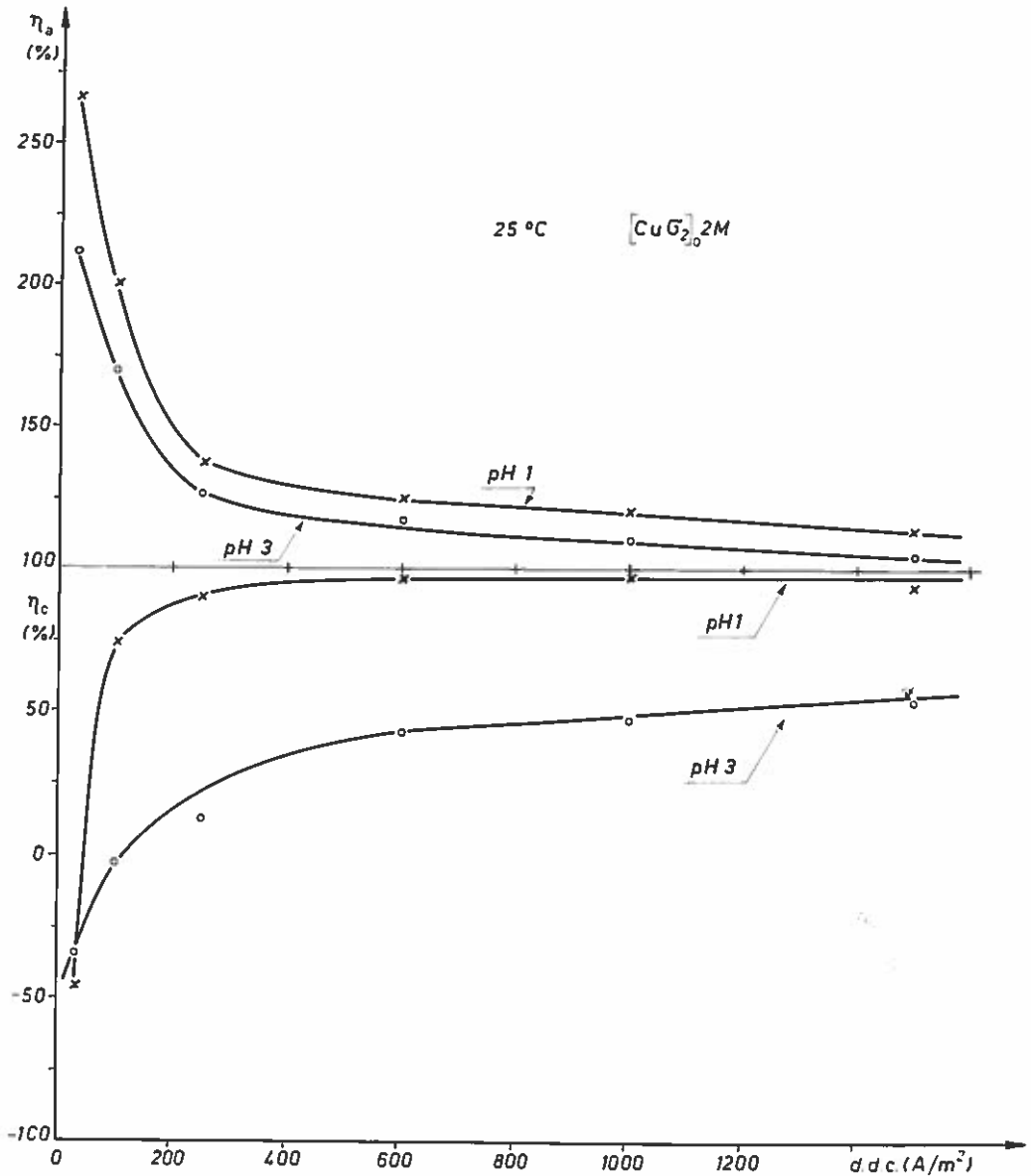


Fig. 16 Rendimenti di corrente: anodico e catodico, per sistemi Cu/Cu₂O, in funzione della d.d.c. (a parità di carica specifica circolata: q = 500 Ah/m²).

pre per bagni acidi, ad alti valori di $[Cu^{2+}]_0$, oltre che di $[Cu^+]$ (fig. 15).

δ) L'aggiunta, a soluzioni di $Cuσ_2$, di solfammati: alcalini, o alcalino-terrosi, aumenta i rendimenti anodici e diminuisce quelli catodici, essenzialmente in dipendenza dalla concentrazione e dalla natura dell'aggiunta.

Partendo da soluzioni di solfammati alcalini, o alcalini-terrosi, in assenza di Cu^{2+} ; si hanno rendimenti anodici, che possono raggiungere (alle più elevate concentrazioni dei solfammati stessi) valori anche

vicini al 200% (cioè al valore corrispondente alla sola dissoluzione di Cu in forma di Cu^+); dal lato catodico, per bassi valori della d.d.c., non si riscontra (a parte un transitorio iniziale) scarica d'idrogeno ed il rendimento catodico è uguale a quello anodico*.

* In condizioni di regime, i processi catodici sono solo quelli di riduzione a $Cu_{(c)}$ degli ioni Cu^{2+} e Cu^+ , provenienti dall'anodo in rapporto fissato, determinato proprio dal rendimento anodico.

Quindi, in questo caso, agiscono sul rendi-

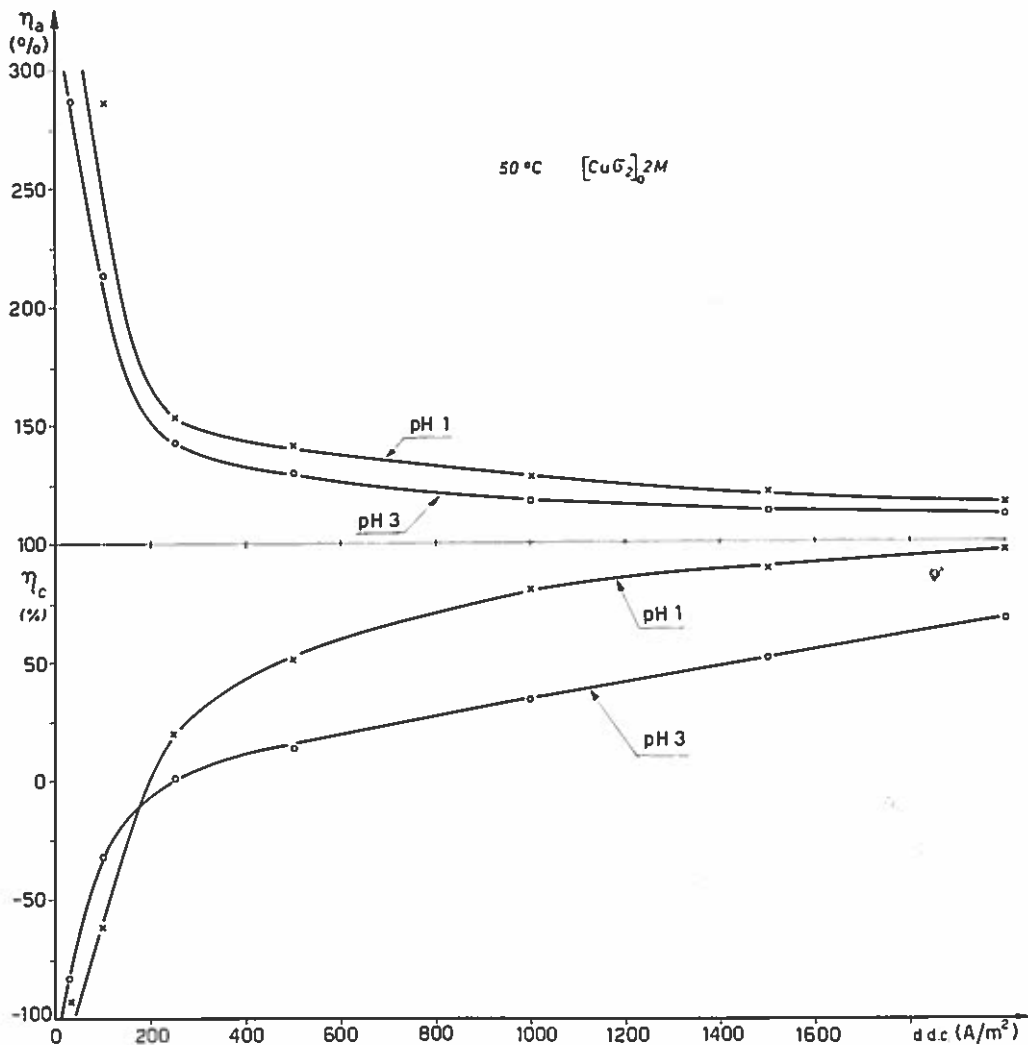


Fig. 17 Rendimenti di corrente: anodico e catodico, per sistemi $Cu/Cuσ_2$, in funzione della d.d.c. (a parità di carica specifica circolata: $q = 500 \text{ Ah/m}^2$).

TABELLA 4

Variatione dei numeri di moli di Cu, Cu⁺, Cu²⁺, nei singoli scomparti (X, Y) e nel sistema globale (X + Y), per circolazione di 1σ da X ad Y.

	Δn_{Cu}	Δn_{Cu^+}	$\Delta n_{Cu^{2+}}$
X	$\frac{-\eta_a}{2}$	$\eta_a - 1$	$\frac{2 - \eta_a}{2}$
Y	$\frac{\eta_c}{2}$	$1 - \eta_c$	$\frac{\eta_c - 2}{2}$
X + Y	$\frac{\eta_c - \eta_a}{2}$	$\eta_a - \eta_c$	$\frac{\eta_c - \eta_a}{2}$

Anche in queste misure, effettuate con elettrolita inizialmente praticamente esente da Cu⁺ e Cu²⁺, nel corso dell'elettrolisi, i rendimenti anodici risultano più alti ai pH più bassi. Ad es., a 25 °C, per soluzioni di Caσ₂, o NH₄σ 1,8 N, i rendimenti sono: circa 173%, a pH 1 e 160% a pH 3, per d.d.e. di 20 A/m².

Con concentrazioni 1 N di Naσ, pH 1, 25 °C si hanno invece rendimenti anodici 140%, per d.d.e. medie dello stesso ordine. In questo caso, all'anodo, si ha separazione del composto rameoso: CuNa₂σ₂.

2. Aumentando T, aumentano i rendimenti anodici e diminuiscono quelli catodici. Questa influenza, appena accennata ai bassi valori di [Cu²⁺]₀, diviene invece rilevante alle concentrazioni più elevate.

3. Gli incrementi di d.d.e. fanno diminuire i rendimenti anodici ed aumentare quelli catodici.

Riassumendo, tranne che l'influenza del pH, i cui aumenti deprimono sia η_c (escluso il campo delle basse d.d.e.), sia η_a, le altre influenze sono antitetiche per η_a ed η_c, nel senso che, a variazioni uguali di: [Cu²⁺]₀, [Cu⁺], T, d.d.e., ed aggiunte di solfammati vari, corrispondono variazioni di η_a ed η_c di senso opposto.

Come primo commento a questi risultati, si può osservare quanto segue.

Nel caso di scomparti separati, essendo η_a > 1; η_c < 1; ne risulta un aumento di [Cu⁺] e [Cu²⁺] ** nello scomparto anodico; mentre, nello scomparto catodico, si ha ancora un aumento di [Cu⁺], ma una diminuzione di [Cu²⁺], fino al raggiungi-

mento di determinati valori stazionari, in corrispondenza ai quali: tanto η_a, quanto η_c diventano unitari.

Per un dato valore di [Cu²⁺]₀, quelli di [Cu⁺], in corrispondenza ai quali si raggiungono condizioni stazionarie, sono, in generale, diversi all'anodo e al catodo.

Come risultato globale, nei due scomparti, si ha sempre: perdita di Cu²⁺ e produzione di Cu⁺.

Nel caso, in cui non vi sia separazione fra scomparto anodico e catodico; occorre, a priori, distinguere due campi di condizioni.

Per assegnata [Cu²⁺]₀ e per valori di [Cu⁺]: inferiori alla minore delle concentrazioni, corrispondenti alle condizioni di stazionarietà, che si raggiungono nello scomparto: anodico o catodico, quando questi siano separati; si ha ancora: η_c < 1, η_a > 1.

Raggiunto, invece, un valore di [Cu⁺] pari alla minore delle concentrazioni suddette; si è in condizioni di stazionarietà, con rendimenti unitari, solo a uno dei due elettrodi (quello, per il quale la concentrazione di Cu⁺ raggiunta è di stazionarietà); mentre, all'altro elettrodo, non essendo ancora unitario il rendimento, continua la produzione di Cu⁺.

E' così possibile superare i valori di [Cu⁺] di stazionarietà per uno dei due elettrodi.

mento catodico (e nello stesso senso) solo le influenze, che intervengono a determinare i valori del rendimento anodico.

** Per η_a < 2.

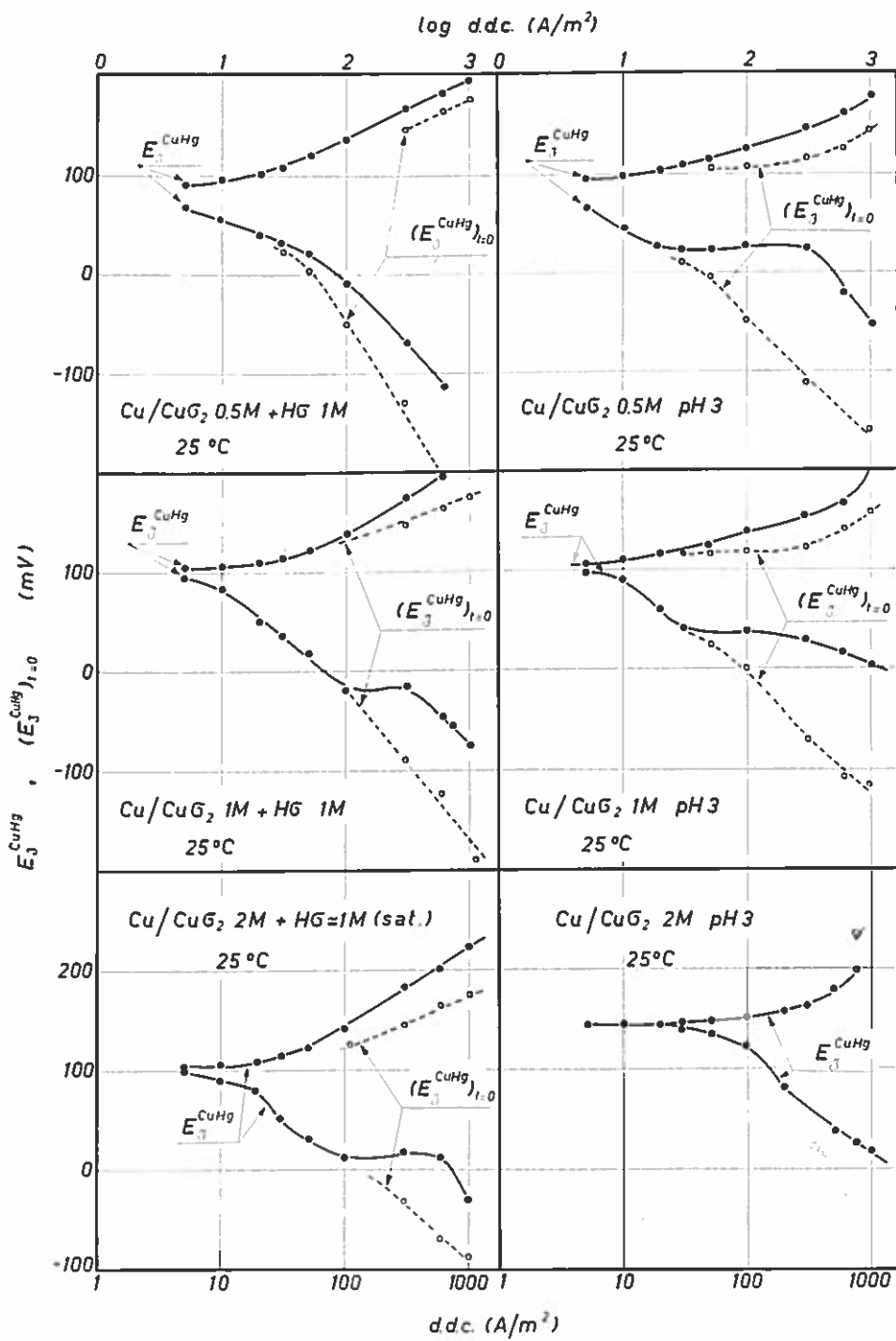


Fig. 18 Tensioni (rispetto all'E.R.: $Hg_{(1)}, Hg_2Cl_{2(c)}/KCl_{(aq)}$) di elettrodi monocristallini di Cu (orientati secondo il piano cristallografico (100)) polarizzati: anodicamente e catodicamente, in bagni di $CuSO_4$. E_{CuHg} : valori stazionari sotto corrente; $(E_{CuHg})_{t=0}$: valori istantanei all'atto della chiusura del circuito.

Nel caso, in cui le condizioni stazionarie siano raggiunte prima all'anodo; un ulteriore aumento di $[Cu^+]$, dovuto al processo catodico, porta il rendimento anodico a valori minori dell'unità (fig. 15).

Analogamente, al catodo, si possono avere rendimenti > 1 , quando le condizioni di stazionarietà siano raggiunte prima al catodo stesso.

Nei due casi, i valori di $\eta_a < 1$, od $\eta_c > 1$, derivano, rispettivamente: dall'ossidazione, all'anodo, di parte degli ioni Cu^+ prodotti al catodo, e, viceversa, dalla riduzione, al catodo, di parte degli ioni Cu^+ prodotti all'anodo.

In ogni caso, $[Cu^+]$ aumenta fino al raggiungimento di condizioni di stazionarietà per le soluzioni, nelle quali $\eta_a = \eta_c$ e tutti gli ioni Cu^+ , prodotti ad un elettrodo, sono consumati all'altro.

In questa condizione di stazionarietà per la soluzione, il valore di $[Cu^+]$ è intermedio tra quelli di stazionarietà relativi ai soli scomparti: anodico, o catodico.

In pratica, come si è detto, le condizioni di stazionarietà, ad esempio nel caso di bagni acidi (in cui non si ha, neanche per valori elevati di $[Cu^+]$, separazione di Cu_2O), sono raggiunte: prima all'anodo, per elevati valori di $[Cu^+]_0$ (fig. 15) e prima, invece, al catodo, per bassi valori di $[Cu^+]_0$.

E' ovvio che in tutte queste considerazioni, inerenti a condizioni di stazionarietà e non di equilibrio effettivo, si deve tener conto anche dei processi di mass-transfer e dei fattori che li influenzano.

V) Esperienze sulla cinetica dei processi elettrolici *

Si sono effettuate misure di sovratensione, con metodi: amperostatici (ad impulsi), tensiostatici, tensiodinamici e con registrazioni: lente, o veloci.

Le caratteristiche: della cella, dell'elettrodo di riferimento, dell'alimentazione e registrazione, sono quelle messe a punto in questo Istituto e più volte descritte (9).

Non si è però qui effettuata preelettrolisi della soluzione, nè pretrattamento dell'elettrodo in cella, dato che, nel caso in esame, la composizione della soluzione è continuamente variabile nel corso delle esperienze.

Si è tuttavia effettuata la disaerazione della soluzione in presenza degli elettrodi di Cu , per cui, all'inizio delle misure, la

soluzione stessa risulta contenere tenori di Cu^+ : indeterminati, ma comunque molto piccoli.

Gli elettrodi di Cu utilizzati, salvo precisazione contraria, erano sempre: monocristallini, a superficie orientata secondo il piano cristallografico (100). Oltre a questi, sono stati utilizzati elettrodi polieristallini di Au e Pt purissimi, sottoposti, fuori della cella di elettrolisi, a un pretrattamento catodico in soluzioni di $NaOH$.

I risultati delle misure effettuate possono essere riassunti come segue.

a) Sovratensioni su elettrodi di Cu

1. Si osserva, anzitutto, una dissimmetria tra sovratensioni anodica e catodica (essendo quest'ultima sempre più elevata); dissimmetria: sempre marcata, ma tendenzialmente più forte ai bassi valori di $[Cu^+]_0$ e T .

Inoltre, la dissimmetria tra i comportamenti anodico e catodico si rivela anche nell'andamento delle curve di sovratensione in funzione della d.d.c.

In diagramma semilogaritmico (figg. 18, 19, 20), le curve di sovratensione anodica, in funzione della d.d.c., presentano solitamente: un primo ramo, caratterizzato da valori di sovratensione molto bassi (≤ 10 mV) ed a piccola pendenza, ed un secondo a forte pendenza.

Non si osserva una netta separazione fra i due rami e nemmeno una decisa influenza di variabili quali T , $[Cu^+]_0$, pH , $[\sigma^-]$, ai cui aumenti corrispondono comunque diminuzioni di sovratensione.

I risultati di rendimento di corrente indicano, nel primo intervallo, valori di $\eta_a > 200\%$. Anche per i rendimenti anodici, come si è visto, si trova una dipendenza da d.d.c. meno influenzata dai valori di pH , T , e $[Cu^+]_0$, rispetto alle influenze, esercitate da queste variabili su η_c .

Dal lato catodico, oltre a due rami, analoghi a quelli anodici sopra indicati, sono spesso riconoscibili altri due, il primo dei quali a bassa pendenza, mentre l'ultimo è particolarmente ripido. Si presentano, cioè, quattro rami: alternativamente: poco e molto ripidi.

L'influenza dei vari fattori sulla comparso e le caratteristiche (ampiezza e pen-

* All'effettuazione di queste esperienze ha validamente cooperato la dott. Clementina Romagnani che ci è grato ringraziare.

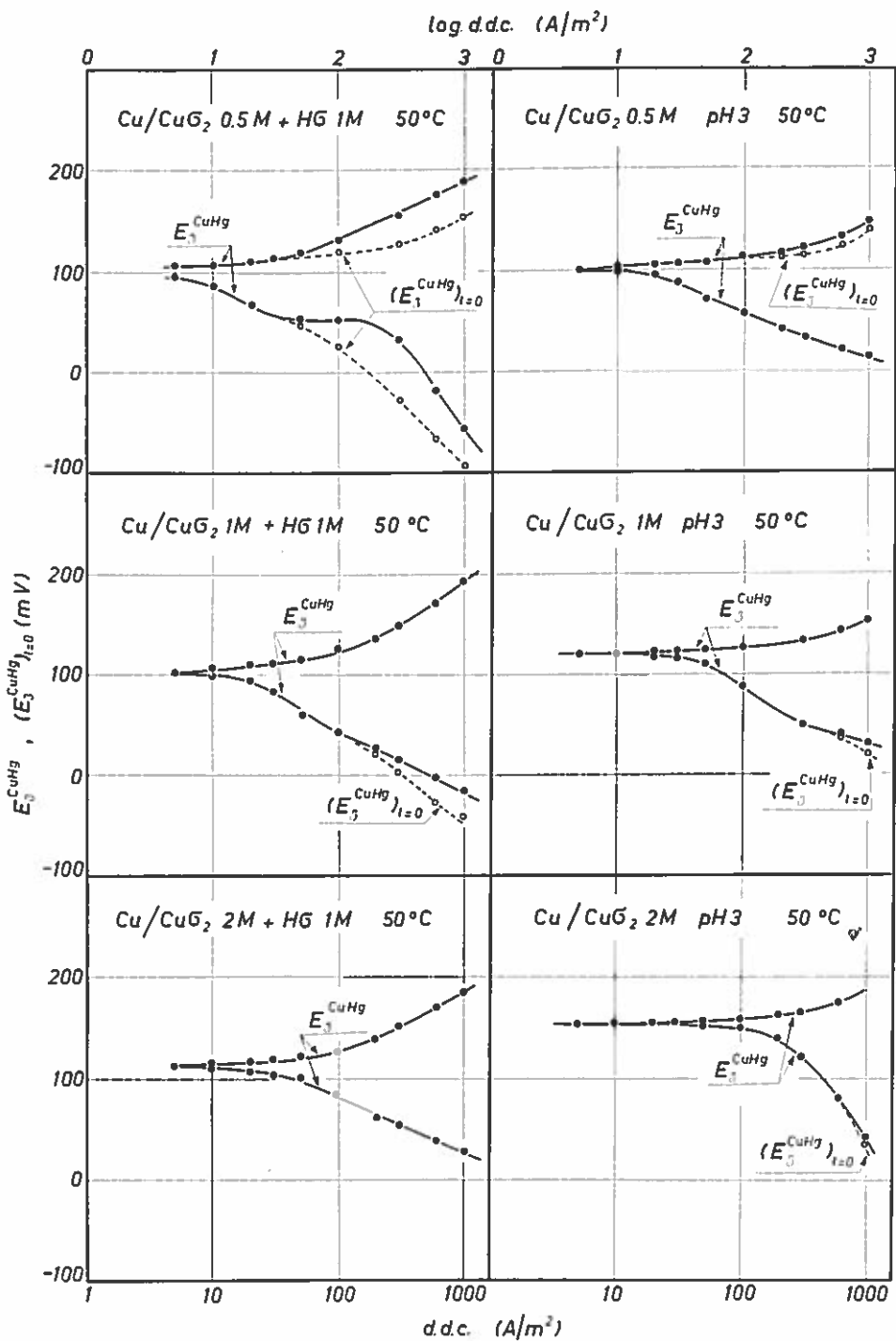


Fig. 19 Tensioni (rispetto all'E.R.: $Hg_{(l)}$, $Hg_2Cl_{2(c)}/KCl_{(aq) sat}$) di elettrodi monocristallini di Cu (orientati secondo il piano cristallografico (100)) polarizzati: anodicamente e catodicamente, in bagni di Cu_2O . E_j^{CuHg} : valori stazionari sotto corrente; $(E_j^{CuHg})_{I=0}$: valori istantanei all'atto della chiusura del circuito.

denza) di questi vari rami catodici, si può sintetizzare come segue.

α) Il primo, caratterizzato da valori di sovratensione ≤ 15 mV ed a piccola pendenza, è: praticamente assente a bassi $[Cu^{2+}]_0$, T e pH, ed interviene con ampiezza crescente al crescere delle variabili suddette.

In tutto questo intervallo, le misure di η_c forniscono valori di $\eta_c < 0$; anzi il limite di d.d.c., per cui η_c si annulla, corrisponde all'inizio del secondo ramo.

β) Questo, a pendenza più marcata, termina a d.d.c.: tanto minori, quanto minori sono: $[Cu^{2+}]_0$, pH e T.

La pendenza (pressapoco indipendente dalle variabili suddette) è circa dello stes-

so ordine di quella che caratterizza il secondo ramo della sovratensione anodica.

I valori di η_c , in questo ramo, vanno: da 0, alle d.d.c. più basse; a $\approx 70\%$, allo inizio del terzo ramo.

γ) Questo è caratterizzato (in condizioni stazionarie) da pendenza spesso addirittura nulla ed è ancora esteso dagli aumenti: di pH, di T e di $[Cu^{2+}]_0$. Ai valori più elevati di: T, pH $[Cu^{2+}]_0$, tale intervallo ha inizio oltre i 1000 A/m², limite superiore di d.d.c. da noi investigato.

Il valore stazionario di E_J^{cath} è meno nobile in ambiente acido.

η_c nel terzo intervallo, assume valori compresi fra 70% e praticamente unitari (95-98%).

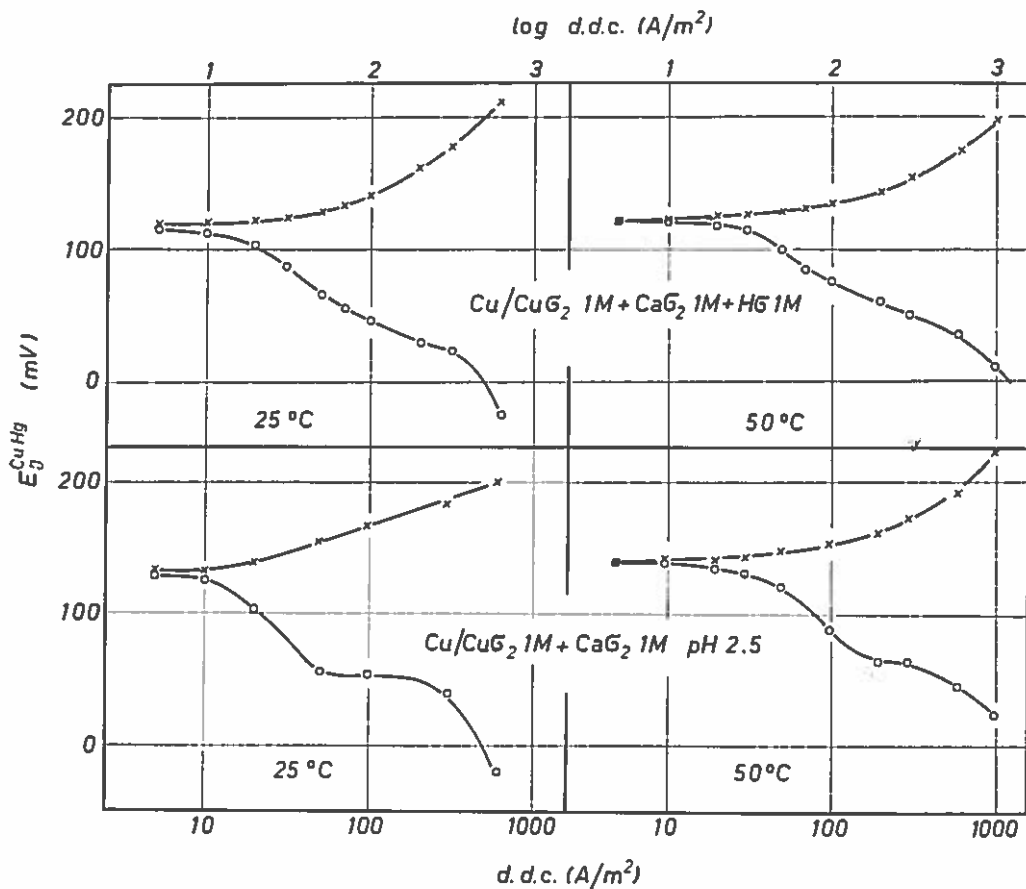


Fig. 20 Tensioni (rispetto all'E.R.: Hg₍₁₎, Hg₂Cl_{2(e)}/KCl_{(aq) sat}) di elettrodi monocristallini di Cu (orientati secondo il piano cristallografico (100)) polarizzati: anodicamente e catodicamente, in bagni di CuCl₂ + CaCl₂. E_J^{cath} : valori stazionari sotto corrente.

δ) Il quarto ramo inizia in corrispondenza ai valori praticamente unitari di η_c e compare, quindi, nell'intervallo di d.d.c. fino a 1000 A/m^2 , solo ai più bassi valori di T , $[\text{Cu}^{2+}]_0$, pH.

Gli aumenti di $[\sigma^-]$, realizzati per aggiunta di solfammati alcalini, esclusi Na e K, o alcalino terrosi, a parità di altre condizioni, influiscono nel senso di ampliare i vari rami, spostando verso valori più elevati di d.d.c., le transizioni dall'uno all'altro.

In definitiva, gli aumenti di $[\text{Cu}^{2+}]_0$, $[\sigma^-]$, pH* e T agiscono nel senso di diminuire le sovratensioni, a pari d.d.c.

2. Per quanto concerne l'andamento nel tempo delle risposte di tensione, a d.d.c. costante (alimentazione amperostatica ad impulsi), si rileva quanto segue.

α) Dal lato catodico, alle più basse d.d.c., la curva ha sempre andamento crescente, fino a un valore stazionario; mentre, in corrispondenza a valori della d.d.c., corrispondenti a quelli di inizio del terzo in-

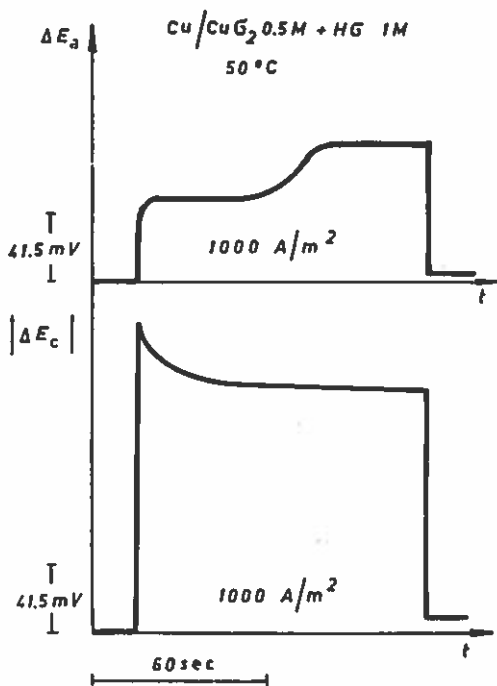


Fig. 21 Tipico andamento delle sovratensioni: anodica (curva superiore) e catodica (curva inferiore), in funzione del tempo, ad elevata d.d.c., su elettrodo monocristallino di Cu orientato secondo il piano cristallografico (100), in soluzione di $\text{Cu}\sigma_1$.

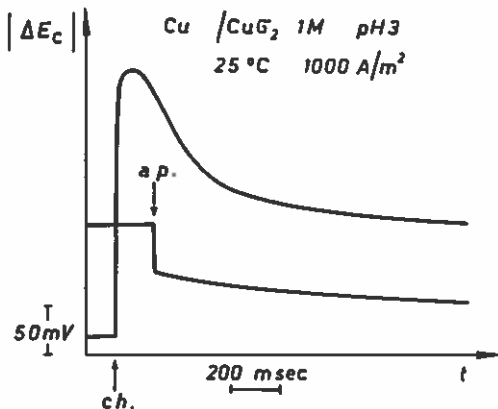


Fig. 22 Rilievo oscillografico di sovratensione catodica, ad elevata d.d.c., su elettrodo monocristallino di Cu orientato secondo il piano cristallografico (100), in soluzione di $\text{Cu}\sigma_1$. ch. = chiusura; ap. = apertura del circuito di cella.

tervallo sopra menzionato, compare un piccolo iniziale **, (figg. 21 e 22).

I valori stazionari di sovratensione sono molto minori di quelli di picco, soprattutto in ambiente basico ed alle basse T .

I valori di picco sono sempre crescenti con la d.d.c.; mentre, come si è detto, i valori stazionari, specie alle basse T , sono praticamente indipendenti dalla d.d.c. stessa, in tutto il terzo intervallo.

β) Dal lato anodico, dove, come si è detto, le sovratensioni sono sempre minori che dal lato catodico, la sovratensione presenta, invece andamento monotono, crescente nel tempo, fino ad un valore stazionario.

Circa in corrispondenza alle d.d.c., alle quali si manifestano i picchi catodici, compaiono aumenti a « gradino » della sovratensione anodica, al di sopra dei valori

* Ai più bassi valori di T e $[\text{Cu}^{2+}]_0$, l'influenza del pH appare trascurabile.

** L'analisi della legge temporale di insorgenza e decadimento dei picchi (la cui durata è molto maggiore che per i « massimi di contaminazione » (9)); nonché la marcata influenza di fattori, quali $[\text{Cu}^{2+}]_0$, $[\sigma^-]$, T , pH, fanno ritenere probabile che i picchi stessi siano legati a fenomeni locali transitori e non a contaminazione, benchè non si possa interamente escludere questa origine, dato che, per la ragione suesposta, non è stato possibile attuare le procedure atte ad eliminare le contaminazioni.

apparentemente stazionari precedentemente raggiunti (fig. 21).

3. Per quanto concerne la legge di variazione della tensione di elettrodo, a circuito interrotto; si rileva che, dopo funzionamento catodico, la tensione stessa è solitamente snobbilitata, rispetto al valore prima della circolazione di corrente, specie se il funzionamento ha avuto luogo: a basse d.d.c. ed in soluzioni ad alti valori di: pH, $[Cu^{2+}]_0$, $[σ^-]$ e T.

In particolari condizioni: alte d.d.c., elevati valori di $[Cu^{2+}]_0$, è possibile, invece, che, almeno per tempi sufficientemente brevi dopo l'interruzione della corrente, la tensione statica resti: inalterata, o addirittura si nobilita rispetto a quella iniziale.

Viceversa, il funzionamento anodico tende a portare la tensione statica verso valori più nobili di quelli iniziali.

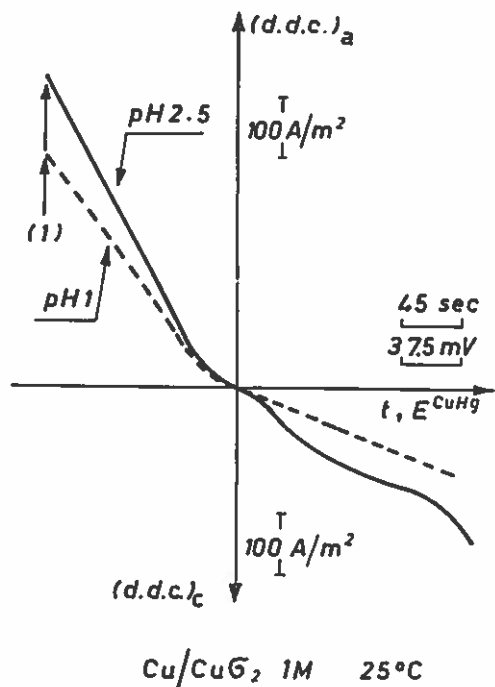


Fig. 23 Curve tensiodinamiche per sistemi Cu/Cu σ_2 . La tensione di elettrodo (relativa all'E.R.: Hg $_{(1)}$, Hg \cdot Cl $_{2(c)}$ /KCl $_{(aq)}$) è diminuita nel tempo, con velocità costante (3 V/h), a partire da un valore di circa 200 mV in corrispondenza ad (1). Per semplicità entrambe le curve (relative a due diversi valori di pH) sono state riferite allo stesso valore di $E_{7.0}^{CuHg}$.

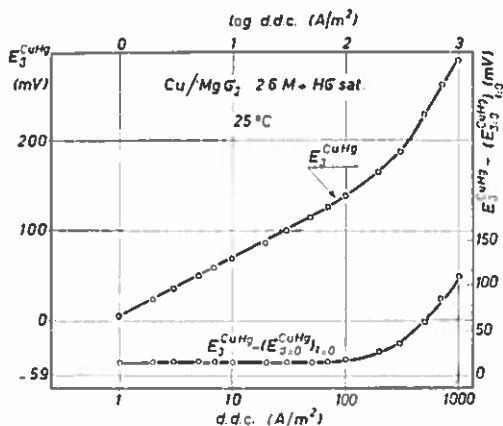


Fig. 24 Tensioni (rispetto all'E.R.: Hg $_{(1)}$, Hg \cdot Cl $_{2(c)}$ /KCl $_{(aq)}$) di elettrodi monocristallini di Cu (orientati secondo il piano cristallografico (100)) polarizzati anodicamente in bagni di Mg σ_2 . $E_{7.0}^{CuHg}$: valori sotto corrente dopo 120 sec.; $(E_{7.0}^{CuHg})_{i.0}$: valori istantanei all'atto della interruzione della corrente; $E_{7.0}^{CuHg} = -59$ mV (valore iniziale).

Tale nobilitazione è di entità meno rilevante della snobbilitazione catodica e le tensioni si riportano più rapidamente ai valori iniziali.

Tale nobilitazione è di entità meno rilevante della snobbilitazione catodica e le tensioni si riportano più rapidamente ai valori iniziali.

1. Gli stessi aspetti del comportamento elettrochimico di tipo cinetico di elettrodi di Cu, rilevati col metodo amperostatico ed impulsi, sono stati confermati anche nelle misure tensiostatiche e tensiodinamiche (in particolare fig. 23).

b) Misure di tensione anodica su elettrodi di Cu a contatto con soluzioni sovrappresse di metalli alcalino-terrosi

Le misure di tensione anodica su elettrodo di Cu, in soluzioni di Mg σ_2 , con concentrazioni elevate (per cui i rendimenti di corrente anodici risultano molto superiori al 100%), hanno dato i seguenti risultati.

1. Le tensioni d'elettrodo sotto corrente sono crescenti con la d.d.c. come mostrato in fig. 21.

Esse sono: aumentate dagli aumenti di pH e diminuite dagli incrementi di T.

2. L'andamento nel tempo della sovratensione a d.d.c. fissata (alimentazione amperostatica a impulsi), è rappresentato in fig. 25.

L'analisi della legge di decremento temporale, a circuito interrotto, mostra:

α) un notevole contributo, a lenta variazione nel tempo, imputabile a polarizzazione di concentrazione (fig. 21);

β) un contributo: a rapida scomparsa, e minore dell'analogo contributo, rilevabile invece all'atto della chiusura del circuito.

L'influenza del pH e di T su tali contributi è riportata in fig. 26.

Il contributo alla sovratensione a rapida scomparsa all'apertura è poco influenzato dagli incrementi di T e del p'H, eccetto che alle più basse d.d.c. dove esso è più alto ai pH più elevati. Tale contributo, per d.d.c. da 10 a 100 A/m², è dell'ordine di 10-15 mV, e cresce poi rapidamente per d.d.c. superiori.

Il contributo rilevato all'atto della chiusura del circuito è sempre più elevato di quello all'apertura, e in misura maggiore ai più alti pH e alle più basse T.

Al crescere della d.d.c., la differenza tra i contributi suddetti, rilevati all'apertura e alla chiusura:

α) a pH 1, si mantiene costante (oltre che modesta), fino ad annullarsi alle più elevate d.d.c.;

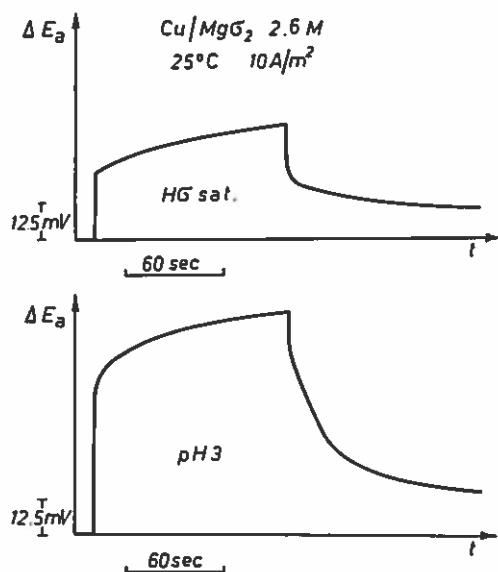


Fig. 25 Andamento nel tempo della sovratensione anodica su elettrodo monocristallino di Cu orientato secondo il piano cristallografico (100), in soluzioni di Mgσ₂.

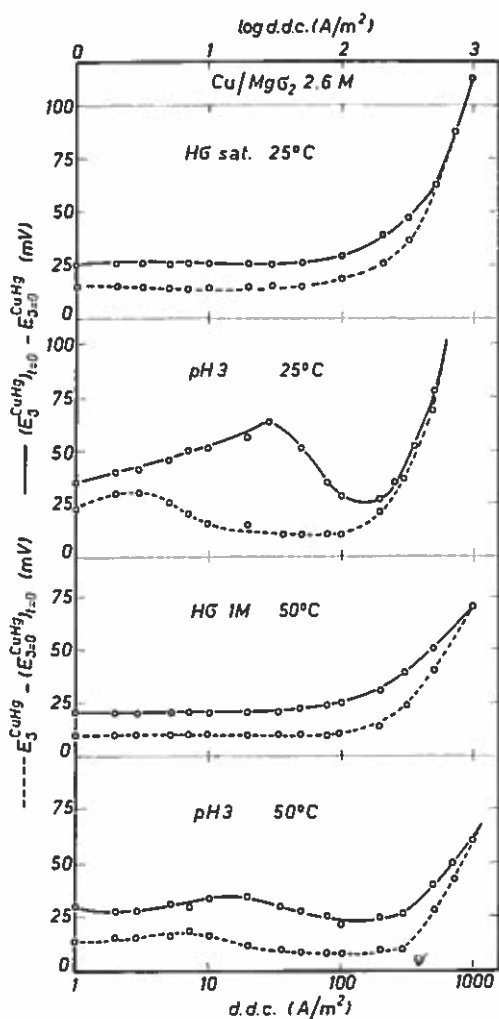


Fig. 26 Contributi alla sovratensione anodica su elettrodi monocristallini di Cu (orientati secondo il piano cristallografico (100)), in soluzioni di Mgσ₂, rilevabili istantaneamente all'atto della chiusura (curve continue) e dell'apertura (curve tratteggiate) del circuito, in funzione della d.d.c.

($E_{7.0}^{CuHg}$)₁₌₀, $E_{7.0}^{CuHg}$ ($E_{7.0}^{CuHg}$)₁₌₀ ed $E_{7.0}^{CuHg}$ rappresentano i valori della tensione d'elettrodo (rispetto all'E.R.: Hg_(l), Hg_{(c)Cl}/KCl_(sat)) rispettivamente: sotto corrente, all'atto della chiusura del circuito; sotto corrente dopo 120 sec; in assenza di corrente, all'atto dell'apertura del circuito; in assenza di corrente, in condizioni stazionarie.

β) a pH 3, aumenta, fino a un valore massimo (≈ 50 mV), per poi decrescere ed ancora annullarsi alle alte d.d.c.

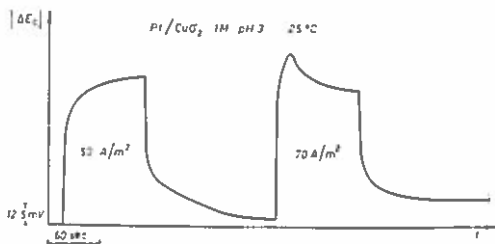


Fig. 27 Tipico andamento nel tempo della sovratensione catodica su Pt, in soluzione di CuSO_4 per due valori di d.d.c. rispettivamente: inferiore e superiore a quello di inizio della separazione di $\text{Cu}_{(c)}$.

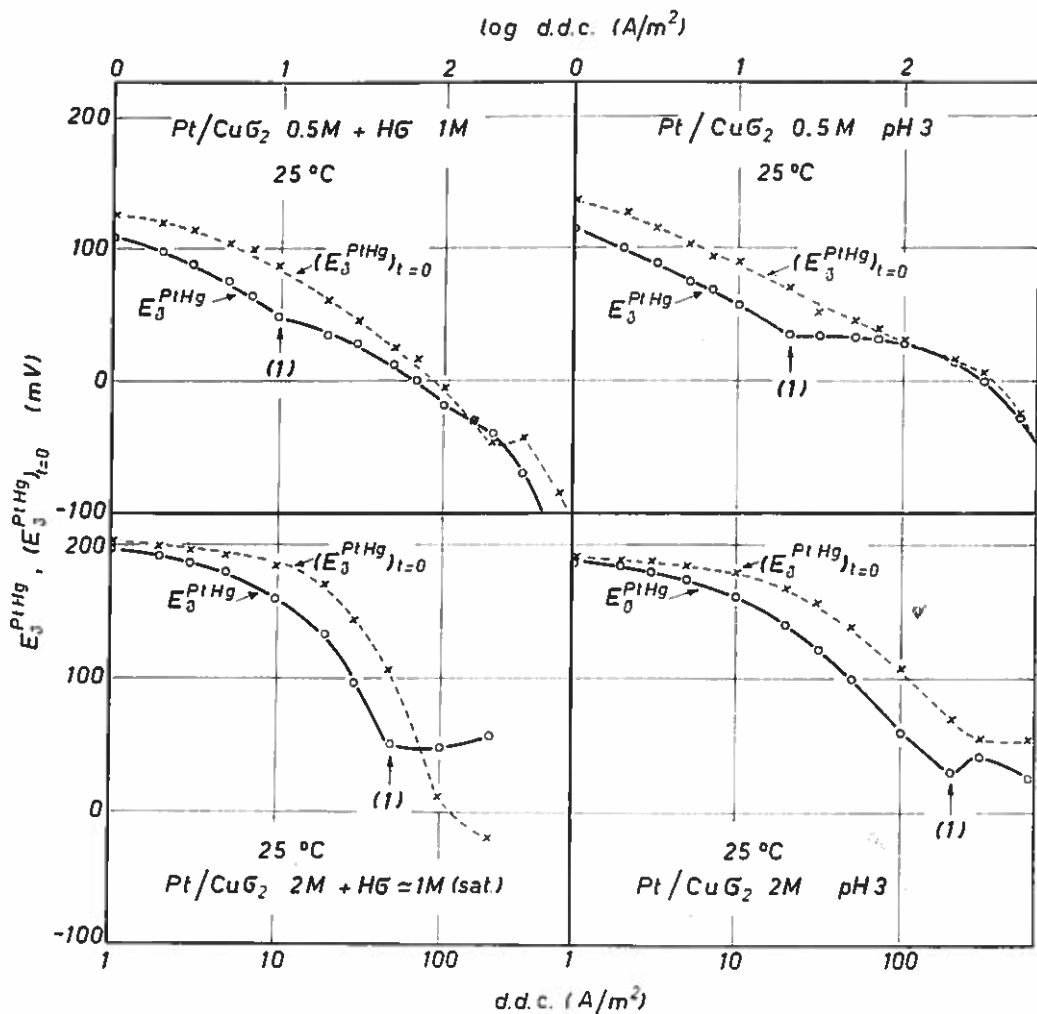


Fig. 28 Tensioni (rispetto all'E.R.: $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(c)}/\text{KCl}_{(aq)}$) di elettrodi di Pt polarizzati catodicamente in bagni di CuSO_4 .

E_3^{PtHg} : valori sotto corrente dopo 90 sec.; $(E_3^{\text{PtHg}})_{t=0}$: valori istantanei all'atto della chiusura del circuito; (1): inizio della separazione di $\text{Cu}_{(c)}$.

c) Misure di tensioni catodiche su elettrodi di inerti.

Come si è precedentemente rilevato, i valori ($E_{J,0}^{PtHg}$) della tensione, in assenza di corrente, di un elettrodo di Pt (rispetto all'elettrodo a calomelano saturo), in una soluzione contenente inizialmente praticamente solo $Cu\sigma_2$, sono maggiori di quelli di $E_{J,0}^{CuHg}$.

Analogamente dicasi per altri elettrodi inerti, atti a fungere quali elettrodi praticamente reversibili, rispetto alle reazioni di ossido-riduzione, nelle soluzioni considerate.

Imponendo ad un elettrodo di Pt d.d.c.

molto basse (in senso catodico); si può mantenere la tensione elettrodica E_J^{PtHg} compresa tra i valori inerenti a Pt e Cu in assenza di corrente.

In queste condizioni, il passaggio di corrente comporta, al catodo, soltanto una riduzione degli ioni Cu^{2+} a Cu^+ .

Aumentando la d.d.c. stessa; questo rimane dapprima l'unico processo, finchè la tensione catodica (rispetto all'elettrodo a calomelano) non è scesa di varie decine di mV al disotto di $E_{J,0}^{CuHg}$ nella stessa soluzione, in relazione alla sovratensione di formazione di germi di $Cu_{(c)}$ sul metallo estraneo.

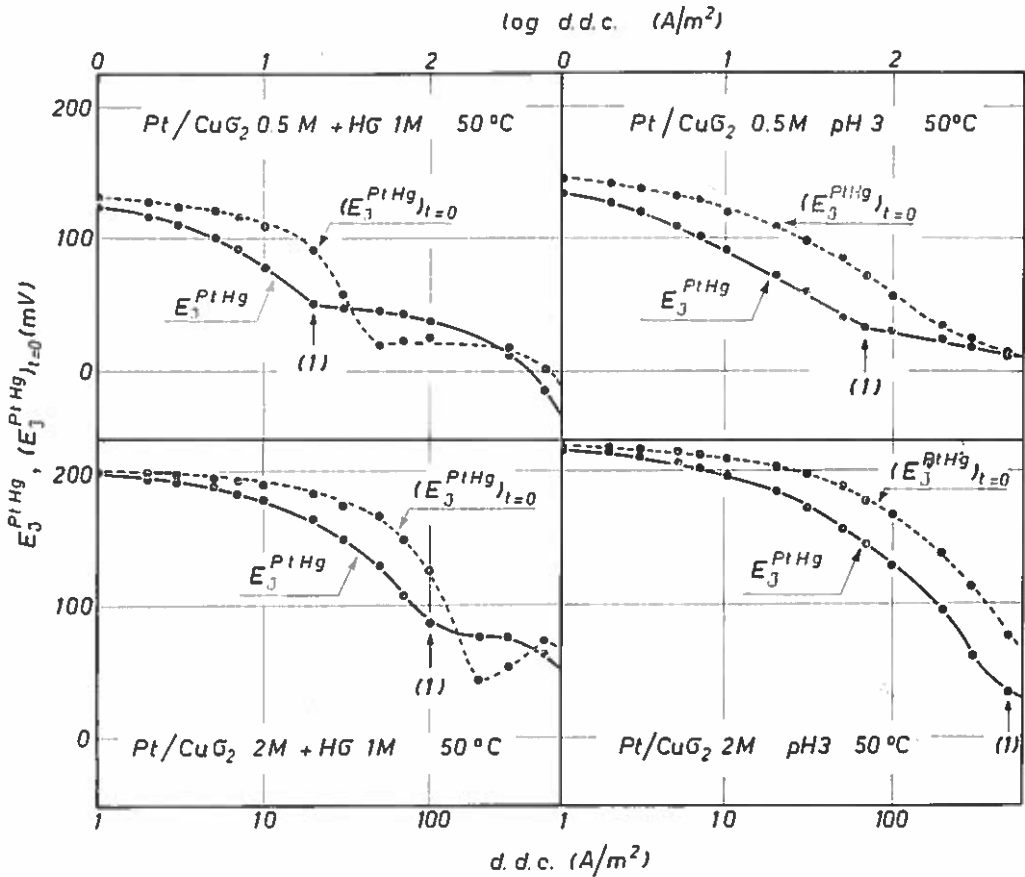


Fig. 29 Tensioni (rispetto all'E.R.: $Hg_{(l)}$, $Hg_2Cl_{2(c)}/KCl_{(aq)sat}$) di elettrodi di Pt polarizzati catodicamente in bagni di $Cu\sigma_2$.

E_J^{PtHg} : valori sotto corrente dopo 90 sec.; $(E_J^{PtHg})_{t=0}$: valori istantanei all'atto della chiusura del circuito; (1): inizio della separazione di $Cu_{(c)}$.

Una volta che questi si siano formati; la tensione catodica sotto corrente si nobilita; cioè la sovratensione catodica (in valore assoluto) diminuisce, come illustrato in fig. 27.

Prima che si inizi la deposizione di Cu, all'atto dell'apertura del circuito, le tensioni $E_{7}^{P.H.}$ riprendono poi, più o meno lentamente, i valori primitivi $E_{7.0}^{P.H.}$.

Invece, una volta comparsi i primi germi di $Cu_{(c)}$; la tensione a circuito interrotto rimane permanentemente snobbilitata ed intermedia tra quelle relative a Pt e Cu.

In funzione della d.d.c., analogamente a quanto visto per elettrodi di Cu, nelle curve di sovratensione, è possibile individuare rami a diversa pendenza, successivamente: elevata, bassa e di nuovo elevata.

Le curve, infatti, iniziano con un ramo, che si può ritenere corrispondente, come andamento, all'insieme del primo e del secondo ramo su Cu (tuttavia, in tali condizioni, su Pt, il processo è ben definito e corrisponde solo alla riduzione di Cu^{2+} a Cu^+).

Una volta iniziata la separazione di Cu, ovviamente, si riscontra ancora un ramo, corrispondente al terzo su Cu, a pendenza nulla (o addirittura negativa), seguito, infine, da un ramo a pendenza elevata, corrispondente al quarto su Cu.

Le influenze dei fattori: T, pH, $[Cu^{2+}]_0$, sulla d.d.c., alla quale termina il ramo di sovratensione su Pt, corrispondente all'insieme del primo e secondo su Cu, sono le stesse che in questo caso.

Nelle figg. 28 e 29, sono riportate le curve di sovratensione in funzione della d.d.c., inerenti al processo: $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$, su elettrodi di Pt, fino all'intervento della successiva separazione di $Cu_{(c)}$.

L'influenza dei vari fattori può essere riassunta come segue.

1. Gli aumenti di: T, $[Cu^{2+}]_0$, $[\sigma^-]$ (figg. 28, 29, 30) abbassano le sovratensioni; analogamente agiscono agli aumenti di pH, eccetto che ai più bassi valori di T e $[Cu^{2+}]_0$, in corrispondenza ai quali non si ha apprezzabile influenza.

2. Per quanto concerne l'influenza dell'anione (fig. 31), si osserva che le tensioni $E_{7}^{P.H.}$, in bagno di solfato, sono meno nobili di quelle misurate, a pari condizioni, in bagno di perclorato; mentre queste ultime risultano abbastanza vicine a quelle misurate in bagno solfammico.

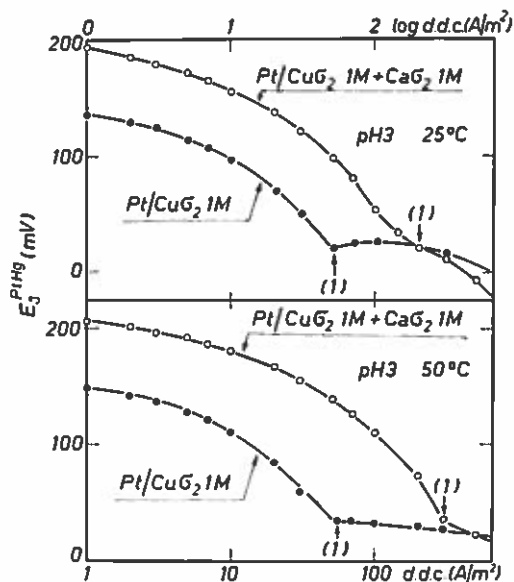


Fig. 30 Tensioni (rispetto all'E.R.: $Hg_{(c)}$, $Hg_2Cl_{2(c)}/KCl_{(aq)}$) di elettrodi di Pt polarizzati catodicamente in bagni di $CuSO_4$, con e senza aggiunta di $CaSO_4$.

$E_{7}^{P.H.}$: valori sotto corrente dopo 90 sec.; (1): inizio della separazione di $Cu_{(c)}$.

3. Le sovratensioni sono sempre crescenti (in valore assoluto) con la d.d.c., fino alla deposizione di Cu.

L'analisi dei vari contributi alle sovratensioni apparenti misurate in base alla legge di decremento nel tempo, a circuito interrotto, mostra che esse contengono un notevole contributo a variazione lenta, imputabile a polarizzazione di concentrazione, riportato, insieme al contributo a rapida scomparsa, in funzione della d.d.c., in fig. 32.

Il contributo a rapida scomparsa risulta diminuito dagli aumenti di pH, oltre che, ovviamente, dagli aumenti di T (fig. 33).

4. Per quanto concerne la natura dell'elettrodo, si sono effettuate determinazioni (oltreché su Pt) su Au, Inox e Ti.

I risultati relativi ad Au sono riportati in figg. 31 e 35.

Si osserva che il contributo a rapida scomparsa su Au è più elevato che su Pt, soprattutto ai più alti pH.

Inox e Ti danno sovratensioni notevolmente più elevate sia di Pt che Au e in ogni caso scarsamente riproducibili.

TABELLA 5

Influenza di $[Cu^{2+}]_0$, pH e T su d.d.c.e. ed E_{cr}^{Pillg} all'inizio di separazione di $Cu_{(c)}$ da bagni di $Cu\sigma_2$ su catodo di Pt.

Composizione		T = 25 °C		T = 50 °C	
$[Cu^{2+}]_0$, M	pH	d.d.c.e. (A/m ²)	E_{cr}^{Pillg} (mV)	d.d.c.e. (A/m ²)	E_{cr}^{Pillg} (mV)
0,5	< 1	10	50	18	55
0,5	3	20	30	60	35
1	3	50	25	60	35
2	< 1	50	50	170	60
2	3	200	30	550	35

TABELLA 6

Valori di d.d.c.e. ed E_{cr}^{Pillg} all'inizio di separazione di $Cu_{(c)}$, rispettivamente da bagno solforico, perclorico e solfammonico, su catodi di Pt; $[Cu^{2+}]_0$ 1 M; pH 3.

Anione	SO_4^{2-}		ClO_4^-		σ^-	
T (°C)	25	50	25	50	25	50
d.d.c.e. (A/m ²)	2	7	7	20	50	60
E_{cr}^{Pillg} (mV)	37	45	70	90	25	35

TABELLA 7

Influenza della natura del catodo (M = Pt od Au), di T e pH su d.d.c.e. ed E_{cr}^{Autlg} all'inizio di separazione di $Cu_{(c)}$ da bagno di $Cu\sigma_2$; $[Cu^{2+}]_0$ 2 M.

M	Pt				Au			
T (°C)	25		50		25		50	
pH	d.d.c.e. (A/m ²)	E_{cr}^{Pillg} (mV)	d.d.c.e. (A/m ²)	E_{cr}^{Pillg} (mV)	d.d.c.e. (A/m ²)	E_{cr}^{Autlg} (mV)	d.d.c.e. (A/m ²)	E_{cr}^{Autlg} (mV)
< 1	50	50	170	60	50	50	100	75
3	200	30	550	35	100	30	300	65

5. Per quanto concerne la tensione critica E_{cr}^{MIIg} , in corrispondenza alla quale si ha formazione di germi cristallini di Cu; si può osservare che essa è praticamente indipendente da $[Cu^{2+}]_0$ e $[\sigma^-]$; mentre dipende, oltre che dalla natura del catodo, anche da: pH, T e dalla natura dell'anione.

Le diminuzioni di pH agiscono sempre nel senso di nobilitare questa tensione; gli aumenti di T agiscono ancora nel senso di nobilitare E_{cr}^{MIIg} .

La natura del catodo (Au o Pt) non esercita nessuna influenza a 25°C; men-

tre, a 50°C, la tensione stessa è più nobile su Au che su Pt.

L'anione perclorico è caratterizzato dall'avere le più nobili E_{cr}^{MIIg} ; segue l'anione solforico e, quindi, il solfammino.

I valori della densità di corrente critica (d.d.c.) e di E_{cr}^{MIIg} sono riportati, per le varie condizioni, nelle tabelle 5, 6, 7.

6. Il comportamento cinetico di Pt, in presenza di soluzioni di $Cu\sigma_2$, è stato studiato anche col metodo tensiostatico (fig. 36).

La risposta di corrente ad una tensione

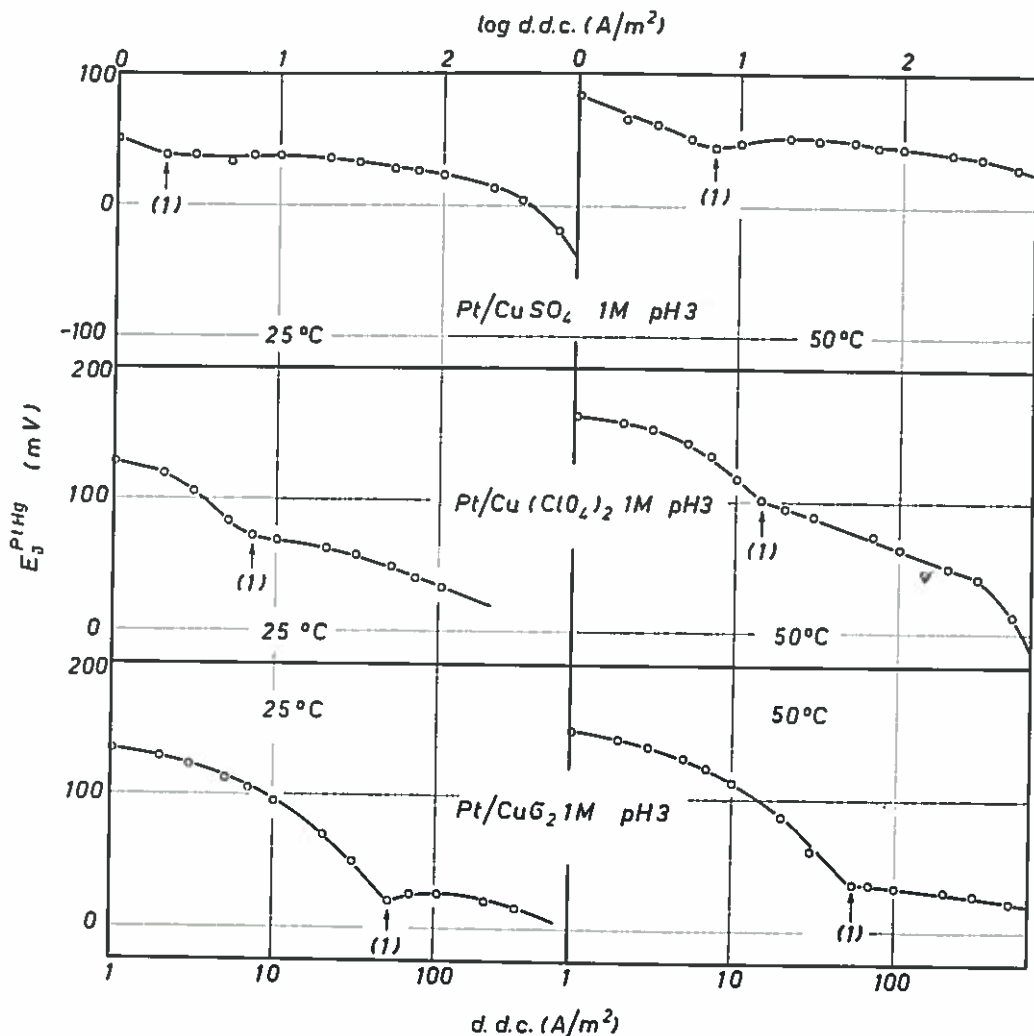


Fig. 31 Tensioni (rispetto all'E.R.: $Hg_{(s)}$, $Hg_2Cl_{2(c)}/KCl_{(aq)}$) di elettrodi di Pt polarizzati catodicamente, rispettivamente in bagni di: solfato, perclorato, solfammino di Cu. E_{cr}^{MIIg} : valori sotto corrente dopo 90 sec.; (1): inizio della separazione di $Cu_{(s)}$.

elettrodica imposta, inferiore a quella in assenza di corrente, presenta un marcato picco iniziale, per poi decrescere a un valore quasi stazionario nel tempo.

Diminuendo via via (in valore algebrico) la tensione di elettrodo, aumentano sia i valori iniziali di picco della corrente, sia i valori stazionari.

In queste condizioni, la corrente è legata solamente al processo di riduzione degli ioni Cu^{2+} a Cu^+ .

Per tutti i fattori, che intervengono nelle misure amperostatiche a determinare le sovratensioni elettrodiche, si riscontrano ancora analoghe influenze.

Diminuendo i valori della tensione elettrodica imposta, fino al valore critico E_{cr}^{PtHg} , la risposta di corrente, dopo il picco iniziale e la conseguente diminuzione nel tempo, torna a crescere, corrispondentemente alla comparsa dei germi di $\text{Cu}_{(c)}$.

Dopo la formazione di germi, la tensione d'elettrodo, a circuito interrotto, resta più o meno vicina a quella relativa agli elettrodi di Cu , e, se si impongono poi tensioni elettrodiche: più nobili di quest'ul-

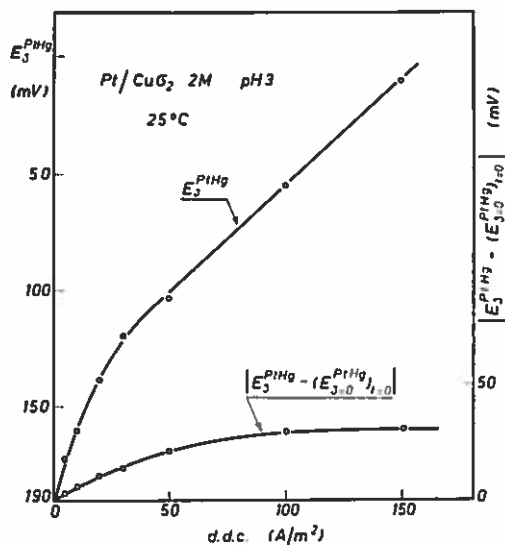


Fig. 32 Tensioni (rispetto all'E.R.: $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{Hg}_2\text{Cl}_{(c)}/\text{KCl}_{(aq)}^{\text{sat}}$) di elettrodi di Pt polarizzati catodicamente in bagni di CuSO_4 , prima dell'inizio della separazione di $\text{Cu}_{(c)}$. $E_{3,90}^{\text{PtHg}}$: valori sotto corrente dopo 90 sec.; $(E_{3,0}^{\text{PtHg}})_{t=0}$: valori istantanei all'atto della interruzione della corrente; $E_{3,0}^{\text{PtHg}} = 190$ mV (valore iniziale).

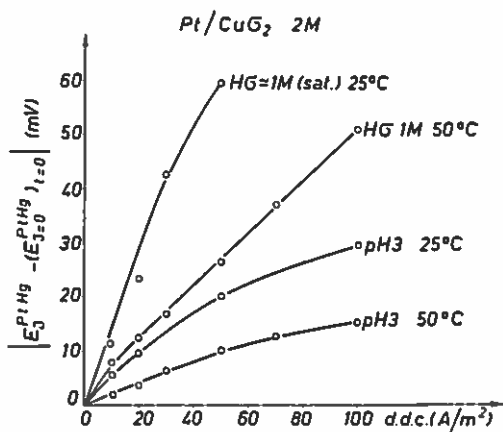


Fig. 33 Contributo alle sovratensioni catodiche su Pt, in soluzioni di CuSO_4 , prima dell'inizio della separazione di $\text{Cu}_{(c)}$, rilevabile istantaneamente all'atto della interruzione della corrente, in funzione della d.d.c.

tima, ma ancora meno di quelle iniziali relative all'elettrodo di Pt; si ha ora funzionamento anodico.

d) Tensioni anodiche su elettrodo inerte

Si sono effettuate misure di sovratensione anodica su elettrodi di Pt, in soluzioni di CuSO_4 , contenenti Cu^+ a diversi tenori e per diversi valori di T e pH.

I risultati relativi sono riportati in fig. 37.

La tensione elettrodica sotto corrente è nobilitata, al crescere della d.d.c., fino al raggiungimento di condizioni di corrente limite rispetto all'ossidazione di Cu^+ , con intervento del processo di sviluppo di ossigeno.

L'analisi della legge di dipendenza dal tempo delle sovratensioni elettrodiche consente di separare il contributo a rapida scomparsa da quello a lenta variazione nel tempo.

La dipendenza da pH e T, illustrata in fig. 38, è nel senso per cui ad aumenti di pH e di T corrispondono diminuzioni del contributo stesso.

VI) Discussione dei risultati

a) Comportamento dei sistemi elettrodici $\text{Cu}_{(c)}/\text{CuSO}_4$, CuSO_4 oppure Pt/CuSO_4 , CuSO_4 , in assenza di corrente imposta

In presenza di rame metallico (che suppremo costituito unicamente dal metallo elettrodico), il sistema tenderà ad evol-

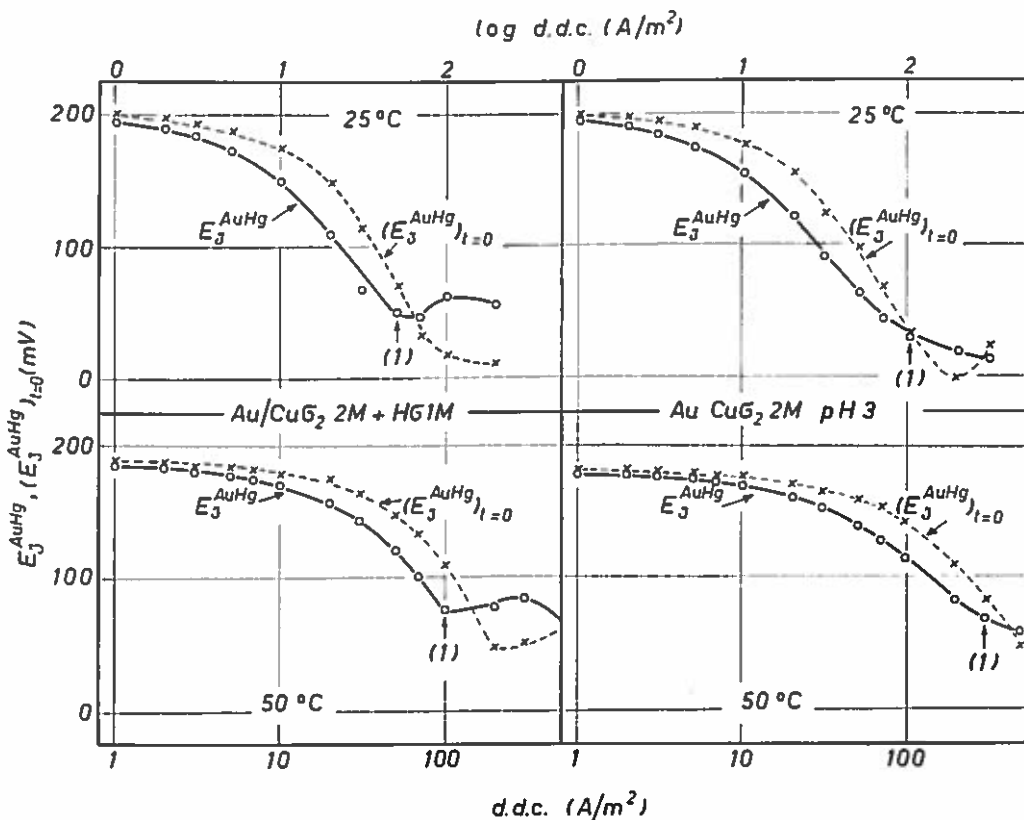


Fig. 34 Tensioni (rispetto all'E.R.: $\text{Hg}_{(l)}$, $\text{HgCl}_{2(c)}/\text{KCl}_{(aq)}$) di elettrodi di Au polarizzati catodicamente in bagni di CuSO_4 . E_3^{AuHg} : valori sotto corrente dopo 90 sec.; $(E_3^{\text{AuHg}})_{t=0}$: valori istantanei all'atto della chiusura del circuito; (1): inizio della separazione di $\text{Cu}_{(c)}$.

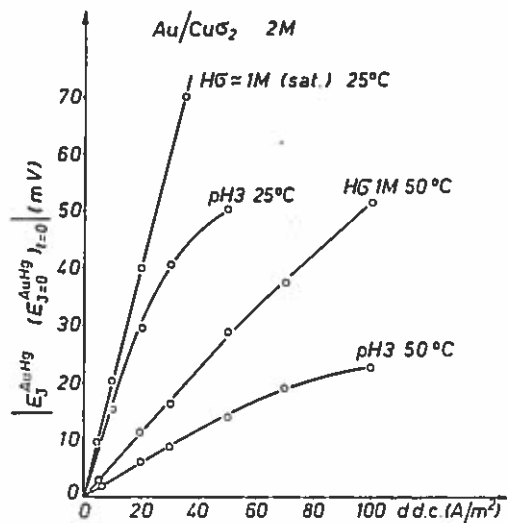


Fig. 35 Contributo alle sovratensioni catodiche su Au, in soluzioni di CuSO_4 , prima dell'inizio della separazione di $\text{Cu}_{(c)}$, rilevabile istantaneamente all'atto della interruzione della corrente, in funzione della d.d.c.

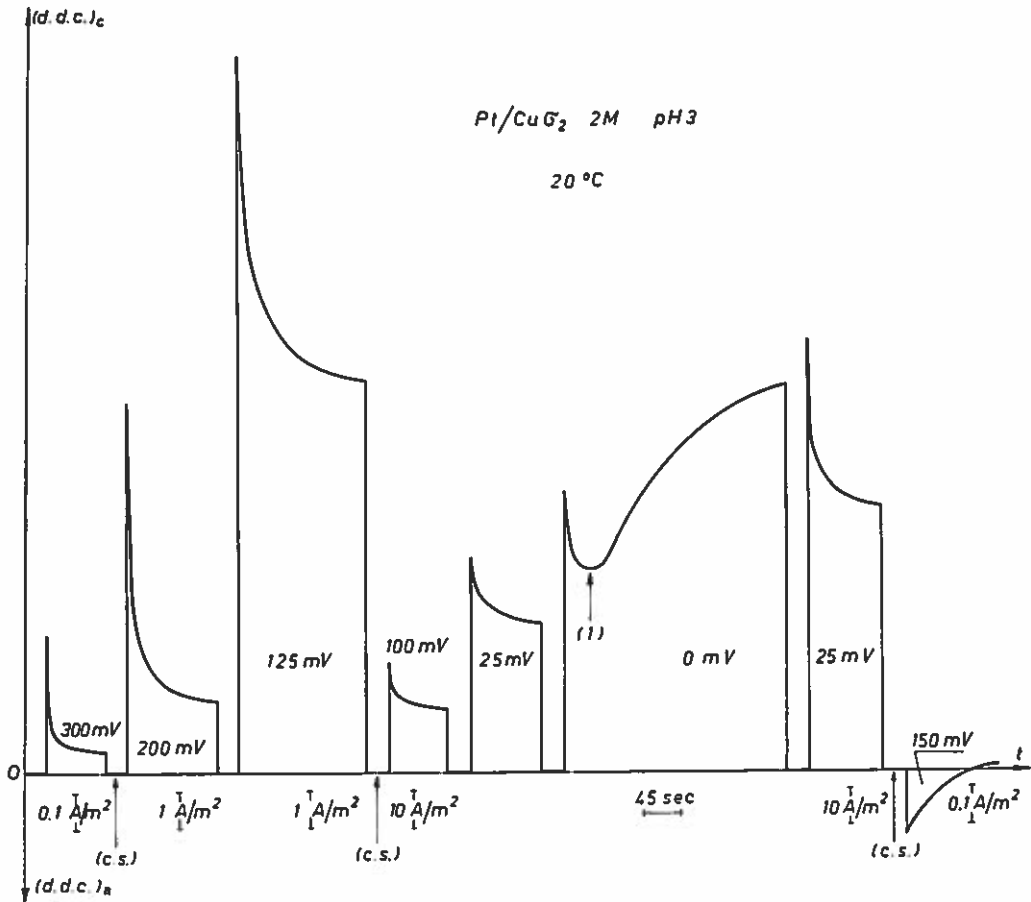


Fig. 36 Curve tensiostatiche per sistemi Pt/CuSO₄. I valori della tensione d'elettrodo sono relativi all'E.R.: Hg₍₁₎, Hg₂Cl₂(c)/KCl_{(aq)(sat)}. E_{J=0}^{PtHg} = 350 mV (valore iniziale). (c.s.) = cambiamento scala ordinate. (1): inizio della separazione di Cu_(c).

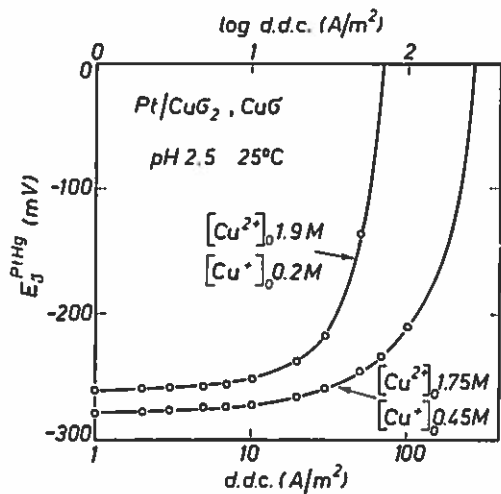
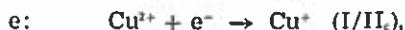
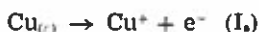


Fig. 37 Tensioni (rispetto all'E.R.: Hg₍₁₎, Hg₂SO₄(c)/K₂SO₄(aq)(sat)) di elettrodi di Pt, in bagni solfammici contenenti Cu⁺ e Cu²⁺, polarizzati anodicamente. E_J^{PtHg}: valori sotto corrente dopo 60 sec.

versi verso la condizione di equilibrio, corrispondente alle sue caratteristiche chimico-fisiche, tramite la reazione (che diremo « di corrosione »): $\text{Cu}_{(c)} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$.

Nello schema, da noi adottato ai fini della descrizione convenzionale delle modificazioni di configurazione chimica del sistema, la reazione stessa si considererà risultante dalla sovrapposizione delle:



svolgentisi, con pari velocità*, nei sensi indicati, con che la velocità risultante di scambio di carica elettrica, tra fase metallica e soluzione, si annulla.

Per meglio far corrispondere le considerazioni attuali alle condizioni da noi praticamente studiate; considereremo il sistema elettrodico preso in una configurazione attuale (A), nella quale supporremo già presenti gli ioni Cu^+ (formati tramite la reazione di corrosione) in concentrazione: piccola**, ma finita***: $[\text{Cu}^+]_A = -2 \Delta[\text{Cu}^{2+}]_A$; essendo pertanto:

$$[\text{Cu}^+]_A = [\text{Cu}^{2+}]_A - \frac{1}{2} [\text{Cu}^{2+}]_A.$$

Consideriamo ora il diagramma schematico in fig. 39****.

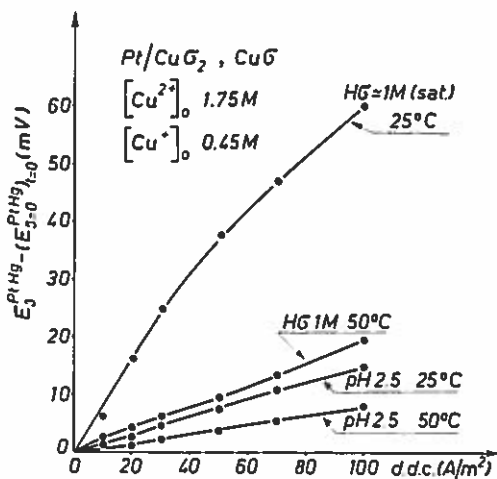


Fig. 38 Contributo alle sovratensioni anodiche su Pt in bagni solfammici contenenti Cu^+ e Cu^{2+} , rilevabile istantaneamente all'atto della interruzione della corrente, in funzione della d.d.c.

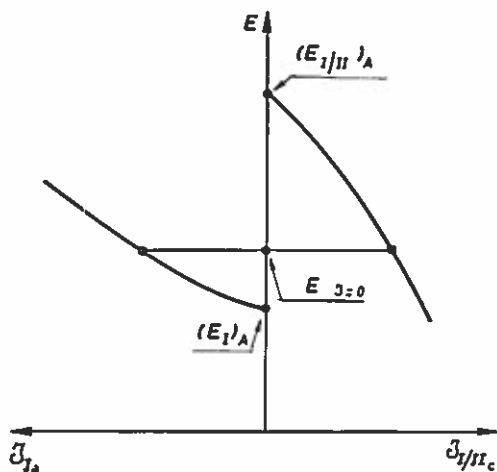


Fig. 39 Schema per la definizione delle tensioni di elettrodo effettivamente misurabili nei sistemi: Cu/Cu^{2+} .

Le tensioni $(E_1)_A$ ed $(E_{I/II})_A$ sono espressive dell'affinità termodinamica, che compete, in A, alle singole reazioni I ed I/II.

$(E_{I/II})_A$ è anche espressiva della tensione $E_{j=0}^{\text{PtHg}}$ della pila tensiometrica, che l'elettrodo di riferimento adottato forma con uno inerte, funzionante quale elettrodo reversibile di ossido-riduzione, a contatto con la soluzione avente la configurazione di riferimento.

* Che ricordiamo essere operativamente espresse dalle velocità di decremento delle masse rispettivamente: della fase $\text{Cu}_{(c)}$ e di Cu^{2+} nella fase liquida.

** Costicchè, come indicato nello schema in fig. 39, $(E_{I/II})_A$ è più nobile di $(E_1)_A$.

*** Dato che la disacrazione delle soluzioni è stata effettuata in presenza di Cu metallico; all'inizio delle misure, la soluzione risulta contenere tenori indeterminati di Cu^+ , i quali, pur influenzando scarsamente la tensione degli elettrodi di Cu, influenzano, viceversa, fortemente quella degli elettrodi di Pt, che assumono pertanto valori erratici, che non sono stati quindi in genere riportati nei diagrammi. Solo nei diagrammi in fig. 24 e 32 tale valore iniziale è stato invece riportato e adottato come valore di partenza, a cui riferire le variazioni di tensione dovute ai processi elettrodici.

**** Nel quale le variazioni delle tensioni corrispondenti ai processi I_s e I/II_c si riportano (a partire dai rispettivi valori assunti in A) in funzione delle rispettive velocità di svolgimento espresse in termini di corrente ($j_{\text{I/II}}$ di senso catodico, ed j_{I} di senso anodico).

A partire da $(E_i)_\lambda$ ed $(E_{i,II})_\lambda$, le tensioni, corrispondenti ai due processi parziali varieranno, durante l'evoluzione chimica (spontanea) del sistema, in conseguenza:

1. della modificazione di configurazione chimica alla superficie dell'elettrodo: $Cu_{(s)}/$ soluzione;

2. degli effetti dissipativi, inerenti ai processi di scambio.

Alle equazioni di queste caratteristiche potremo attribuire la forma:

$$E_i = E_i^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (a_{Cu^+})_\lambda + \Delta E_i = E_i^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln (y_{Cu^+} \cdot 2 | \Delta [Cu^{2+}] |)_\lambda + \Delta E_i$$

$$E_{i,II} = E_{i,II}^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} \right)_\lambda + \Delta E_{i,II}$$

$$= E_{i,II}^o + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(\frac{y_{Cu^{2+}} ([Cu^{2+}]_o - | \Delta [Cu^{2+}] |)}{y_{Cu^+} \cdot 2 | \Delta [Cu^{2+}] | } \right)_\lambda + \Delta E_{i,II}$$

dove le «sovratensioni» ΔE_i e $\Delta E_{i,II}$ sono grandezze (algebriche*), comprensive dei contributi:

1. di scambio (di ioni ed elettroni) tra metallo e soluzione nel processo elettrodo;

2. di nucleazione ed accrescimento cristallino (od, invece, demolizione del reticolo);

3. di modificazione della configurazione chimica, alla superficie elettrodo, rispetto a quella A di riferimento**.

In ogni condizione attuale, i valori attribuibili ad E_i ed $E_{i,II}$ saranno coincidenti: tra loro e con quelli della $E_{i,0}^{caltg}$ dell'elettrodo a $Cu_{(s)}$.

Avremo cioè:

$$E_i^o + B \ln (a_{Cu^+})_\lambda + \Delta E_i = E_{i,II}^o + B \ln \left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^+}} \right)_\lambda + \Delta E_{i,II} = E_{i,0}^{caltg}$$

e, pertanto:

$$B \ln (a_{Cu^+})_\lambda = \frac{E_{i,II}^o - E_i^o}{2} + \frac{B}{2} \ln (a_{Cu^{2+}})_\lambda + \frac{\Delta E_{i,II} - \Delta E_i}{2}$$

e quindi:

$$E_{i,0}^{caltg} = \frac{E_{i,II}^o + E_i^o}{2} + \frac{\Delta E_i + \Delta E_{i,II}}{2} + \frac{B}{2} \ln (a_{Cu^{2+}})_\lambda$$

Al procedere della reazione di corrosione, si ha: snobilitazione di $(E_{i,II})_\lambda$ (per diminuzione del rapporto $(a_{Cu^{2+}}/a_{Cu^+})_\lambda$) e nobilitazione di $(E_i)_\lambda$ (per incremento di $(a_{Cu^+})_\lambda$).

La tensione di elettrodo di $Cu_{(s)}$, avrà il carattere di tensione mista $E_{i,0}^{caltg}$, corrispondente all'uguaglianza dei valori assoluti delle correnti, le quali si adottano ad esprimere le velocità dei processi: I_a ed I/II_c .

Al decrescere del rapporto $(a_{Cu^{2+}}/a_{Cu^+})_\lambda$ fino al raggiungimento del valore di equilibrio con $Cu_{(s)}$, corrisponderà un progressivo snobilitarsi della tensione dell'elettrodo inerte: $E_{i,0}^{caltg}$.

Per quanto concerne la tensione mista $E_{i,0}^{caltg}$; è prevedibile:

1. un progressivo nobilitarsi, qualora la sovratensione relativa al processo I/II_c sia (in valore assoluto) superiore a quella inerente al processo I_a ;

2. ed, invece, un progressivo snobilitarsi in caso contrario.

Discutiamo ora l'influenza dei vari fattori.

1. $(E_{i,II})_\lambda$ è nobilitata dagli aumenti di $[Cu^{2+}]_\lambda$, i quali non influenzano $\mathcal{V}(E_i)_\lambda$, ed implicano quindi una nobilitazione della tensione mista (così come di: $E_{i,0}^{caltg} = (E_i^{caltg})_{eq} = (E_{i,II}^{caltg})_{eq}$).

* Con la convenzione, per la quale il loro segno è assunto positivo, quando esse corrispondono a «nobilitazione» della tensione elettrodo. Poiché in assenza di corrente imposta e per soluzione sottosatura in Cu^+ , I si svolge in senso anodico, mentre I/II procede in senso catodico: $\Delta E_i > 0$ e $\Delta E_{i,II} < 0$.

** Noi ammetteremo, per semplicità, che sussista una correlazione, in valore e segno, tra le ΔE e le intensità di corrente attribuibili alle reazioni parziali ed ammetteremo quindi possibile tracciare le curve «caratteristiche», prescindendo da «interferenze cinetiche» tra i processi concorrenti. E' da ricordare che i segni delle ΔE , e correlativamente quelli delle corrispondenti correnti, possono anche risultare opposti per le due reazioni concorrenti.

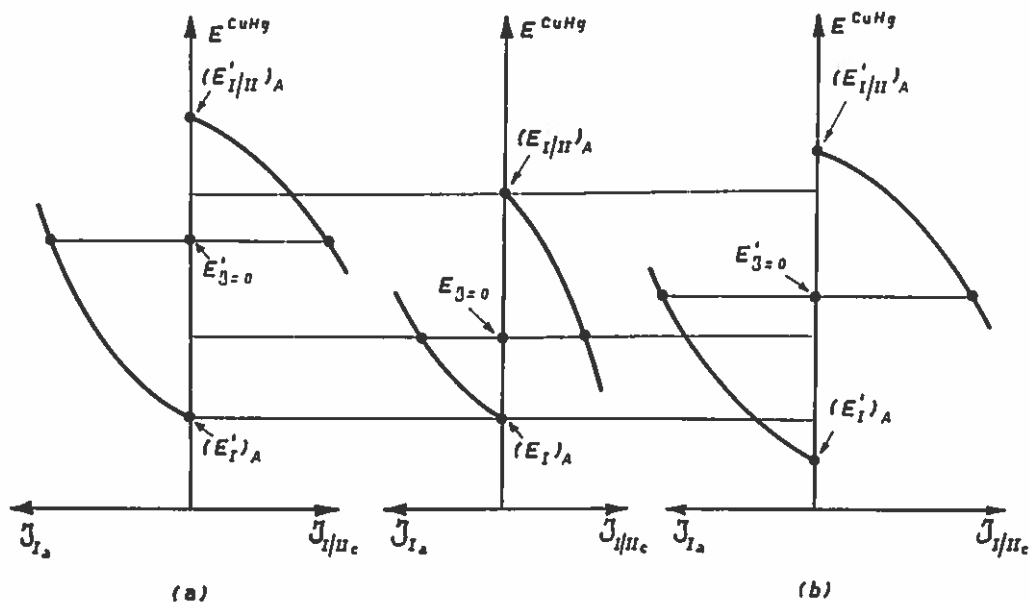


Fig. 40 Variazione: $E_{j=0}^{cullg} \rightarrow E_{j=0}^{cullg}$ per incremento:

- a) di $[Cu^{2+}]_A$;
 b) di $[\sigma^-]$.

Contemporaneamente, in condizioni discoste dall'equilibrio per eccesso di ($a_{Cu^{2+}}/a_{Cu^+}$), si verifica aumento della velocità di attacco (fig. 40a).

2. Accrescendo $[Cu^+]_A$; si verifica (fig. 41):

- α) nobilitazione di $(E_I)_A$;
- β) snobilitazione di $(E_{I/II})_A$;
- γ) rallentamento del processo di attacco, con influenza sulla tensione mista essenzialmente legata alla pendenza relativa delle caratteristiche dei processi: I_A ed I/II .

3. L'influenza degli aumenti di $[\sigma^-]$ appare: relativamente modesta su $y_{Cu^{2+}}$ e, viceversa: rilevante nel deprimere y_{Cu^+} e quindi accrescere:

$$[Cu^+]_{eq} = \Delta[Cu^+]_{eq} = -2 \Delta[Cu^{2+}]_{eq}$$

Per quanto concerne le tensioni, si verifica (fig. 40b), per aumento di $[\sigma^-]$:

- α) snobilitazione di $(E_I)_A$;
- β) nobilitazione di $(E_{I/II})_A$;
- γ) accelerazione del processo di attacco, con influenza sulla tensione mista ancora legata alla pendenza relativa delle caratteristiche dei processi: I_A ed I/II .

4. L'influenza degli aumenti di T è (co-

me generalmente in elettrochimica) molteplice, e si può ritenere esercitarsi tramite:

α) aumenti di Ψ , ai quali, a pari valore di $[Cu^{2+}]_A$, corrispondono incrementi di $[Cu^+]_{eq}$.*

L'incremento corrispondente di a_{Cu^+} si può considerare mantenuto modesto dal valore, ancora modesto, di y_{Cu^+} ; ma esso implica, comunque, nobilitazione di E_I .

β) diminuzione delle sovratensioni di scambio (che si può ritenere specialmente significativa per la I/II);

γ) accelerazione dei processi di « mass transfer ».

Mentre, quindi, da un lato, alte velocità di produzione di Cu^+ vengono rese com-

* Quando una soluzione, la quale abbia raggiunto l'equilibrio con $Cu_{(s)}$, venga separata dalla fase metallica e riscaldata; essa si trova in condizioni di « sottosaturazione » rispetto al tenore in Cu^+ . Se, viceversa, essa viene raffreddata; viene a trovarsi in condizioni di soprassaturazione, per cui tende a prodursi dismutazione di Cu^+ , con liberazione di rame metallico. La formazione di nuclei, in seno alla fase liquida, implica intervento di « barriere cinetiche », che si possono ritenere: attenuate, od addirittura evanescenti, in presenza di fase metallica.

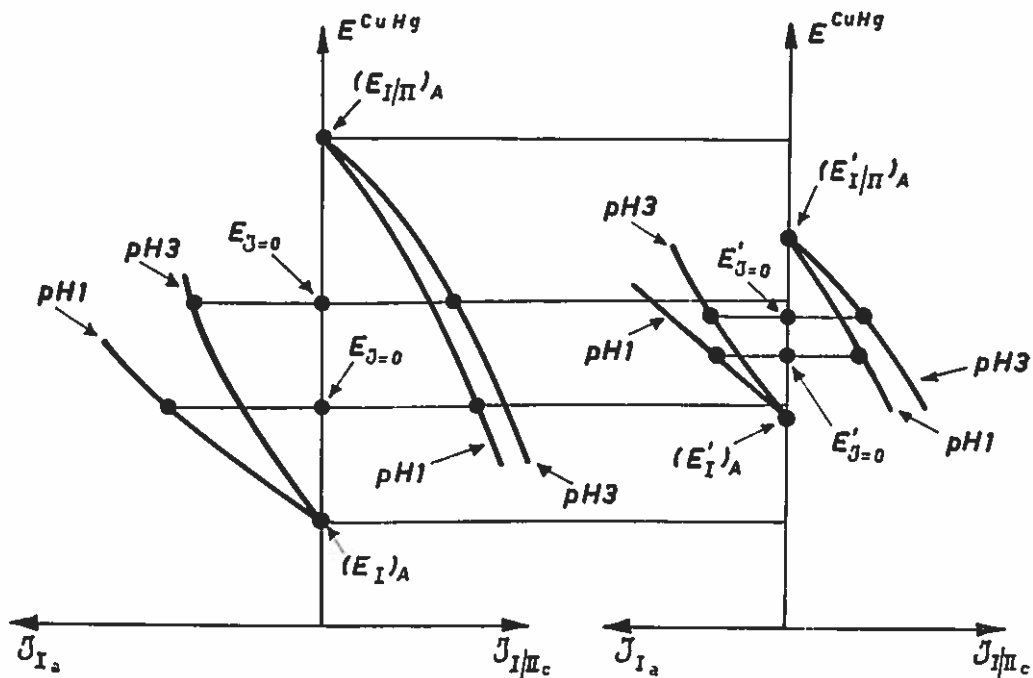


Fig. 41 Influenza degli incrementi di $[Cu^{2+}]_A$ su $E_{J=0}^{CuHg}$, in relazione al pH.

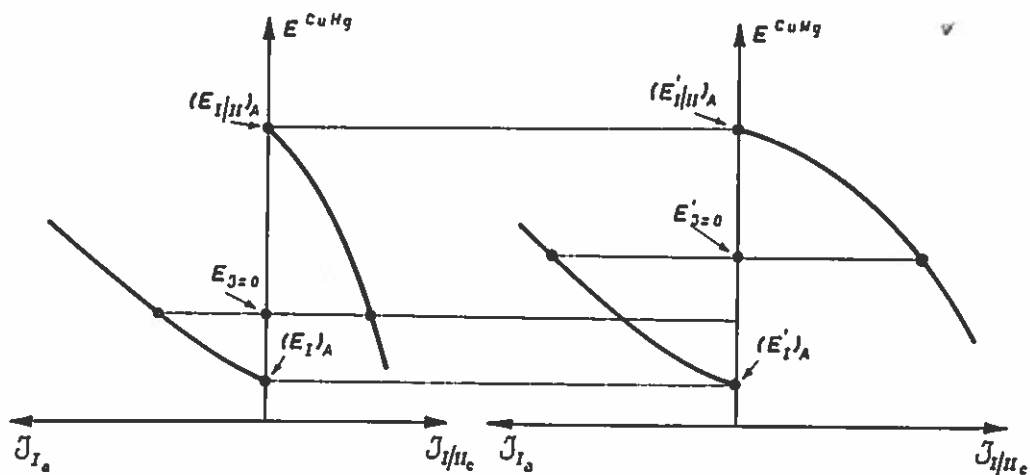


Fig. 42 Nobilitazione: $E_{J=0}^{CuHg} \rightarrow E'_{J=0}^{CuHg}$ per attivazione della $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$, (I/II_c) in seguito ad incremento di T.

patibili con più elevati valori di $[Cu^+]$ alla superficie elettrodica; è resa più agevole anche l'eliminazione degli ioni stessi, di cui risulta quindi molto favorita la formazione, cioè la velocità di attacco.

Per quanto concerne la tensione mista, nell'ipotesi che sia specialmente accelerata la I/II_c , cioè che la inerente caratteristica assuma pendenza minore (senza che risulti apprezzabilmente influenzata la posizione (assoluta e quindi relativa) delle $(E_{I,II})_A$ ed $(E_{I,II})_B$); possiamo prevedere un effetto di nobilitazione (fig. 42).

5. Nell'intervallo tra 1 e 3, il pH non appare influenzare apprezzabilmente la condizione di equilibrio tra $Cu(II)$ e $Cu(I)$.

Questo sta ad indicare anche l'assenza pratica di influenza sui valori di y_{Cu^+} ed $y_{Cu^{2+}}$.

Pertanto, la notevole influenza del pH, riconosciuta in numerosi aspetti del comportamento chimico ed elettrochimico dei nostri sistemi, appare essenzialmente di tipo « cinetico ».

Tale influenza cinetica del pH si esercita in sensi opposti:

α) sulla I/II (attivata dagli aumenti di pH in entrambi i sensi di svolgimento);

β) sulla I_c (leggermente inibita dagli aumenti stessi).

Con questo, $E_{J=0}^{ult}$ è più nobile a pH 3 che a pH 1.

Per quanto concerne, la velocità di attacco, cioè il valore comune delle correnti inerenti ad I_c ed I/II_c , i risultati sperimentali mostrano che, per gradi di avanzamento abbastanza piccoli della reazione di attacco (cioè per variazioni abbastanza piccole del rapporto $[Cu^{2+}]/[Cu^+]$ **), l'influenza rallentatrice, che gli aumenti di pH esercitano sulla I_c , predomina sull'azione attivante esercitata sulla I/II_c , implicando un complessivo rallentamento.

Sul piano puramente orientativo, la possibile influenza dei vari fattori sulla tensione mista (in assenza di corrente imposta) è illustrata dagli schemi di cui alle figure citate.

* Variazioni del pH, al di fuori dell'intervallo stesso, possono influenzare apprezzabilmente anche y_{Cu^+} : ai più pH più bassi, tramite $[\sigma^-]$; mentre, ai pH più elevati, è anche a priori da considerare la partecipazione di ioni OH^- all'atmosfera di coordinazione di Cu^+ e Cu^{2+} , con influenza sugli y .

** Il che vale per tempi di reazione assai maggiori a 25°C che non a 50°C.

6. Un esame particolare richiede l'influenza dell'agitazione su $E_{J=0}^{ult}$, in condizioni di sottosaturazione della soluzione rispetto a Cu^{2+} ***.

Poichè, nelle condizioni stesse, il procedere della reazione di corrosione tende ad avvicinare la configurazione chimica alla superficie elettrodica a quella di equilibrio; nella regione stessa, tale configurazione si troverà in anticipo, lungo il cammino che porta all'equilibrio, rispetto alla configurazione nella massa di soluzione. L'influenza dell'agitazione, che è certo nel senso di uniformare le configurazioni, dipenderà quindi dalle conseguenze, termodinamiche e cinetiche, dell'allontanamento della configurazione della regione elettrodica da quella di equilibrio.

E', peraltro, da tener presente che, benchè tale configurazione riguardi sostanzialmente le speci: Cu^{2+} , Cu^+ e σ^- ; anche la concentrazione locale degli ioni H^+ è influente cineticamente sulle I/II_c ed I_c .

Nelle condizioni discoste dall'equilibrio, alla superficie elettrodica, si ha: consumo di Cu^{2+} , produzione di Cu^+ ed impegno di σ^- in legami con i neo-formati ioni stessi.

L'agitazione porta, quindi: ad accrescere, alla superficie elettrodica, $[Cu^{2+}]$ (con nobilitazione di $(E_{I,II})_A$); ad accrescere $[\sigma^-]$ ed a deprimere $[Cu^+]$, (con nobilitazione di $(E_{I,II})_A$ e snobilitazione di $(E_{I,II})_B$).

Poichè, peraltro, gli effetti dell'agitazione si attenuano al decrescere di $[Cu^{2+}]_0$; essi si possono imputare al ripristino, per agitazione, di valori di $[Cu^{2+}]$ alla superficie elettrodica; oltrechè all'influenza: sui valori di $[Cu^+]$ e $[\sigma^-]$ e sulla pendenza delle caratteristiche inerenti ai processi: I_c ed I/II_c .

Lo spostamento relativo delle tensioni $(E_{I,II})_A$ (snobilitata) ed $(E_{I,II})_B$ (nobilitata) corrisponde, in condizioni di quasi stazio-

*** E' da sottolineare che l'agitazione non influenza: nè $E_{J=0}^{ult}$ (in qualunque condizione), nè E_{eq}^{ult} .

Pertanto, la sua influenza, al di fuori dell'equilibrio, dipenderà dagli scarti tra la configurazione chimica attuale alla superficie elettrodica e quelle: di equilibrio, da un lato, e vigente nella massa di soluzione, dall'altro.

Poichè gli aumenti di T accelerano tutti i processi, compresi quelli di scambio di materia; essi tendono a deprimere l'influenza dell'agitazione.

narietà, ad un aumento della velocità del processo di attacco, con snobbilizzazione della tensione mista.

Anche in ambiente acido, nel quale la velocità di produzione di Cu^+ è maggiore, è prevedibile che l'agitazione implichi: nobilitazione di $(E_{1,1})_A$, con appiattimento della caratteristica inerente ad I/II₂, snobbilizzazione di $(E_1)_A$ ed aumento della velocità di attacco.

L'iniziale nobilitazione della tensione mette però in evidenza che l'effettivo gioco delle influenze è, almeno per quanto riguarda l'agitazione ed il pH, più complesso di quanto non suggeriscano gli schemi, da noi adottati al solo scopo di meglio visualizzare.

*b) Comportamento dei sistemi elettrolici $\text{Cu}_{(1)}/\text{Cu}_{(2)}$, $\text{Cu}\sigma$, con corrente imposta **

Mentre le esperienze di determinazione di rendimento di corrente ai due elettrodi, ci forniscono il risultato del bilancio di materia, dalle misure di sovratensione ricaviamo le esigenze di lavoro motore, inerenti alle diverse condizioni di evoluzione della configurazione chimica del sistema elettrolico.

Il nostro metodo principale di indagine è consistito essenzialmente nell'adozione, quale variabile indipendente, della d.d.c., per sistemi elettrolici, presi in condizioni fisiche ben determinate, e di configurazione chimica iniziale pure assegnata.

La variazione dei « parametri di definizione » dei sistemi (cioè di: T, $[\text{Cu}^{2+}]_0$, pH ...) ha permesso quindi di tracciare, per le diverse condizioni di lavoro, famiglie di curve di: η_1 , η_2 , E, quali funzioni dei valori di d.d.c.

La situazione è praticamente complicata: non solo dallo svolgimento concorrenziale di vari processi, implicanti evoluzione della configurazione chimica anche in assenza di corrente imposta; ma, inoltre, dalla rilevante influenza dei processi di scambio di materia tra le regioni elettro-

* Mentre, nell'esposizione dei risultati sperimentali, abbiamo premesso quelli inerenti ai rendimenti di corrente, i quali forniscono le necessarie basi stechiometriche per lo studio dei processi elettrolici; in sede di discussione dei risultati, ci è sembrato preferibile premettere la discussione dei risultati cinetici, per l'ovvia dipendenza dei rendimenti dalla cinetica delle varie possibili reazioni elettroliche.

diche di soluzione e la massa della soluzione stessa **.

Seguiremo ancora un punto di vista strettamente operativo prescindendo, quindi, da ogni ipotesi di effettivo meccanismo.

Baseremo, pertanto, le nostre considerazioni ancora sulle reazioni I e I/II, il cui simultaneo svolgimento, su ciascuna superficie elettrolica, si potrà ritenere corrispondente al coincidere delle « tensioni di lavoro » dei processi concorrenti. Sempre supponendo di partire da una configurazione chimica: caratterizzata dai valori: $[\text{Cu}^{2+}]_0$; $[\text{Cu}^+]_0 = 0$; supponiamo (per comodità formale) anzitutto, raggiunta, alla superficie elettrolica, una configurazione attuale A modificata e supponiamo messo in conto, tramite i valori di sovratensione, anche l'effetto termodinamico, sulle tensioni, delle modificazioni effettive in ogni condizione attuale.

Da un punto di vista essenzialmente formale, la situazione può ancora essere schematizzata in modo analogo a quello adottato per lo studio delle tensioni in assenza di corrente imposta; ma con le differenze sostanziali:

1. che, per i processi parziali, dobbiamo ora considerare lo svolgimento in entrambi i sensi di reazione;
2. che le sovratensioni sono ora funzioni delle correnti individuali, non più coincidenti tra loro.

Le sovratensioni di scambio e di tipo cristallografico (nucleazione, accrescimento, demolizione) si possono ritenere funzioni:

1. delle intensità di corrente inerenti ai processi elettrolici concorrenti;
2. della configurazione chimica attuale alla superficie elettrolica.

La velocità dei processi di scambio di materia dipende, oltretutto dai fattori stessi, anche dalla configurazione del resto della soluzione.

** Gli aspetti cinetici dei processi elettrolici del rame, in bagni solfammici, hanno formato oggetto di studi preliminari di altri AA. L'entità, in precedenza insospettata, della partecipazione degli ioni rameosi ai processi medesimi, ci obbliga ad un completo riesame della situazione.

I nostri risultati sono peraltro concordi con quelli di Poli et al. (10), per quanto concerne l'ordine di influenza cinetica degli anioni, confermato anche da Boekris, Enyo (11) e con la conclusione di questi ultimi AA. circa la maggiore entità delle sovratensioni inerenti al processo I/II.

Le modificazioni di configurazione, alle quali possono corrispondere effetti: sia di polarizzazione di concentrazione, sia cinetici, possono riguardare simultaneamente tutte le speci: H^+ , σ^- , Cu^+ , Cu^{2+} .

Il quadro delle influenze, dovute ai vari fattori, si può attualmente riassumere come segue.

In base alle considerazioni termodinamiche svolte, elevati valori di $[Cu^{2+}]$, e $[\sigma^-]$ favoriscono la formazione di Cu^+ ; mentre l'accumulo di ioni Cu^+ tende a favorire la formazione di Cu e Cu^{2+} .

Con riferimento alle condizioni attuali di composizione della soluzione, nell'immediata prossimità dell'elettrodo, e quali sono determinate anche dai processi diffusivi e di « mass transfer »; dal lato catodico, appare termodinamicamente favorita la riduzione di Cu^{2+} a Cu^+ , anziché a $Cu_{(c)}$, fintanto che il valore attuale di $[Cu^+]$ si mantiene inferiore a quello corrispondente all'equilibrio: $Cu_{(c)}/Cu^+/Cu^{2+}$.

Così, dal lato catodico, finché $[Cu^+]$ si mantiene fortemente inferiore al valore di equilibrio; il processo preponderante è I/II; mentre può svolgersi anche I_a .

Aumentando la d.d.c.; la velocità di produzione di Cu^+ , per processo elettrodico, sovrachiandone quella di eliminazione dallo strato limite elettrodico, tramite i processi di trasporto e diffusivi; conduce ad un accumulo di Cu^+ all'elettrodo, determinando: una progressiva snobbilizzazione del processo di riduzione da Cu^{2+} a Cu^+ ed una nobilitazione di I, fino all'intervento dei processi di riduzione a Cu (svolgendosi anche I in senso catodico).

I nostri risultati mettono in rilievo che gli aumenti di: $[Cu^{2+}]$, $[\sigma^-]$, T, influiscono nel senso di deprimere le sovratensioni (risultanti da quelle di scambio, di tipo cristallografico e concentrazione): sia anodica, sia catodica, su $Cu_{(c)}$.

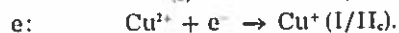
Si osservi che, data la legge di dipendenza logaritmica della tensione d'elettrodo, rispetto all'attività di Cu^+ , nel campo di piccoli valori dell'attività stessa; le variazioni delle tensioni di elettrodo, conseguenti a variazioni anche minime di attività, sono molto forti.

Queste considerazioni contribuiscono anche a chiarire come: relativamente modeste variazioni di attitudine complessante, quali possono essere implicate dal passaggio ad es. da SO_4^{2-} a σ^- , od anche da variazioni di $[\sigma^-]$, ad esempio tramite aggiunte di solfammati vari, oppure in relazione ai

fenomeni di trasporto di corrente e di « mass transfer », spostino, in misura molto marcata, le tensioni di elettrodo, relative ai processi implicanti Cu^+ , a parità di $[Cu^+]$, e determinino quindi una ben diversa ripartizione fra i vari processi possibili nelle diverse condizioni.

Se anche è, pertanto, praticamente impossibile pervenire ad un inquadramento quantitativo della complessa fenomenologia; appare tuttavia possibile giustificare i risultati principali e gli aspetti più salienti, in base ad un sistema di ipotesi, che si possono precisare come segue.

1. Una fase $Cu_{(c)}$, in presenza di soluzioni solfammiche, rispetto alle quali non si trovi ancora verificato l'equilibrio eterogeneo, è soggetta, in assenza di corrente imposta, alla reazione di attacco, che possiamo descrivere come risultante dei processi elettrochimici parziali:



2. Le tensioni di lavoro, inerenti al processo: $Cu_{(c)} \xrightarrow{I_a} Cu^+ + e^-$ si possono ritenere essenzialmente condizionate « termodinamicamente » dal valore di $[Cu^+]$ alla superficie elettrodica.

Per quanto concerne gli effetti di sovratensione, in bagni di $Mg\sigma_2$, allorché la reazione è in prevalenza $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$, alle basse d.d.c., agli aumenti di pH corrispondono aumenti di sovratensione* che tendono poi a svanire (o forse a tradursi in lievi diminuzioni) al crescere della d.d.c.

Questa influenza può ritenersi presente anche per soluzioni di altro tipo.

3. Per quanto concerne la reazione elettrodica inversa I_a , che non è possibile « isolare », possiamo ritenere vevoli considerazioni analoghe circa l'influenza « termodinamica » di $[Cu^+]$ e prevedere un più marcato intervento di effetti di sovratensione di nucleazione.

4. Le misure su elettrodi estranei, in condizioni non implicanti: nè separazione di $Cu_{(c)}$ dal lato catodico, nè alterazioni di pH, o modificazioni della superficie elettrodica, e pertanto unicamente inerenti alle reazioni:

* Per giustificare l'influenza cinetica del pH sulla $Cu \rightarrow Cu^+ + e^-$, anche in relazione al fatto che essa è nettamente meno marcata a $50^\circ C$, si può ipotizzare un'azione inibitrice da parte degli ioni OH^- .

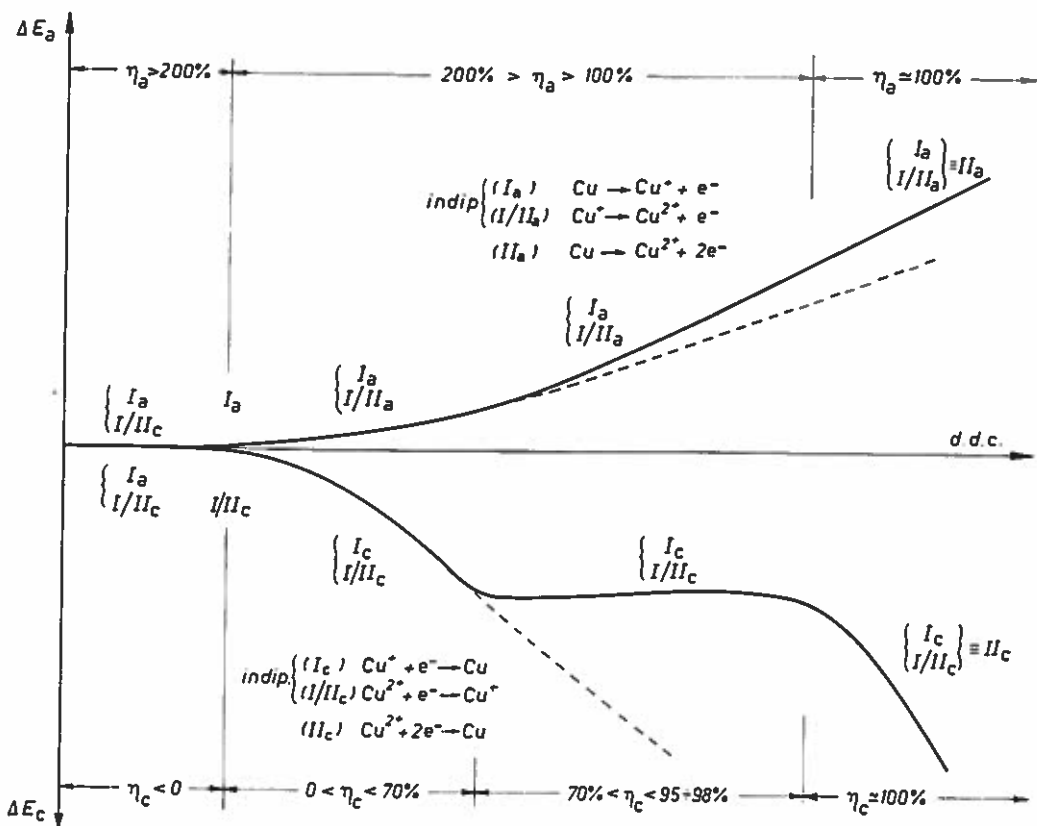
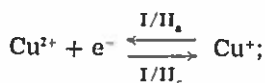


Fig. 43 Schema riassuntivo dell'andamento delle « caratteristiche » anodiche e catodiche di sistemi: $Cu/Cu\sigma_1, Cu\sigma_2$, con l'indicazione del senso di svolgimento e dell'entità relativa dei processi elettrochimici assunti come indipendenti, al variare della d.d.c.



mettono in evidenza sovratensioni: ancora relativamente modeste, ma superiori a quelle delle reazioni I_a ed I_c ed, inoltre, fortemente influenzate dal pH, i cui aumenti deprimono fortemente (in valore assoluto) le sovratensioni stesse, per entrambi i sensi di reazione.

Benchè questi risultati non siano direttamente trasferibili al caso, in cui il materiale elettrodico è $Cu_{(s)}$ (per una possibile influenza del materiale elettrodico); risulta in armonia anche con l'insieme dei risultati sopraelencati, e nel seguito discussi, ammettere che gli aumenti di pH favoriscano la: $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$.

5. Gli aumenti di d.d.c. implicano:

a) depressione dell'importanza relativa

dei fenomeni locali di corrosione (o dissimulazione);

β) esaltazione dell'influenza relativa delle modificazioni chimiche della regione elettrodica, imputabili alla corrente im-

* Per giustificare tale netta influenza la quale, nell'intervallo di pH da 1 a 3 ora considerato, non può che ritenersi cinetica (p. 123); si può, a priori, considerare: un'azione inibitrice dell'idrogeno, od una attivatrice degli ioni OH^- . Dato che la prima dovrebbe risultare analoga con materiali elettrodici a così diverso comportamento rispetto all'idrogeno, come Cu (che può dare idruro) e Pt ; essa sembra poco ammissibile. Si può pertanto ipotizzare che la presenza, nell'atmosfera di coordinazione dei cationi, di ioni OH^- : deformabili ed atti ad interagire anche con fasi metalliche, possa consentire un più agevole trasferimento elettronico tra elettrodo ed i cationi stessi, assolvendo cioè gli ioni OH^- la funzione di « ponte elettronico » tra catione e fase metallica.

sta, rispetto ai processi di trasferimento, e quindi esaltazione delle «sovratensioni di concentrazione»;

γ) esaltazione delle sovratensioni di scambio.

Consideriamo ora, sulla base delle ipotesi testè introdotte, l'andamento delle «caratteristiche» anodiche e catodiche, nelle varie condizioni da noi sperimentate (v. fig. 43).

Passando: dalla condizione di assenza di corrente imposta, a quella di circolazione di una corrente di senso anodico; viene: dapprima, accelerata I_a e rallentata I/II_c ; per cui, al crescere della d.d.c., in un primo intervallo, η_c si mantiene molto elevato ed il sistema elettrodico è poco polarizzabile*.

Per ulteriore aumento della d.d.c., si perviene: dapprima alla soppressione di I/II_c , e successivamente, al suo rovesciamento.

A partire da questa condizione, troviamo affiancate le due reazioni anodiche: I_a ed I/II_c , l'insieme delle quali viene ad equivalere alla: $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$ (alla quale corrisponde valore unitario di η_c , quando esse assumano pari velocità).

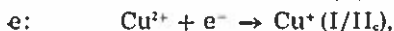
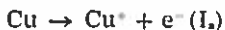
E' da rilevare che, entrando nel campo di condizioni ($I_a + I/II_c$), viene meno la condizione di quasi-stazionarietà della configurazione chimica della regione elettrodica, in quanto tende a prodursi accumulo di Cu^{2+} e variazioni di $[Cu^{2+}]$, in relazione al rapporto di velocità dei processi concorrenti e di quelli di scambio di materia.

Con questo, in condizione di alimentazione amperostatica, assistiamo ad una nobilitazione nel tempo della tensione elettrodica (per aumentato rapporto $a_{Cu^{2+}}/a_{Cu^+}$), fino a valori quasi-stazionari (per intervento degli scambi di materia): di nobiltà crescente con d.d.c.

All'apertura del circuito, la modificazione di configurazione chimica della regione elettrodica implica valori nobilitati di tensione elettrodica, con tempi di permanenza decisi, oltrechè dall'efficacia della azione livellatrice degli scambi di materia, dall'intervento ancora della I/II_c .

Consideriamo ora i fenomeni dal lato catodico, il cui tipico andamento è stato descritto.

Lungo il primo ramo (a piccola sovratensione ed $\eta_c < 0$), possiamo ritenere coesistenti i processi:



essendo l'importanza, assoluta e relativa, del primo via via decrescente al crescere della d.d.c.

Osserviamo che: bassi valori di $[Cu^{2+}]$, (che snobbiano $E_{r(II)}$), di T e pH (ai quali corrisponde più elevata sovratensione per I/II_c) tendono a deprimere l'intervento di I/II_c , fino ad eventuale sparizione del primo ramo di caratteristica.

L'inizio del secondo ramo (in corrispondenza al quale: $\eta_c = 0$) si può ritenere corrispondente ad una condizione, in cui la I/II_c assicura interamente la circolazione di corrente, con successivo intervento del

processo $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ e conseguente incremento di η_c (fino a valori massimi di 70%).

In questo intervallo, il sistema elettrodico è caratterizzato da una relativamente elevata polarizzabilità, corrispondente alle diminuzioni di $(a_{Cu^{2+}}/a_{Cu^+})$. Questo rapporto tende ad assumere, in corrispondenza a valori via via crescenti della d.d.c., valori via via decrescenti, rapidamente raggiunti per alimentazione amperostatica, e condizionati anche dalla velocità dei processi di scambio di materia tra la regione elettrodica e la massa dell'elettrolita.

L'ampiezza di questo ramo decresce al decrescere dei fattori attivanti di I/II_c (cioè: T, pH, $[Cu^{2+}]_0$), vale a dire quando si può ritenere che gli incrementi di corrente debbano implicare un più rilevante concorso della I_a .

Al crescere del concorso stesso, corrisponderanno: aumenti di η_c ; ed un intervento limitatore, alla superficie elettrodica, sia degli incrementi di $[Cu^+]$, sia della diminuzione di $[Cu^{2+}]$.

In condizioni amperostatiche, assistiamo, quindi, ad un iniziale nobilitarsi della tensione elettrodica (il quale si può ritenere essenzialmente dovuto a consumo di Cu^+ alla superficie elettrodica), fino ad una condizione di pratica stazionarietà della configurazione chimica della regione elettrodica, nella quale condizione, la polarizzabilità del sistema risulta assai modesta, per cui le tensioni stazionarie sono scarse.

* All'aumento di $[Cu^{2+}]$, conseguente all'accelerazione di I_a , fa bilanciare il rallentamento di I/II_c che favorisce (anche tramite le rallentate variazioni di $[Cu^{2+}]$) una relativa stazionarietà della configurazione chimica della soluzione nella regione elettrodica.

samente influenzate dalla d.d.c. *, mentre esse sono snobbiate dalle diminuzioni di pH.

Il regime di funzionamento catodico, con $\eta_c = 1$, corrisponde allo svolgersi, con pari velocità, dei processi I/II_c ed I_c e si stabilisce, quindi, a d.d.c. crescenti con il valore dei fattori ad influenza attivatrice per la I/II_c.

Come si è visto, questa condizione, ai più elevati valori dei fattori stessi, non è ancora raggiunta a 1000 A/m².

Il quarto ramo, che parte appunto dall'inizio della condizione stessa, è caratterizzato da processi elettrodi, sintetizzabili con l'equazione di reazione: $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$, e con polarizzabilità (di nucleazione e di concentrazione per impoverimento locale in Cu^{2+}): piuttosto elevata e crescente al decrescere di $[\text{Cu}^{2+}]_0$ e T.

c) Tensioni elettrodeiche dopo l'interruzione di correnti imposte in sistemi $\text{Cu}_{(c)}/\text{Cu}_s, \text{Cu}_s$

Per elettrodi, alla superficie dei quali la condizione di equilibrio non sia raggiunta, in quanto il rapporto $(a_{\text{Cu}^{2+}}/(a_{\text{Cu}^+})^2)$ abbia valori in eccesso; pur non potendo la tensione di elettrodo corrispondere al valore di equilibrio; possono instaurarsi, in assenza di corrente, condizioni di « deriva »: più o meno lenta, a seconda della velocità dei processi di corrosione e di « mass transfer », i quali condizionano, per ogni configurazione di partenza assegnata, i valori di $[\text{Cu}^{2+}]$ e $[\text{Cu}^+]$ e dei coefficienti di attività alla superficie elettrodeica.

Alle variazioni dei valori stessi, in seguito a circolazione di corrente, corrispondono, a circuito interrotto, variazioni delle tensioni di elettrodo.

Le variazioni di configurazione chimica all'elettrodo, per effetto dei processi elettrodi e di quelli di « mass transfer », in seguito a circolazione di corrente, non sono, se non molto grossolanamente, riproducibili mediante aggiunte alla soluzione di componenti, in assenza di corrente. Tuttavia, le suddette variazioni della tensione statica, dopo funzionamento dell'elettrodo sotto corrente, quando siano correlate ai risultati relativi alle misure di tensione, per sistemi elettrodi per i quali si faccia variare $[\text{Cu}^+]$; si confermano, in gran parte, legate alle variazioni di $[\text{Cu}^+]$, che sono determinate, alla superficie elettrodeica, dalla circolazione di corrente.

Del resto, le condizioni, in cui si sono riscontrati, all'interruzione di corrente imposta, più rilevanti spostamenti della tensione dell'elettrodo, dal valore prima della circolazione, sono proprio quelle, in cui le misure di rendimento di corrente hanno mostrato più rilevanti: produzione, o invece consumo, di Cu^+ , a partire dalle condizioni iniziali. In generale, al funzionamento catodico corrisponde una diminuzione del rapporto $a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}$, con conseguente snobbiazione. Quando la circolazione di corrente catodica, ad elevata d.d.c., abbia determinato un impoverimento in Cu^+ per riduzione a Cu; può verificarsi anche una iniziale snobbiazione, successivamente eliminata per svolgimento della reazione d'attacco.

Al funzionamento anodico corrisponde, in tutto il campo di condizioni studiato, incremento del rapporto $a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}$; cioè snobbiazione, pure successivamente eliminata per effetto della reazione d'attacco.

d) Comportamento dei sistemi elettrodi tipo $\text{Pt}/\text{Cu}_s, \text{Cu}_s$, con corrente imposta

Nella discussione dei fenomeni di sovratensione su catodo estraneo (M), è opportuno distinguere due aspetti:

1. l'andamento delle caratteristiche prima dell'inizio della separazione di rame metallico, (cioè quando il processo elettrodeico è I/II_c);

2. le condizioni (d.d.c. e tensione critica: $E_{\text{tr}}^{\text{MIS}}$) in corrispondenza alle quali tale separazione si verifica.

1a). Al variare della natura del materiale catodico, le sovratensioni crescono, in valore assoluto, secondo l'ordine $\text{Pt} < \text{Au} < \ll \text{acciaio inossidabile} < \text{Ti}$.

Nei suoi aspetti più vistosi, questa influenza del materiale catodico appare chiaramente correlata con lo stato superficiale, ed, in particolare, per quanto concerne i materiali a più elevata sovratensione, con la presenza di strati ricoprenti.

Appare, tuttavia, significativo anche il fatto che le sovratensioni su Au sono più elevate che su Pt, specie a pH 3, a 25°C (mentre, in campo acido, la differenza, già modesta a 25°C, è addirittura evanescente a 50°C).

* D'altra parte, la tensione di elettrodo, a questo punto, deve essere sufficientemente poco nobile per far superare le barriere di nucleazione nella deposizione di rame metallico.

L'azione specifica degli aumenti di pH, nel senso di ridurre le sovratensioni del processo I/II, appare cioè assai più efficiente su catodi di Pt (per i quali la depressione di sovratensione, nel passaggio da: $11\sigma = 1 \text{ M}$ a pH 3, a 25°C, supera quella che corrisponde al passaggio, da 25 a 50°C) che su Au.

Questo sembra suffragare l'ipotesi di un'influenza specifica degli ioni OH⁻ quali intermediari degli scambi di elettroni tra fasi metallica ed ione.

β) Al variare dell'anione, su catodi di Pt*, le tensioni $E_{\text{I/II}}^{\text{MH}}$ vanno crescendo (in valore algebrico) nell'ordine: $\text{SO}_4^{2-} < \text{ClO}_4^- < \sigma^{**}$.

L'esame del comportamento chimico di queste soluzioni appare suffragare l'ipotesi che: in bagni solforici, sia prevalente l'azione complessante su Cu²⁺; in bagni solfammici, viceversa, quella su Cu⁺; mentre l'azione stessa sia trascurabile, per entrambe le speci, in bagni perclorici.

La natura del processo elettrodico è, in questo caso, indubbia: e cioè I/II; mentre l'esame dei risultati sperimentali, inerenti a catodi di Au e Pt, mette in rilievo la netta preponderanza, ai fini della sovratensione apparente, del contributo di concentrazione.

Poichè il processo elettrodico tende a incrementare il rapporto $[\text{Cu}^+]/[\text{Cu}^{2+}]$; l'influenza complessante dell'anione si manifesta (sempre a sufficiente distanza dalla separazione di Cu) nel senso di implicare: accentuate sovratensioni in bagno solforico, medie in perclorico e un poco più ridotte in solfammico.

γ) al diminuire del pH (se si eccettua il campo dei più bassi valori di $[\text{Cu}^{2+}]_0$ e T***), le sovratensioni tendono ad aumentare, come si può ritenere verificato anche nel caso dei catodi di Cu_(c).

2. Anche per le condizioni di inizio della separazione di Cu_(c), possono intervenire proprietà caratteristiche della natura: sia del materiale elettrodico, sia della soluzione.

α) La nucleazione di Cu_(c) si presenta più agevole su Au che su Pt****, per cui la tensione critica di separazione di Cu, alle T superiori, alle quali si manifesta una certa differenza di comportamento tra i due materiali, risulta più nobile per Au.

β) I valori di $E_{\text{cr}}^{\text{MH}}$ (nobilitati dalle diminuzioni di pH) decrescono nell'ordine: $\text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \sigma$; mentre le d.d.c.e. di

comparsa dei primi nuclei di Cu_(c) decrescono nell'ordine: $\sigma^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$.

Per l'interpretazione di questi risultati, possiamo rilevare quanto segue.

La comparsa dei primi nuclei di Cu_(c) corrisponde al sovrapporsi della $\text{I}_c: \text{Cu}^+ + e^- \rightarrow \text{Cu}_{(c)}$ alla I/II.

Consideriamo:

1. i valori di $(E_1)_A$, che sarebbero assunti da elettrodi di Cu_(c), a contatto con la soluzione catodica attuale;

2. valori di $[\text{Cu}^+]_A$: molto piccoli, ma dello stesso ordine per i vari bagni;

3. valori di $[\text{Cu}^{2+}]_A$: pure praticamente coincidenti per i vari bagni*****.

Le differenze tra le condizioni di comparsa dei primi germi di Cu_(c), nei diversi bagni, dipenderanno, allora:

α) dalla posizione relativa di $(E_1)_A$ ed $(E_{\text{I/II}})_A$;

β) dalla pendenza della caratteristica inerente ad I/II;

γ) dalla sovratensione di nucleazione.

In base alle esperienze su catodi di Cu_(c), potremo ritenere, in via orientativa: coincidenti i contributi alle sovratensioni catodiche del processo di nucleazione per i bagni solforico e solfammico ed un po' inferiori quelli inerenti al bagno perclorico.

Su queste basi, i risultati, inerenti alle condizioni di formazione dei germi di Cu_(c), sono suscettibili della seguente interpretazione di massima (fig. 44).

In bagno solforico possiamo ritenere:

α) relativamente poco nobile $(E_{\text{I/II}})_A$;

β) relativamente nobile $(E_1)_A$;

* In assenza di corrente applicata e di Cu⁺, le $E_{\text{I/II}}^{\text{MH}}$ hanno carattere erratico; ma, comunque, a parità di altre condizioni, hanno lo stesso ordine di grandezza nei bagni di diverso anione.

** Le sovratensioni catodiche su elettrodi di Cu_(c), sui quali ad I/II, si affianca I_c, oppure I_c, crescono nell'ordine:

$$\text{ClO}_4^- < \text{SO}_4^{2-}, \sigma^- < \text{Cl}^- \quad (10, 11)$$

*** Nel quale l'influenza del pH sulle sovratensioni è trascurabile nel caso dei catodi di Pt, come già riscontrato per catodi di Cu_(c).

**** In armonia con quanto prevedibile in base all'analogia di proprietà di struttura e tipo di legami reticolari ed al prevedibile « stato di superficie ».

***** Ci poniamo, con questo, in condizioni analoghe a quelle delle nostre esperienze.

γ) la caratteristica I/II_c rapidamente decrescente.

Pertanto, al crescere della d.d.c. di senso catodico, dopo una rapida snobbilitazione della tensione elettrodica, la condizione critica per la separazione dei primi germi di $Cu_{(c)}$ (la quale si può far corrispondere ad un valore E_{cr}^{Pthg} un po' meno nobile di $(E_i)_A$) è raggiunta a d.d.c.c. assai modeste e per un valore E_{cr}^{Pthg} non eccessivamente basso.

Nel caso del bagno solfammico in cui, viceversa, può ritenersi che si abbia, rispetto al caso precedente:

α) $(E_{i,n})_A$ più nobile;

β) $(E_i)_A$ meno nobile;

γ) le caratteristiche * meno ripide; mentre la tensione di lavoro si mantiene più nobile, per un certo intervallo di d.d.c.; le condizioni critiche per la deposizione $Cu_{(c)}$ corrispondono: ad un valore di d.d.c.c. nettamente superiore e ad uno di E_{cr}^{Pthg} meno nobile.

Il caso dei bagni perclorici si può, infine, ritenere corrispondente:

α) a valori di $(E_{i,n})_A$ intermedi tra i due precedenti,

β) di $(E_i)_A$: analoghi a quelli in bagno solforico,

γ) a caratteristica meno ripida, almeno per I/II_c , che nel bagno stesso.

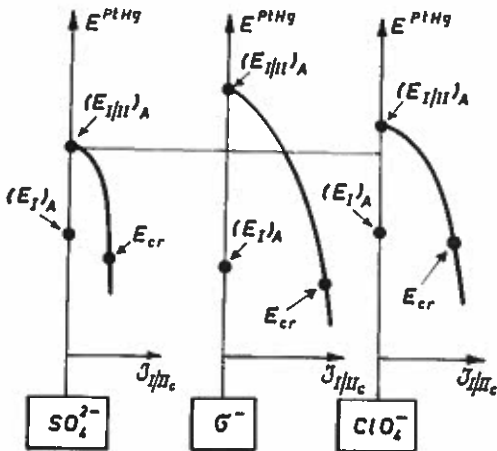


Fig. 44 Schema rappresentativo dell'andamento delle caratteristiche relative al processo $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^*$ su elettrodi di Pt in bagni di vari anioni, fino alla separazione di $Cu_{(c)}$.

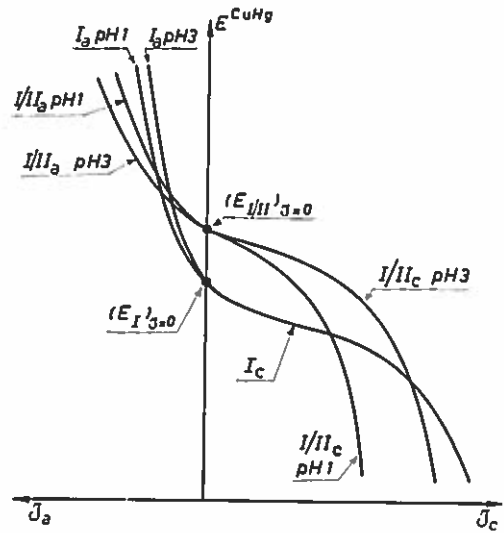


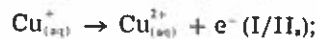
Fig. 45 Schema rappresentante un ipotetico andamento delle curve caratteristiche inerenti ai due processi concorrenti (indipendenti) in funzione della d.d.c., per lo studio della ripartizione di corrente tra i due processi stessi.

Pertanto, la tensione di lavoro si mantiene relativamente nobile, nell'intervallo che precede la separazione dei primi nuclei di $Cu_{(c)}$, la quale viene raggiunta a d.d.c.c. intermedia tra quelle inerenti agli altri due bagni ed a E_{cr}^{Pthg} più nobili di quelle che corrispondono ai bagni stessi, in quanto, in ambiente perclorico, risulta inferiore (in valore assoluto) anche la sovratensione inerente ai processi di nucleazione ed accrescimento di $Cu_{(c)}$.

e) Ripartizione di corrente fra i processi concorrenti nei sistemi $Cu_{(c)}/Cu_{(s)}$, $Cu_{(s)}$

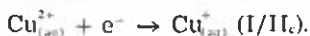
In base alla definizione di η ed alle reazioni da noi assunte come indipendenti, ai fini della descrizione delle modificazioni chimiche conseguenti ai processi elettrodici; i valori teorici (100%) corrispondono allo svolgimento: simultaneo e con pari velocità:

1. all'anodo, delle



* Che ricordiamo sono comprensive anche dei contributi di « concentrazione ».

2. al catodo, delle



A partire da questa condizione, valori in eccesso sono conseguibili per il prevalere delle velocità relative: della I_a all'anodo e della I_c al catodo.

Si tratta di una prevalenza in valore algebrico, che può quindi verificarsi anche per valori negativi: della I/II_a all'anodo e della I/II_c al catodo, cioè quando si abbia sovrapposizione:

1. del processo corrosivo all'anodo;
2. del processo di dismutazione eterogenea al catodo.

Ne consegue, quindi, che tendono ad accrescere η , le circostanze, le quali favoriscono lo stato di « sottosaturazione » rispetto a Cu^+ nella zona anodica (come gli incrementi di $[\text{Cu}^{2+}]_0$, $[\sigma^-]$, T); mentre le circostanze stesse deprimono η .*

Per l'interpretazione dei risultati delle determinazioni di rendimenti di corrente, dobbiamo subito rilevare che una distinzione tra gli effetti dei processi « locali » e quelli dei processi « imposti », non è, a rigore, possibile: nè da un punto di vi-

sta puramente razionale, nè da quello operativo.

Non si ha, infatti, semplice sovrapposizione, per intervento di interferenze, formalmente espresse dalla comparsa di « effetti differenziali », nel passaggio: dalla condizione di « corrosione spontanea », in assenza di corrente imposta, a quella di sovrapposizione di corrente imposta. Tali effetti sono imputabili alle influenze: termodinamica e cinetica (rispetto al processo corrosivo):

α) delle modificazioni di configurazione della soluzione;

β) delle modificazioni di stato di superficie della fase metallica;

γ) della legge di dipendenza della sovratensione dalla d.d.c., anche a parità di configurazione delle fasi interessate ai processi elettrodoici.

E' subito da rilevare che l'importanza, almeno relativa, dei processi locali può venir depressa per adeguato aumento della d.d.c., il quale, peraltro, può implicare l'uscita dal campo di d.d.c. significativo per

* Sotto questo riguardo, anche i processi « omogenei »: di dismutazione, o di reazione con O_2 , possono influenzare indirettamente i rendimenti elettrodoici, deprimendo $[\text{Cu}^+]$.

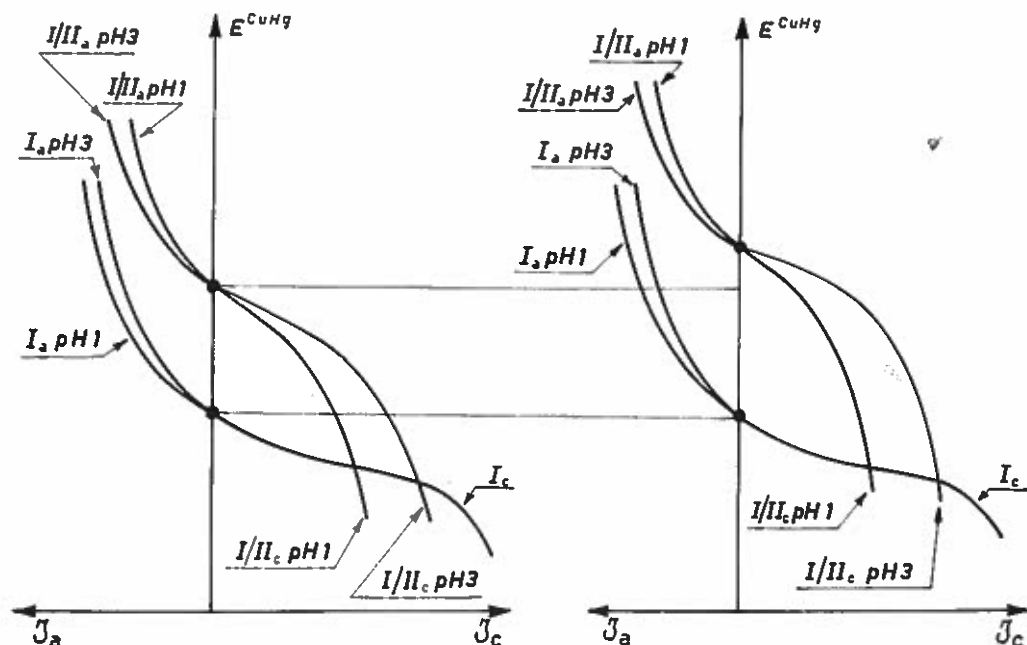


Fig. 46 Influenza degli incrementi di $[\text{Cu}^{2+}]_0$ sulla ripartizione della corrente.

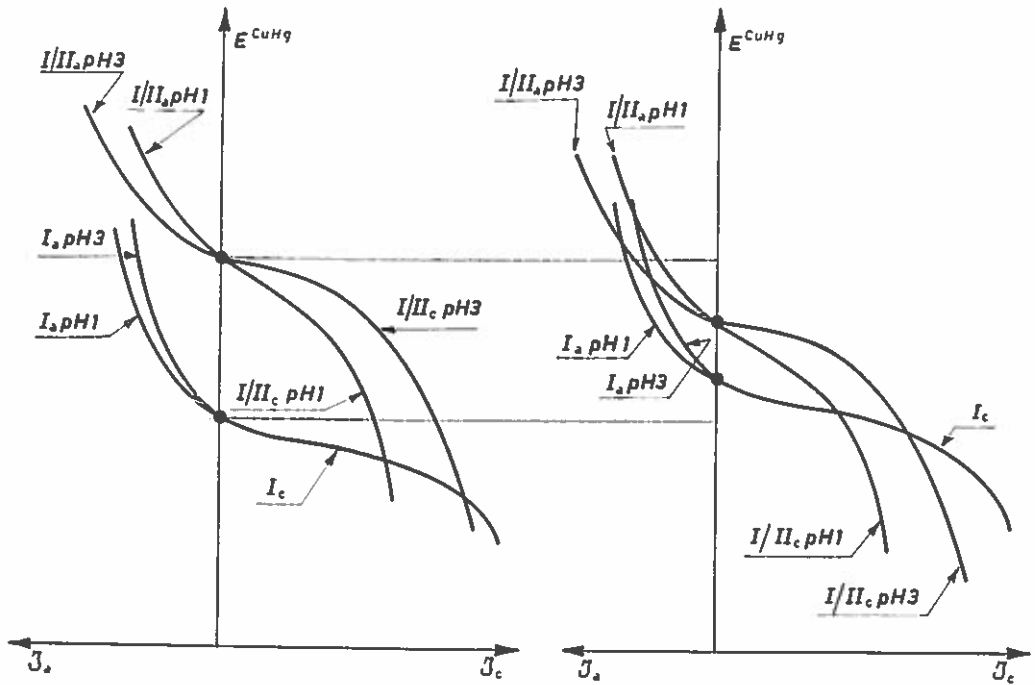


Fig. 47 Influenza degli incrementi di $[Cu^+]$ sulla ripartizione della corrente.

le pratiche applicazioni; nonchè complicazioni, quali quelle derivanti: dal riscaldamento delle soluzioni, dalla formazione di depositi spugnosi ed altre.

Tuttavia, il confronto, per i casi di assenza, od, invece, di circolazione di corrente imposta, delle leggi di variazione con il tempo della composizione dell'elettrolita (in particolare, per quanto concerne $[Cu^+]$), in condizioni paragonabili per tutto il resto*, porta a concludere che, in un vasto campo di condizioni (specialmente corrispondenti a valori: sufficientemente bassi per $[Cu^+]_0$ e T e sufficientemente elevati per la d.d.c.), gli effetti della corrosione possono essere trascurati, rispetto a quelli legati alla circolazione di corrente.

Possiamo anche utilizzare lo schema in fig. 45 in modo analogo a quello che ci ha servito a discutere l'influenza dai fattori medesimi sulle tensioni miste (p. 119)**.

1. Al crescere di $[Cu^+]_0$, si ha nobilitazione di $E_{t,II}$; per cui (fig. 46) si ha maggior velocità della reazione corrosiva:

α) dal lato anodico, tende a predominare la I_a , con aumento di η_a ;

β) dal lato catodico, tende a divenire più importante la partecipazione della I/II_c , con depressione di η_c .

2. Viceversa, può dirsi per l'effetto degli aumenti di $[Cu^+]$ (fig. 47). Questi, peraltro, non solo snobilitano $E_{t,II}$; ma, inoltre, nobilitano E_t .

3. Per quanto concerne l'influenza del pH dobbiamo distinguere i fenomeni ai due elettrodi:

α) η_a , a pH = 1, è più elevato che a pH = 3, in tutto l'intervallo di d.d.c., pur decrescendo, in entrambi i casi, rapidamente, al crescere della d.d.c., sempre peraltro, tendendo verso valori nettamente superiori al teorico, per bagni inizialmente lontani dall'equilibrio. La perdita di massa dell'anodo è, nel primo intervallo di d.d.c., largamente imposta dal processo di attacco corrosivo. Gli aumenti di pH tendono ad attivare I/II , ma rallentano I_a .

* Composizione di partenza e volume della soluzione, area esposta della fase metallica.

** Le nostre esperienze non hanno consentito di isolare un'eventuale influenza cinetica del pH sulla I_c ; per cui gli schemi alle figg. 45, 46, 47 sono stati tracciati in base all'ipotesi di assenza dell'influenza stessa.

Con questo, come si è visto, l'attacco, in assenza di corrente imposta, è più rapido a $\text{pH} = 1$. La polarizzazione anodica porta: da un lato, ad accelerare I_a ; ma, dall'altro, a rallentare I/II_a , fino a sopprimerla ed a invertirla poi in I/II_a , a partire da valori relativamente bassi della d.d.c. Questa circostanza deprime la perdita di massa anodica, in misura crescente con il grado di partecipazione della I/II_a , allo scambio anodico di carica.

Crescendo tale partecipazione con il pH , η_a , a $\text{pH} = 1$, si mantiene superiore che a $\text{pH} = 3$, in tutto il campo.

β) Per quanto concerne η_c , è necessario distinguere:

β) il campo delle basse d.d.c., nel quale $\eta_c < 0$; cioè si svolgono le: I_c ed I/II_c e nel quale η_c , a $\text{pH} 3$, è superiore che a $\text{pH} 1$, specialmente a 50°C (dove il campo stesso si estende anche verso d.d.c. maggiori).

In questo campo, le variazioni di massa dell'elettrodo sono essenzialmente condizionate dal processo corrosivo, che è esaltato dagli aumenti di T , per cui l'andamento predetto è conforme ai risultati delle prove di corrosione in assenza di corrente imposta, dai quali risulta che, a sufficiente distanza dall'equilibrio, gli aumenti di pH rallentano l'attacco.

β) il campo delle d.d.c. medie od elevate, nel quale anche η_c risulta più elevato a $\text{pH} 1$ (con valori, che, a 25°C , si approssimano al teorico già a partire da 100 A/m^2) che a $\text{pH} 3$.

In questo campo, l'influenza del pH appare essenzialmente esercitarsi sulla cinetica della I/II_c , della quale gli aumenti di pH accrescono la partecipazione agli scambi di carica elettrodi, deprimendo così l'incremento di massa catodico.

4. Per quanto concerne l'influenza della d.d.c., agli aumenti della quale tendenzialmente corrispondono incrementi di η_c e decrementi di η_a ; possiamo anzitutto, osservare, in linea generale, che gli aumenti della d.d.c. tendono sempre a deprimere l'importanza relativa dei fenomeni locali. Poichè, nelle condizioni di sottosaturazione in Cu^+ , usualmente prevalenti agli elettrodi, i fenomeni locali sono essenzialmente di tipo corrosivo; la diminuzione della loro importanza relativa implica: depressione di η_c ed aumento di η_a .

In particolare, dal lato catodico, la polarizzazione deprime I_c e favorisce I/II_c .

Per quanto concerne il fatto che l'in-

fluenza della d.d.c. (superato il primo intervallo, considerato al punto 3), nel senso di accrescere η_a , è più efficace a $\text{pH} 1$ (e specie a 25°C); è da rilevare che, in questo campo, i fattori tendenti ad accrescere la partecipazione di I/II_c deprimono η_c .

Polverino anodico

Una considerazione particolare merita il problema del cosiddetto « polverino anodico » (p.a.); cioè di quella parte, essenzialmente costituita da rame metallico, della « melma », osservabile: sia alla superficie degli anodi, sia al fondo della cella, durante un processo di elettrolisi con anodi solubili in rame*.

L'importanza pratica del problema deriva dal fatto che esso investe: non solo il rendimento di dissoluzione degli anodi** ma anche le strutture di deposizione catodica, dato che la separazione di particelle di rame metallico, alla superficie catodica, può innescarvi la formazione di escrescenze, i danni provocati dalle quali sono tecnicamente ben noti.

E' subito da rilevare che i termini del problema sono spesso risultati confusi, per la sovrapposizione di cause, che possono condurre ad effetti analoghi, e la cui differenziazione non è, in pratica, agevole.

Anche sotto questo riguardo, come vedremo, lo studio dei processi in bagni solfamici si è presentato di particolare utilità, ai fini di un possibile chiarimento.

Al fine stesso, si è anche rivelato essenziale l'impiego di superfici elettrode monocristalline-orientate***.

Rinviando, per altri dettagli, a precedenti lavori, effettuati in questo Istituto (10, 12), sul comportamento elettrode di rame monocristallino orientato, in bagni solfamici; rileviamo quanto segue.

* Come è ben noto, tra gli altri costituenti possibili della melma stessa, si devono considerare: le impurezze anodiche, costituite da metalli a più elevata nobiltà elettrochimica rispetto al rame, o che, nelle condizioni dell'elettrolisi, danno origine a composti insolubili ed anche (almeno in condizioni particolari) ad ossidulo di rame.

** Nel processi sia di raffinazione, sia galvanotecnici.

*** L'osservazione al microscopio mostra infatti che la formazione di p.a. su elettrodi policristallini ha preferibilmente luogo al contorno dei grani cristallini, e in misura diversa su alcuni grani piuttosto che su altri ed è tendenzialmente più copiosa che su elettrodi monocristallini.

La morfologia dei processi di attacco anodico di rame, per quanto concerne: la sua ripartizione alla superficie anodica; la comparsa ed il tipo di figure di attacco; il tipo, l'entità, la distribuzione, la aderenza del cosiddetto polverino anodico, dipende, in forte misura, dalle condizioni operative, come:

1. le proprietà del materiale anodico e della sua superficie:

a. natura, tenori e distribuzione dei costituenti minori (impurezze, od inibitori);

b. struttura, dimensioni, orientamento dei grani cristallini e proprietà dei loro contorni, nel caso dei materiali di tutti i tipi; sottostrutture (nel caso anche dei monocristalli); stati di deformazione con influenza strutturale;

c. stato di superficie (orientamento eventuale; proprietà microgeometriche, presenza di strati ricoprenti, od adsorbiti, ecc.);

2. le proprietà di composizione della fase liquida ($[Cu^{2+}]$; $[Cu^+]$; natura e tenore dell'anione; pH; cationi « estranei », ecc.);

3. le condizioni fisiche (T);

4. le condizioni di lavoro (d.d.e.; condizioni di « mass transfer »).

Caso per caso, l'uno o l'altro di questi diversi fattori, ad azione molteplice, può esercitare influenze più o meno rilevanti, fino a predominare.

Ne segue una varietà di aspetti, che giustifica la varietà delle osservazioni e conclusioni, spesso contraddittorie.

a) Riassunto dei risultati sulla morfologia dell'attacco anodico e sulla formazione di p.a.

α) Bagni solfammici con elettrodi policristallini.

L'attacco anodico si presenta: tendenzialmente uniforme, alla scala macroscopica, tranne che in presenza di Na^+ o K^+ . In questo ultimo caso, la disuniformità di azione passivante esercitata dal composto, che si separa in forma di strato: disuniforme, discontinuo e variamente compatto (fig. 48), dà luogo, in alcune regioni dell'anodo, a pratica assenza di attacco; mentre, in altre (dove gli strati continuano ad accrescersi al passaggio della corrente), a formazione di veri e propri crateri.

Per quanto concerne l'influenza dei vari fattori sulla formazione di p.a. * e sulla entità; si è osservato quanto segue:



× 2

Fig. 48 Aspetto di un elettrodo di Cu su cui si è formato il solfammato di Cu(I) con Na in seguito a funzionamento anodico in soluzione di $Na\sigma$ 2 M, a $100 A/m^2$, $25^\circ C$.

1. la massa di p.a., formato sull'unità di area di superficie anodica, aumenta, con la carica circolata, fino a un certo valore;

2. al crescere di T, aumenta la massa di p.a. in quelle soluzioni (ad es. $H\sigma$ puro), che non attaccano Cu. Essa diminuisce, invece, per alti valori di $[Cu^{2+}]$, specie alle basse d.d.e.;

3. la massa di p.a. diminuisce al crescere di $[Cu^{2+}]$, specie a basse d.d.e. e alte T; a basse T, l'influenza di $[Cu^{2+}]$ si attenua molto;

4. la produzione di p.a. è notevole, soprattutto ai pH più bassi, e diminuisce nettamente al crescere del pH;

5. la produzione di p.a. appare soppressa, in presenza di Na^+ o K^+ , quando sull'elettrodo si abbia separazione di composti rameosi.

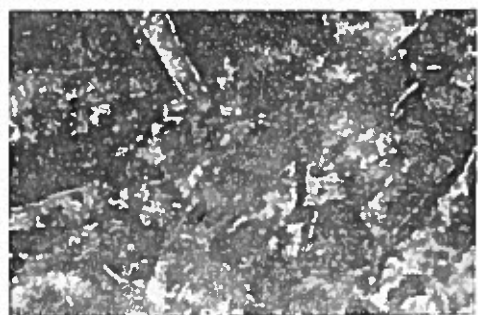
Per quanto concerne la distribuzione del p.a., prima che la superficie anodica risulti completamente coperta (fig. 49 b) dal p.a. stesso; si è riscontrato che la formazione ha luogo preferenzialmente su alcuni grani piuttosto che su altri ed, in ogni caso, preferenzialmente al bordo dei grani stessi (fig. 49 a).

β) Bagni solfammici con elettrodi monocristallini

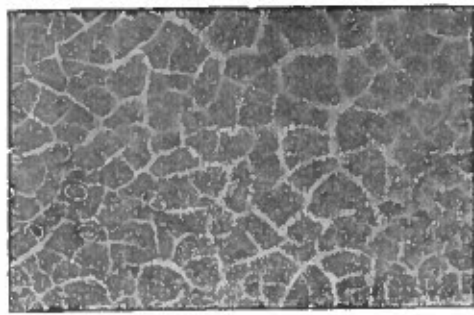
L'impiego di anodi monocristallini di Cu ha permesso di precisare che:

1. la formazione di p.a. è nettamente minore che su elettrodi policristallini;

* Formazione che, seppure in misura minore, si è riscontrata anche con corrente alternata.

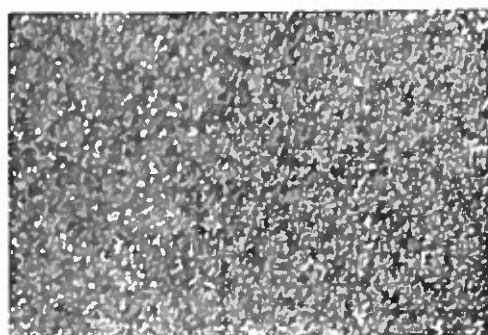


a $\times 500$

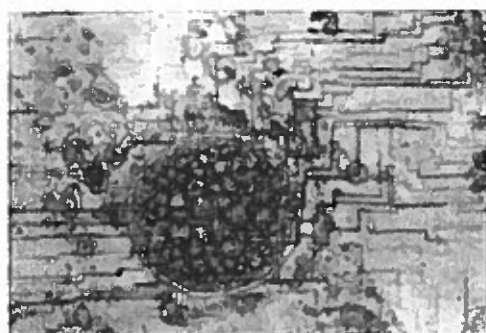


b $\times 150$

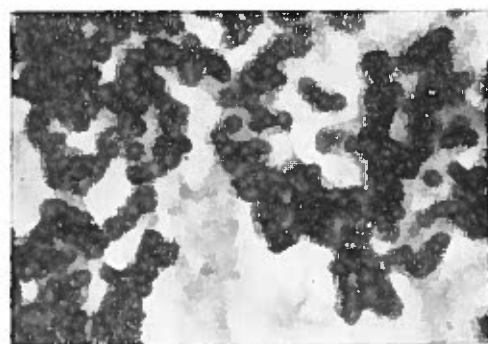
Fig. 49 Distribuzione del polverino anodico su Cu policristallino in bagno solfammico:
 a) all'inizio della formazione;
 b) con superficie completamente ricoperta.
 $H\sigma$ 1 M, 100 A/m^2 , 25°C .



a $\times 500$



b $\times 300$



c $\times 1.500$



d $\times 1.000$

Fig. 50 Aspetto del polverino anodico su Cu monocristallino
 a) Cu(110) $H\sigma$ pH 1;
 b) Cu(100) $H\sigma$ pH 1;
 c) Cu(111) H_2SO_4 pH 1;
 d) Cu(100) H_2SO_4 pH 1.
 attacco a 100 A/m^2 per 30'. $T = 25^\circ\text{C}$.

2. tale formazione ha luogo in diversa misura sui vari piani cristallografici e, precisamente, è: relativamente abbondante sul piano (110), scarsa sul piano (100), nulla sul piano (111);

3. che è possibile distinguere, in relazione alla loro morfologia, almeno due tipi di p.a. e precisamente:

a. un p.a. scuro, uniforme, più o meno aderente, che all'osservazione microscopica, anche fino a 1500 ingrandimenti, non risulta formato da grani o cristalliti unici (fig. 50 a). Tale tipo di p.a. è solitamente quello formato sul piano (110).

b. un p.a. chiaro, facilmente staccabile, il quale presenta l'aspetto di residuo di demolizione (fig. 50 b). Questo p.a. si osserva sul piano (100), sul quale le figure d'attacco sono le più marcate e numerose * (fig. 51).

γ) Confronto con gli altri anioni

Si sono effettuate prove con bagni di HClO_4 , H_2SO_4 , ($\text{HCl} + \text{KCl}$), con anodi sia policristallini, sia monocristallini.

1. anodi policristallini

Si osserva che la quantità di p.a. formata, a parità di altre condizioni, decresce nell'ordine $\text{Cl}^- > \sigma^- > \text{ClO}_4^- > \text{SO}_4^{2-}$. Nello stesso senso decresce anche la selettività d'attacco, riguardo all'evidenziazione del contorno dei grani e della deformazione permanente prodotta da precedenti lavorazioni meccaniche.

2. anodi monocristallini

In bagni solforici, sui piani (111) e (100), si è osservata formazione di p.a. del tipo chiaro, che, osservato ad adeguati ingrandimenti, presenta l'aspetto di p.a. da dismutazione, in quanto costituito da individui cristallini a contorni netti di accrescimento (fig. 50 c, d). Non si è invece osservato p.a. da residuo d'attacco. Peraltro le figure d'attacco sono meno marcate che in bagno solfammonico.

In bagno perclorico, il comportamento è intermedio tra quello nei bagni solforico e solfammonico. Scarsa è la formazione di p.a., sempre chiaro, sui vari piani. Il p.a. è difficilmente catalogabile nelle classi del p.a. da dismutazione, od invece di residuo di attacco.

In bagno cloridrico (fig. 52), l'attacco è: abbastanza marcato, ma relativamente uni-

forme solo dove la superficie elettrodica risulta perfettamente uniforme; in caso contrario, sono particolarmente evidenziate le imperfezioni di struttura; ad es. il bagno cloridrico mette in evidenza più degli altri le deformazioni prodotte dalle lavorazioni meccaniche **.

Non si osserva formazione di p.a. sui piani (111) e (100); mentre, sul piano (110), si rilevano striature scure (fig. 52 c).

b) Discussione sulla formazione di p.a.

Il p.a., può, a priori, formarsi:

1. per dismutazione di ioni Cu^+ : direttamente alla superficie anodica, od in sua immediata adiacenza ***;

* Sotto questo riguardo; sono da ricordare:

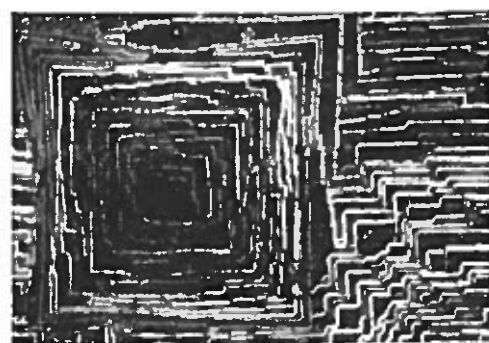
1. il fatto che vari AA. sono concordi nel trovare massima la velocità di formazione di Cu_2O su (100);

2. le esperienze di Gwathmey et al. (13), in base alle quali, per azione di miscela H_2/O_2 (rispetto alle quali Cu funge da catalizzatore per la sintesi di H_2O), si ha formazione preferenziale di polverino sul piano (100).

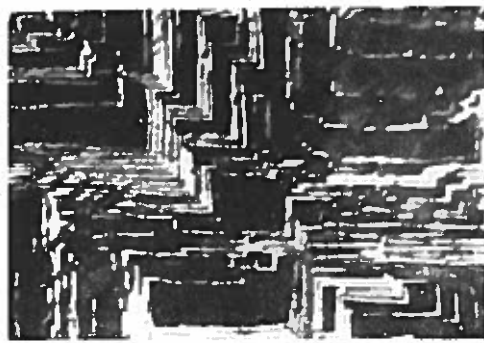
E', al riguardo da tener presente che la formazione di Cu_2O , la quale si produce in forma epitattica sui piani (111) e (110), conduce, sul piano (100) di Cu, a strati di Cu_2O ad orientamento (111), con marcati scostamenti di corrispondenza reticolare. A questa condizione potrebbe corrispondere una più spiccata riducibilità degli strati di ossidazione.

** Si ritrova cioè quanto da uno \bar{A} noi precedentemente osservato nel caso del nichel (14).

*** Le nostre considerazioni attuali sono rivolte unicamente al p.a., il quale, almeno in una fase iniziale, risulta aderente alla superficie anodica, dove tutto fa ritenere che esso abbia origine. Ovviamente, con il procedere dei processi anodici, tale p.a. può staccarsi dalla superficie stessa, disperdersi nel bagno ed eventualmente portarsi al catodo. Con questo, il comportamento del p.a. viene a confondersi con quello del rame suddiviso, formato per dismutazione in seno al bagno, in circostanze essenzialmente sintetizzabili in base alle variazioni di Ψ (specie per abbassamento di T). Il prodursi, in pratica, di questo fenomeno è innegabile (anche se le circostanze stesse si devono considerare piuttosto anomale); ma esso non va confuso con quanto si produce alla superficie anodica, sulla quale la genesi del p.a. è, viceversa, opinabile.



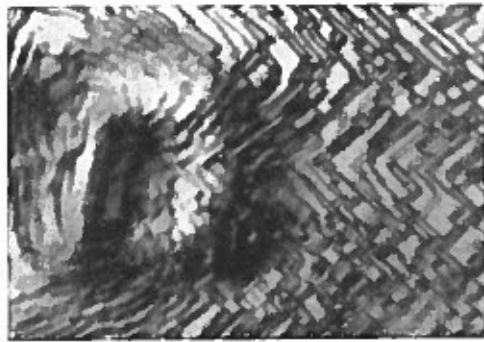
a $\times 300$



b $\times 500$



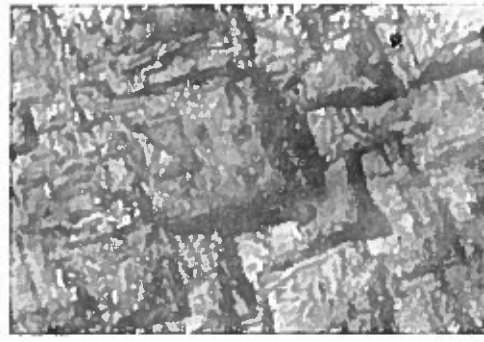
c $\times 500$



d $\times 500$



e $\times 500$



f $\times 500$

Fig. 51 Figure d'attacco di Cu in bagno di H σ pH 1

a, b): Cu(100);

c, d): Cu(111);

e): Cu(110);

f): Cu polieristallino. Attacco a 100 A/m² per 30'. T = 25°C.

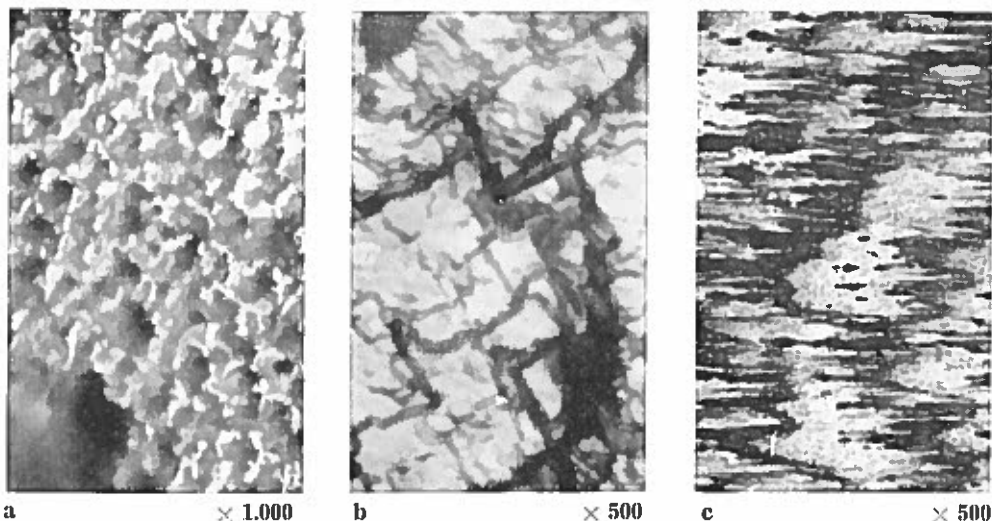


Fig. 52 Figure d'attacco di Cu monocristallino in bagno di KCl sat pH 1

a): Cu(111);

b): Cu(100);

c): Cu(110). Attacco a 100 A/m^2 per 30'. $T = 25^\circ\text{C}$.

Il, come residuo di attacco (corrosivo*, o per corrente imposta), quando questo risulti selettivo, a partire dal contorno dei grani, fino ad isolare praticamente, agli effetti elettrici, porzioni interne dei grani stessi, ad esempio corrispondenti a: subgrani, o « blocchi di mosaico ».

La formazione di polverino può derivare da dismutazione, essenzialmente per due vie:

1. quando gli ioni Cu^+ , formati per processi elettrochimici alla superficie elettrodica, allontanandosi dalla superficie stessa, vengano a trovarsi, a causa della variazione di condizioni ambientali, instabili rispetto alla reazione di dismutazione « omogenea ».

E' da rilevare, al riguardo, che una causa in questo senso potrebbe essere costituita dalla disuniforme distribuzione della concentrazione anionica, arricchita alla superficie anodica, o di T.

La più elevata $[\text{X}^-]$ (ed eventualmente T), alla superficie anodica, tende infatti a stabilizzare gli ioni Cu^+ , l'allontanamento dei quali dalla regione anodica li porta in condizioni di minor stabilità, favorendone quindi la dismutazione.

2. In condizioni, in cui, alla superficie elettrodica, si produca il processo di dismutazione « quasi-eterogenea », per « sovrassaturazione » locale in Cu^+ **.

Pertanto, pur essendo la dismutazione sempre favorita (come è del resto ovvio) da sovrassaturazione rispetto agli ioni Cu^+ ; il cammino di trasformazione, da essa seguito, può essere quello: omogeneo, od invece quello quasi-eterogeneo, secondochè tale stato di sovrassaturazione intervenga: solo a distanza dalla superficie anodica, od, invece, già su questa. ✓

La formazione del p.a., quale residuo di attacco, è prevedibile nelle condizioni, le quali implicano:

1. sufficientemente bassi valori: del potere penetrante (alla scala microscopica) dell'attacco anodico (vale a dire: sovratensioni risultanti dei contributi di scam-

* Come si è detto, anche in assenza di circolazione di corrente imposta, si osserva, in certe condizioni, che le superfici di rame sono molto scure, ricoperte da una specie di polverino aderente, che conferisce alla superficie lo stesso aspetto di quelle degli anodi, sui quali si sia avuta formazione di polverino, una volta che questo sia stato rimosso.

** E' da rilevare che le « barriere cinetiche » di nucleazione sono più elevate nel caso di dismutazione « omogenea », il prodursi della quale richiede, cioè, in generale, più elevati gradi di sovrassaturazione.

bio* e concentrazione, relativamente poco influenzate dalla d.d.c.);

2. ancora valori sufficientemente bassi dell'affinità, che compete alla: $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{(c)} \rightarrow 2\text{Cu}^+$, nonchè alle altre reazioni di attacco di $\text{Cu}_{(c)}$ (ad es. per intervento di O_2), le quali implicherebbero una dissoluzione preferenziale di $\text{Cu}_{(c)}$ disperso, eventualmente presente alla superficie anodica, in quanto non interessato dall'attacco anodico**;

3. caratteristiche strutturali del materiale anodico (anche in relazione alla presenza di tracce di componenti secondari) favorevoli a conferire selettività all'attacco, in modo che esso conduca all'isolamento di « blocchi » cristallini di tipo substrutturale.

Vanno quindi, anzitutto, presi in considerazione tutti i fattori, che intervengono a determinare il potere penetrante anodico alla scala microscopica e cioè:

a. effetti di anisotropia di tipo cinetico, oltre che la legge di dipendenza della sovratensione di scambio dalla d.d.c.;

b. effetti di inibizione, dovuti a costituenti della soluzione, quali gli ioni OH^- , od invece a costituenti del materiale anodico (quali S, P, As), presenti in piccoli tenori quali impurezze, o come aggiunte;

c. effetti locali di polarizzazione di concentrazione, i quali, essendo essenzialmente legati a variazione di $[\text{Cu}^+]$, possono essere di entità paragonabile a quelli che intervengono in condizioni di « corrente limite »;

d. funzionamento locale anodico, o catodico, in relazione ai processi di attacco di $\text{Cu}_{(c)}$, nei quali può intervenire, oltre al potere penetrante anodico, anche quello catodico.

Una distinzione, tra le possibilità dei due tipi, può attualmente basarsi:

1. sulle caratteristiche morfologiche del p.a. stesso;

2. sulle leggi di influenza dei diversi fattori (caratteristiche: chimiche e strutturali della fase metallica; composizione delle soluzioni; d.d.c.: T, ecc.).

Per quanto concerne il punto 1), è ovviamente da aspettarsi che un p.a., originato per dismutazione***, presenti caratteristiche morfologiche analoghe a quelle proprie del polverino che si forma per dismutazione in ambiente inizialmente omo-

geneo (figure geometriche regolari: cubi, ottaedri, oppure dendriti, lamine, arbore-scenze più o meno tozze e, comunque: contorni netti di accrescimento); mentre, per un p.a. residuo di attacco, sono prevedibili caratteristiche strutturali conformi alla fase di provenienza**** e contorni irregolari (sgretolati) di « demolizione »*****.

La produzione per dismutazione è ovviamente condizionata dai valori del rapporto ($a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}$) alla superficie anodica, i quali risultano essenziali anche agli effetti di formazione di p.a. come residuo d'attacco.

Pertanto, la circostanza, per la quale, in bagni solfammici, è possibile lo studio di una gamma dei valori stessi assai più ampia che con gli altri bagni, permette di affrontare, in condizioni particolarmente favorevoli, lo studio dell'influenza dei vari fattori.

All'affinità termodinamica, inerente alla reazione:

$2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}_{(c)}$ di dismutazione, possiamo attribuire l'espressione:

$$-\Delta G = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_p} \right)_{T,P} =$$

$$= RT \ln k_p - RT \ln (a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Cu}^+}) =$$

$$= RT \ln (k_p y_{\text{Cu}^{2+}}^2 [\text{Cu}^+]^2 / y_{\text{Cu}^+} [\text{Cu}^+]).$$

La dismutazione è cioè termodinamicamente favorita dalle circostanze tendenti a:

1. esaltare $[\text{Cu}^+]$ ed y_{Cu^+} (vale a dire a_{Cu^+});

* Con eventuali effetti di anisotropia cinetica.

** Pertanto, le circostanze, che favoriscono la dismutazione, sono anche favorevoli ad evitare la dissoluzione del p.a. per attacco corrosivo.

*** Non direttamente « in situ », in quanto non sarebbe riconoscibile, ma tramite una preventiva nucleazione quasi-omogenea.

La maggiore barriera, implicata da tale nucleazione, sarebbe più che compensata da una sovrasaturazione, che interverrebbe solo in seguito ad allontanamento dalla superficie anodica.

**** Le zone di confine tra la parte eliminata per attacco e quella residua sono superfici di discontinuità in seno ai grani (segregazioni intergranulari; piani di scorrimento, ecc.).

***** Su questa base, non è peraltro possibile escludere una formazione per dismutazione « eterogenea », su aree disponibili alla superficie anodica.

2. deprimere $[Cu^{2+}]$ ed $y_{Cu^{2+}}$ (cioè $a_{Cu^{2+}}$).

Dobbiamo peraltro considerare anche i fattori cinetici, che influenzano il decorso della reazione stessa, ed, in particolare, quelli inerenti alla eventuale nucleazione della fase metallica.

Affinchè intervenga la dismutazione, è necessario un grado minimo di soprassaturazione (cioè un adeguato valore di $-\Delta G$), specialmente per la dismutazione a distanza dalla superficie, sulla quale, invece, la nucleazione può essere pleonastica od agevolata.

Abbiamo già brevemente trattato delle circostanze, che possono condurre allo stato di soprassaturazione in Cu^+ , quale premessa indispensabile per il verificarsi del processo di dismutazione.

In un mezzo a distribuzione uniforme di Ψ (p. 89), lo stato di soprassaturazione non può che derivare da processi elettrodici, in seguito ai quali il valore del rapporto $[Cu^+]/[Cu^{2+}]$ venga portato a superare quello di equilibrio.

Tra le varie ipotesi, avanzate per suffragare questa possibilità, ricorderemo quella secondo la quale, ad un elettrodo, inizialmente in equilibrio con la soluzione adiacente, in seguito a piccola polarizzazione anodica, si avrebbe formazione delle due speci ioniche nello stesso rapporto di loro presenza alla superficie elettrodica.

Questo implicherebbe una modificazione di configurazione chimica dello strato anodico di soluzione, corrispondente ad un processo di concentrazione paritetica, cioè implicherebbe (p. 89) il passaggio a condizioni di soprassaturazione in Cu^+ .

Anche prescindendo dalla necessità di riferirsi, in queste considerazioni, alle attività delle due speci ioniche, per cui non è possibile ignorare gli equilibri di dissociazione e complessazione (e quindi l'intervento di speci come σ^- , OH^-); è da rilevare che l'ipotesi sopraricordata è di natura essenzialmente cinetica; cioè, oltretutto basarsi sulla pratica negligenza dei fenomeni di « mass transfer », impegna l'andamento cinetico (almeno relativo) dei processi elettrodici concorrenti, in forma che non appare finora sufficientemente suffragata.

Ovviamente, ancor più favorevole all'insorgere dei fenomeni di soprassaturazione in Cu^+ dello strato anodico di soluzione, sarebbe una dissoluzione preferenziale (ancora per ragioni cinetiche) in forma ra-

meosa anche in presenza di soluzioni di equilibrio.

Le difficoltà, che incontrano ipotesi di questo tipo, addotte per spiegare la formazione per dismutazione del p.a. non si presentano ipotizzando l'intervento di soprassaturazione per disuniforme ripartizione di Ψ , con elevati gradienti (normalmente, od anche parallelamente alla superficie elettrodica).

Con riferimento alle soluzioni solforiche, in base ai risultati di Foerster (15), che hanno trovato pressochè generale accettazione da parte dei successivi ricercatori, la formazione di p.a.:

1. decresce al crescere della d.d.c. (per elevati valori della quale, gli anodi ne rimangono esenti);

2. a pari d.d.c., cresce con T e $[Cu^{2+}]$.

Il fatto che siano queste anche le circostanze, le quali accrescono $[Cu^+]_{eq}$, suffragga l'ipotesi che la formazione del p.a. sia strettamente connessa alla presenza di Cu^+ alla superficie anodica.

Altre osservazioni addotte a favore della ipotesi di formazione per dismutazione del p.a. sono:

1. l'analogia morfologica, che sarebbe riconoscibile (16) tra il p.a. ed il rame metallico, ottenibile facendo dismutare Cu_2O con H_2SO_4 diluito *;

2. la presenza di Cu_2O nelle melme anodiche (15);

3. il fatto che (16) gli effetti di rugosità catodica si ottengono, in alcuni casi, anche usando anodi di Pt; cioè in condizioni nelle quali le particelle di rame, alla cui fissazione alla superficie catodica è imputabile l'innescio di escrescenze, non possono originarsi per attacco anodico incompleto;

4. il fatto che (16) può aversi soppressione del p.a. per aggiunta agli anodi di piccoli tenori di elementi, come P e As, la cui azione non sembra limitarsi alla dissidazione del metallo anodico, in quanto, con altri disossidanti (Si, Ca, B), si ha forte formazione di melma anodica.

E' anche da rilevare che la presenza di questi stessi elementi (ancora in piccolissimi tenori) previene la « dezincificazione » di leghe di rame, che vi sarebbero altrimenti soggette (ottoni ecc.) e che que-

* Ad es., a 60°C, nel residuo dell'attacco di anodi laminati, compaiono cristalliti lucenti di Cu_{10} , le quali non possono provenire dall'attacco incompleto del materiale anodico.

sta influenza è stata attribuita (17) ad un'azione inibitrice della dismutazione di ioni Cu^+ .

5. In bagni solfammici la formazione di p.a. appare soppressa dalla presenza di Na^+ , che tende a sottrarre gli ioni Cu^+ per separazione del composto, pochissimo solubile: CuNa_2S_2 .

Nonostante questo cospicuo insieme di argomenti, a favore della ipotesi di formazione del p.a. per dismutazione; non sembra possibile concludere senz'altro in questo senso.

E' infatti da rilevare:

1. che gli aumenti di d.d.c. implicano anche un aumento del potere penetrante anodico, tendendo ad uniformare la distribuzione dell'attacco.

Inoltre, al crescere della d.d.c., tendono ad instaurarsi le condizioni (elevati valori del rapporto: $a_{\text{Cu}^+}/a_{\text{Cu}^{2+}}$) che favoriscono l'attacco corrosivo.

2. I fattori, che tendono a favorire Cu^+ , agiscono anche nel senso di deprimere la tendenza dell'attacco corrosivo, il quale prevedibilmente tenderebbe ad esercitarsi preferenzialmente su rame disperso (anche se proveniente da incompleto attacco ed indipendentemente dalle sue condizioni di contatto elettrico con la superficie anodica, richieste, invece, affinché si abbia dissoluzione del rame suddiviso per circolazione della corrente imposta).

3. L'analogia morfologica tra p.a. e rame ottenuto per dismutazione appare piuttosto opinabile, in quanto riscontrata (e non in generale) alla sola osservazione microscopica ad ingrandimenti inadeguati.

4. La rilevante anisotropia dell'attacco, riscontrabile su superfici monocristalline, e le correlazioni, che si possono stabilire con la formazione di p.a., sembrano piuttosto suggerire la genesi per attacco incompleto, anziché (o simultaneamente a) quella per dismutazione.

5. La presenza di Cu_2O nelle melme anodiche è anche talora correlabile allo stato di incompleta disossidazione del materiale anodico.

6. Le condizioni, in cui è stata osservata rugosità catodica, nonostante l'insolubilità degli anodi, non sono sufficientemente precisate per escludere effetti di dismutazione: omogenea, o catodica, di soluzioni risultate soprassature in Cu^+ .

7. I piccoli tenori di P ed As potrebbero anche impedire la selettività dell'attacco (ad es. impedendogli di esercitarsi selettivamente al contorno dei grani*).

8. La formazione di p.a. si manifesta rilevante: non solo nel caso della dissoluzione anodica dell'oro (nel quale caso essa è ancora attribuibile: sia ad attacco incompleto, sia a dismutazione di Au^+); ma anche in quella dell'argento, dove l'ipotesi della dismutazione deve basarsi sull'opinabile esistenza di Ag^+ **.

9. La formazione di p.a., per dismutazione quasi omogenea, dovrebbe esser consentita solo da relativamente elevate soprassaturazioni rispetto a Cu^+ .

D'altra parte, le misure di tensione elettrodica a circuito aperto (nobilitate dalla sottrazione di Cu^+) ed i bassi valori delle sovratensioni (inclusive anche del contributo di concentrazione), inerenti alla: $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + e^-$, stanno ad indicare piuttosto condizioni di sottosaturazione rispetto a Cu^+ .

10. Si ha formazione di p.a. in bagno solfammico anche sottoponendo elettrodi di $\text{Cu}_{(c)}$ a scambio, con la soluzione, di corrente alternata.

11. La netta influenza dell'anione si manifesta anche per quanto concerne gli aspetti morfologici dell'attacco anodico; per cui non appare unicamente correlata al grado di complessità ed alle possibilità di spostamento dei corrispondenti equilibri, per disuniforme distribuzione di Ψ .

12. Il fatto che bagni come $\text{HCl} + \text{KCl}$, in cui la forma rameosa è fortemente stabilizzata, danno abbondante polverino.

Per quanto concerne le possibili correlazioni tra l'influenza dei vari fattori sugli aspetti morfologici dell'attacco anodico del rame e l'influenza dei fattori stessi su altri aspetti del comportamento elettrodico, possiamo riconoscere che l'ordine di successione degli anioni, per quanto concerne

* Anche gli effetti di inibizione della dezincificazione degli ottoni potrebbero attribuirsi a modificazioni di comportamento elettrochimico di altro tipo che non l'inibizione della dismutazione.

** La formazione di residui anodici di tipo metallico, riscontrata per metalli anche a bassa nobiltà, è stata pure attribuita a dismutazione di cationi di valenza anomala, ipotesi che appare peraltro, in base ai più recenti studi, da scartarsi a favore dell'interpretazione dei residui stessi come dovuti ad incompleta demolizione (18).

l'influenza sulla massa di p.a., in caso di elettrodi policristallini ($Cl^- > \sigma^- > ClO_4^- > SO_4^{2-}$), è anche quello, secondo cui decresce la selettività dell'attacco nel senso di evidenziare i contorni dei grani, le zone deformate permanentemente per azione meccanica, i difetti strutturali.

Esso corrisponde assai meno regolarmente all'ordine di decremento delle sovratensioni anodiche ($Cl^- > (SO_4^{2-}, \sigma^-) > ClO_4^-$).

Con elettrodi monocristallini, a superfici orientate secondo (111), (100), (110), gli ordini di successione sono:

α) per le densità atomiche: (111) > (100) > (110);

β) per le sovratensioni anodiche: (100) > (111) > (110);

γ) per le velocità di attacco (19, 20): variabili con i reattivi, ma spesso: (110) > (111) > (100).

Si osserva che la massa di p.a. è massima sul piano (110), che (oltre ad essere il meno densamente popolato) concordemente appare come il meno « resistente ».

Su questo, l'attacco produce (come è ben noto, fin dalle prime osservazioni di Tamman (21)) sistemi di striature parallele alla diagonale minore del rombododecaedro e tende a dar origine (specie con soluzioni solfamiche) a p.a. seuro, aderente, che ha l'aspetto di residuo di demolizione.

Sui piani di « maggior resistenza », gli aspetti dell'attacco risultano particolarmente influenzati dalla natura dell'anione. Nel caso dell'anione σ^- , si ha:

α) su (100) una apprezzabile formazione di p.a., avente l'aspetto di residuo di attacco, e particolarmente abbondanti figure d'attacco quadratiche, orientate secondo la base, parallelamente alla quale appare svolgersi la demolizione;

β) su (111), assenza di p.a. e comparsa di isolate figure d'attacco: triangolari, a gradinate, ancora indicative di demolizione parallelamente al piano di base.

Con SO_4^{2-} , sui due piani stessi, mentre risultano meno marcate le figure tipiche, si ha comparsa di aggruppamenti di individui distinti, di probabile origine per dismutazione.

L'assenza di una chiara correlazione tra questi aspetti morfologici e le sovratensioni anodiche* non può stupire, data la natura composita delle sovratensioni stesse, che solo in parte riguardano la demolizione reticolare alla scala molecolare.

Il fatto che l'entità della formazione di p.a. risulti correlabile con aspetti quali: le proprietà strutturali del metallo (esistenza di grani, difetti, orientamento secondo piani meno resistenti) e le attitudini dell'anione a render selettivo l'attacco, sfruttando le eterogeneità strutturali stesse, concorre (con i risultati degli esami morfologici) a rendere probabile l'ipotesi che, almeno in ambiente solfammico, la formazione di p.a. sia prevalentemente dovuta ad imperfetto attacco.

Sui piani cristallografici a più alta resistenza, in bagni (come i solforici), nei quali gli ioni Cu^+ sono particolarmente poco stabili, sembra probabile anche l'intervento della dismutazione.

c) Conclusioni

Mentre ci riserviamo di ritornare in dettaglio sulla complessa e controversa questione, al termine delle esperienze ora in corso e riguardanti anche i casi di Ag ed Au; riteniamo possibile, in via preliminare, concludere come segue:

1. i processi di attacco anodico del rame sono complicati non solo dalla concorrenza di vari processi, ma anche dal fatto che la velocità relativa e gli effetti morfologici dei processi medesimi sono fortemente influenzati da numerosi fattori: struttura del metallo anodico; composizione dello strato adiacente di soluzione (anione, pH, $[Cu^{2+}]$, $[Cu^+]$ ecc.); condizioni di lavoro (T; d.d.c.).

2. Mentre risulta ampiamente confermata la possibilità di processi di « dismutazione omogenea », con conseguenze talora imputate al p.a. propriamente detto, e mentre appare anche probabile, in determinate condizioni (come in ambiente solforico, con superfici orientate secondo piani tipo (100) e (111)), una formazione di p.a. per dismutazione « quasi-omogenea »; appare legittimo attribuire la formazione di p.a. ad incompleto attacco, nei casi in cui questo è promosso dalle caratteristiche strutturali del materiale elettrodico (contorno dei grani, orientamento secondo (110)) e dalle attitudini dell'anio-

* Nonostante che, in linea generale la formazione di p.a. appare agevolata sulle regioni più aggredibili. Inoltre è da tener presente che non sono i valori assoluti delle sovratensioni, ma bensì la loro velocità di variazione con la d.d.c., a determinare il potere penetrante del processo.

ne (compatibilmente con le condizioni di lavoro: d.d.c., T, mass-transfer) a rendere selettivo l'attacco alla scala microscopica.

Naturalmente, la formazione di p.a. potrà, in pratica, aver luogo solo in condizioni, in cui non sia sensibile l'attacco chimico del p.a. stesso da parte della soluzione.

Applicazioni

Tra le possibili applicazioni del nostro studio, prenderemo ora in esame:

1. quella implicitamente già contenuta nella precedente rassegna, ed inerente alla preparazione (mediante: attacco « chimico », od elettrolisi in corrente continua) di soluzioni ad alto tenore in Cu(I) e di composti di Cu(I);

2. la produzione di Cu(I) per elettrolisi in corrente alternata;

3. la preparazione di polvere di rame per dismutazione di Cu(I);

4. la deposizione di rame da bagni solfamici;

5. i problemi di distribuzione della corrente nell'elettrolisi di bagni di $Cu\sigma_2$;

6. applicazioni al « decapaggio » di Cu e leghe;

7. applicazioni in generatori elettrochimici.

1) *Preparazione dei solfammati rameosi**
Riprendiamo, da un punto di vista più operativo, la rassegna dei metodi di preparazione dei solfammati rameosi.

Composti contenenti Cu(I), Na, σ ; oppure: Cu(I), K, σ , si sono ottenuti coi seguenti metodi:

a) per riduzione chimica di soluzioni di $Cu\sigma_2$, in presenza di $Na\sigma$, o $K\sigma$, ad esempio con riducenti:

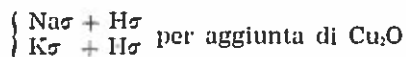
α) metallici: Cu, Sn, ecc.,

β) tipo ipofosfito,

γ) tipo $Fe\sigma_2$;

b) per riduzione elettrochimica di soluzioni di $Cu\sigma_2$ e successiva aggiunta di $Na\sigma$, o $K\sigma$;

c) a partire da soluzioni di:



Tutti e tre i metodi considerati possono trovare utile impiego nella produzione di composti rameosi.

Può tuttavia risultare opportuno un esame comparativo fra essi, in modo da individuare le condizioni volta a volta preferibili.

a) L'ottenimento dei composti, per riduzione di $Cu\sigma_2$, può essere realizzato, con qualche profitto, solo nel caso in cui il riducente sia Cu.

In tal caso, la velocità di produzione di Cu(I) in soluzione è piuttosto bassa, come risulta dalle prove di velocità di corrosione, ed è massima ai più elevati valori di $[Cu\sigma_2]$ e alle più elevate T.

Per limitare i fenomeni d'« idrolisi », la scelta del pH è, in questo caso, obbligata e corrisponde ai valori più vicini alla neutralità.

E' preferibile che la precipitazione dei composti rameosi, specialmente per aggiunta di $Na\sigma$, abbia luogo al di fuori del recipiente di formazione, onde evitare che composti stessi formino, alla superficie esposta di Cu, strati ricoprenti, che ostacolerebbero la regolare continuazione del processo.

D'altra parte, la velocità di produzione di Cu(I) decresce rapidamente al crescere del valore di $[Cu(I)]$.

E' quindi necessario un frequente rinnovo della soluzione, per mantenere basso tale valore.

Ciò si può realizzare mediante aggiunta, fuori del reattore, di $K\sigma$, o $Na\sigma$, specialmente quest'ultimo, in tenori ben controllati, stechiometrici rispetto a $[Cu(I)]$.

Nel caso delle aggiunte di $K\sigma$, per la precipitazione del composto, è anche necessario un opportuno raffreddamento della soluzione estratta dal reattore.

L'aumento di velocità di produzione di Cu(I), prevedibile quando si mantengano a contatto con $Cu_{(c)}$ materiali carboniosi tipo grafite (in base ai risultati precedentemente descritti relativi alle tensioni di pile tipo: C/ $Cu\sigma_2$ /Cu**), pur apprezzabile, è comunque risultato secondario, specialmente alle alte T e per valori appena modesti di $[Cu(I)]$.

b) Anche per quanto riguarda la produzione elettrochimica di composti rameosi, i criteri generali indicati in precedenza (elevati valori di: T, pH, $[Cu\sigma_2]$; mante-

* Pratiche brevettuali sono in corso, per quanto concerne: sia i nuovi composti, sia i metodi di preparazione, sia le applicazioni.
** Tensioni uguali a quelle misurate nelle pile Pt/ $Cu\sigma_2$ /Cu.

nimento del valore di $[Cu(I)]$ sempre modesto, mediante riciclo della soluzione, con precipitazione dei composti rameosi, specialmente quelli con Na, esternamente all'elettrolizzatore) sono ancora validi, come risulta da tutti i risultati esposti, relativi alle leggi di dipendenza dei rendimenti di corrente dai fattori considerati.

E' preferibile operare senza aggiunte di altri solfammati, in quanto queste non permettono la separazione completa del $Cu(I)$ presente in soluzione.

Ma, oltre a questi fattori, è ancora da considerare, a parte ovviamente il tipo di marcia (in corrente continua, o alternata), la d.d.c., in relazione ai rendimenti di corrente e alla tensione di cella, e quindi alla potenzialità del reattore e al consumo di energia elettrica per mole di $Cu(I)$ prodotta.

La scelta del tipo di marcia cade su quella in corrente alternata solo per motivi pratici e di economia (assenza di processi continuativi di accrescimento e di attacco degli elettrodi, diminuzione dei fenomeni di polarizzazione di concentrazione, minor costo del Kwh).

Produzione di $Cu(I)$ con corrente alternata

Per completare il quadro, relativo al comportamento elettrochimico delle soluzioni solfamiche di Cu , è necessario accennare anche alle modificazioni chimiche, dovute a circolazione di corrente alternata.

In questo caso, per rendimenti di corrente di formazione di $Cu(I)$, si intendono i rapporti fra le variazioni di $Cu(I)$ in soluzione, in seguito alla circolazione di una corrente alternata di intensità assegnata, per un determinato intervallo di tempo, e quelle che corrisponderebbero alle leggi di Faraday per i processi di riduzione da $Cu(II)$ a $Cu(I)$ e di ossidazione da Cu a $Cu(I)$, supposti svolgersi alla superficie elettrodica, rispettivamente nella semionda catodica e anodica, in seguito a una circolazione di corrente continua di intensità pari al valore medio di ciascuna semionda.

Quindi, oltre alle precisazioni già fatte, relativamente ai rendimenti in corrente (per quanto riguarda le variazioni di composizione, in particolare di $[Cu(I)]$, nel corso della misura); occorre qui rilevare che i valori ottenibili devono considerarsi medi, non solo in quanto sono mediati gli effetti anodico e catodico; ma anche perchè, per ogni semionda (anodica, o

catodica), l'intensità di corrente è variabile nel tempo.

In una serie di prove effettuate, entrambi gli elettrodi erano di Cu . Alcuni dei risultati ottenuti relativi alla velocità di produzione di $Cu(I)$ e ai rendimenti « istantanei » di formazione di $Cu(I)$ sono illustrati in fig. 53.

La velocità di formazione di $Cu(I)$ diminuisce marcatamente al procedere dell'elettrolisi, cioè al crescere di $[Cu(I)]$.

Per quanto concerne la composizione chimica del bagno, si perviene sempre a condizioni stazionarie.

Tali risultati sono qualitativamente prevedibili, in base alle misure di rendimento anodico e catodico, effettuate in corrente continua.

Sebbene l'utilizzazione della corrente alternata possa sembrare, ad un primo esame, poco felice, in quanto si ha con essa sovrapposizione degli effetti anodici e catodici; tuttavia, l'impiego della corrente alternata stessa consente probabilmente la via più economica per la produzione di soluzioni ricche in $Cu(I)$.

Anche per questo motivo si sono limitate le prove al campo delle più elevate temperature, ove più rilevante è la produzione di $Cu(I)$.

In generale, per quanto concerne la scelta delle condizioni ottime per la produzione di $Cu(I)$ in soluzione, le variabili da prendere in considerazione sono:

1. T ;
2. composizione del bagno, per quanto concerne: $[Cu(I)]$, $[Cu\sigma_2]$, natura e tenori delle altre speci costituenti e pH ;
3. d.d.c.;

1. durata dell'elettrolisi, in relazione alle variazioni di composizione del bagno, specialmente per quanto concerne $[Cu(I)]$.

Dal complesso dei risultati esposti, scende la convenienza di: alte T , valori di $[Cu\sigma_2]$ vicini alla saturazione; valori di $[Cu(I)]$ i più bassi possibili; basse d.d.c.

D'altra parte, l'intervento sempre più rilevante dei fenomeni di idrolisi di $H\sigma$, alle alte T , soprattutto ai bassi pH , consiglia di operare: ai pH più elevati possibili ($= 3$), e a T massime dell'ordine di $80^\circ C$.

Ancora, la necessità di ottenere soluzioni con adeguati valori di $[Cu(I)]$ e di operare per tempi relativamente brevi (anche in relazione ai fenomeni d'idrolisi), rende in pratica inattuabili le condizioni, alle quali corrispondano valori di d.d.c. e

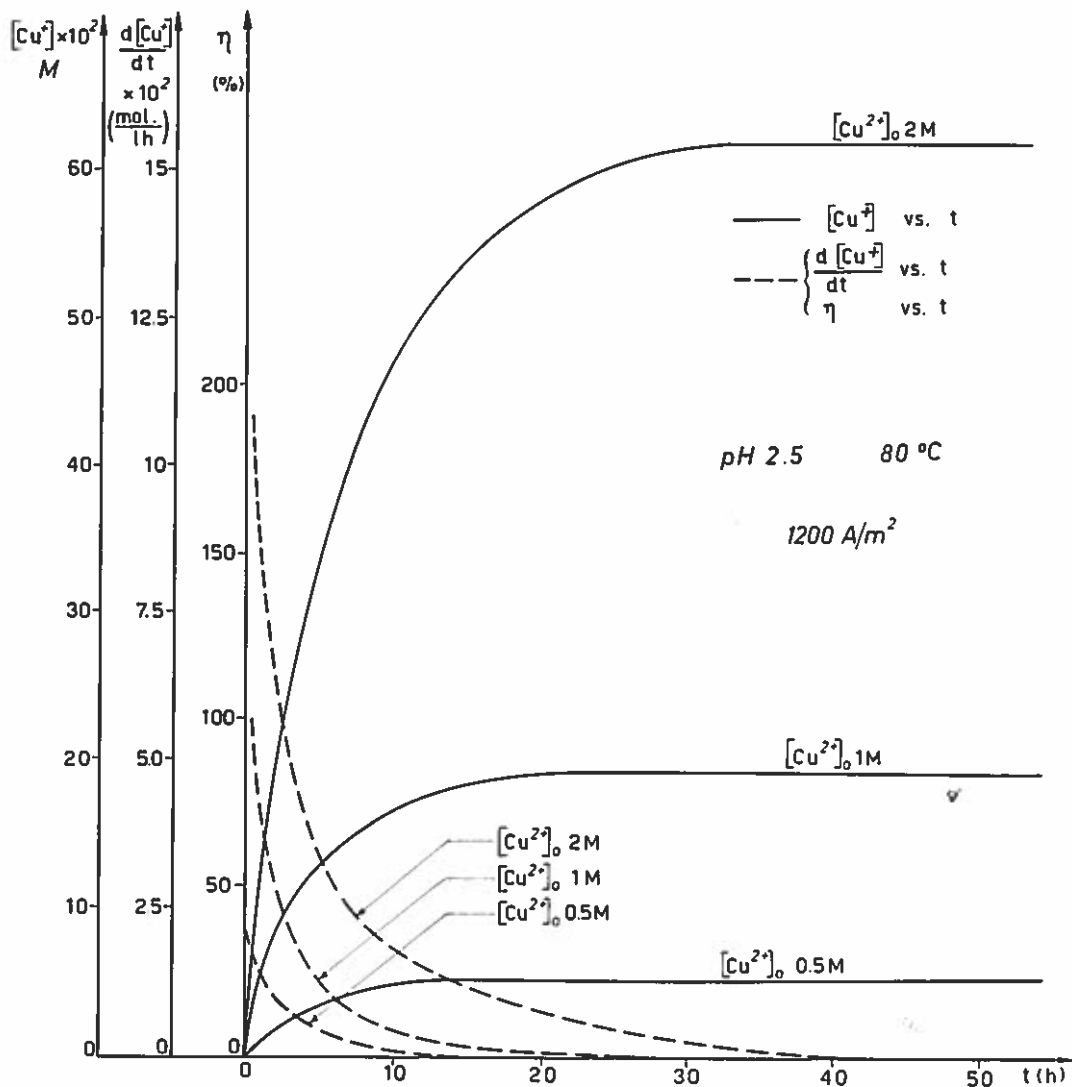


Fig. 53 Andamento nel tempo di $[Cu^+]$, $d[Cu^+]/dt$ e del rendimento di corrente « istantaneo » di formazione di Cu^+ ($\eta = d[Cu^+]/dt / (d[Cu^+]/dt)_{(t=0)}$) durante circolazione di corrente alternata fra due elettrodi di Cu in soluzioni di $Cu\sigma$, a diverse molarità.

[Cu(I)] troppo bassi nel corso dell'elettrolisi.

Le d.d.c. impiegate possono essere dell'ordine di qualche centinaio di A/m², o maggiori, ed i valori di [Cu(I)] ammessi fino a 0,5 moli/litro.

In relazione a quanto detto, sembra anche opportuno operare in un campo di d.d.c. e T variabili al procedere dell'elettrolisi: d.d.c. alte e T relativamente basse all'inizio; e, viceversa, d.d.c. più basse e T più elevate alla fine.

Come nelle prove di corrosione, o di rendimento in corrente continua; anche in corrente alternata, la presenza nelle soluzioni di Cuσ₂, anche di solfammati di Li, di NH₄, o di solfammati alcalino-terrosi, favorisce la formazione di Cu(I) (fig. 54).

A T > (50 ÷ 60°C), è possibile aggiungere anche Kσ, perchè, in queste condizioni, non si forma il precipitato del sale rameoso potassico, con conseguente passivazione degli elettrodi. Questa interviene, al contrario, in presenza di Naσ.

Per quanto riguarda i valori di d.d.c., si osserva che il rendimento in Cu(I); pur

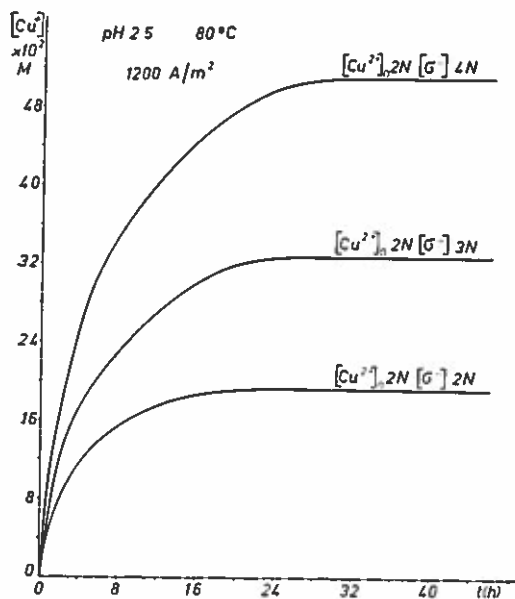


Fig. 54 Andamento nel tempo di [Cu⁺] durante circolazione di corrente alternata fra due elettrodi di Cu in soluzione rispettivamente di: [Cuσ₂]₀ 2 N; [Cuσ₂]₀ 2 N + Mσ₂ 1 N; [Cuσ₂]₀ 2 N + Mσ₂ 2 N. M = NH₄, Li, K, Ca, Mg.

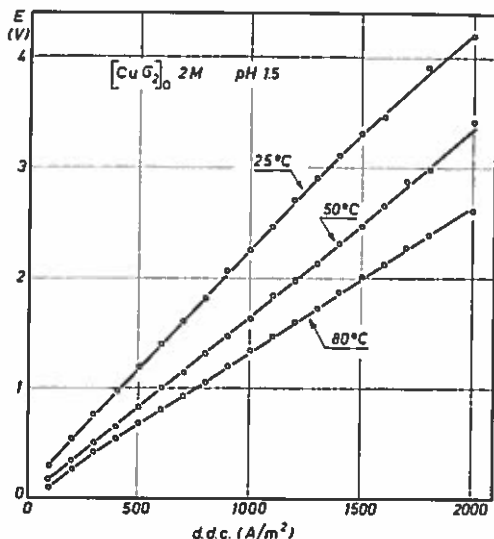


Fig. 55 Caratteristiche: tensione di cella/d.d.c., in corrente alternata; elettrodi di Cu in bagno di Cuσ₂; distanza fra gli elettrodi: 2 cm.

essendo più elevato alle basse d.d.c., si mantiene alto, anche per d.d.c. sufficientemente elevate, purchè [Cu(I)] si mantenga bassa.

Sembra quindi più proficuo operare a d.d.c. fino anche a 1000 A/m² ed oltre, quando si controlli che [Cu(I)] non salga al di sopra di 0,2 ÷ 0,3 moli/litro, con un ricambio continuo della soluzione.

Per quanto riguarda la tensione di cella, almeno il contributo di caduta ohmica può essere notevolmente ridotto, in quanto è possibile operare con elettrodi molto ravvicinati. In fig. 55 sono riportate le caratteristiche tensione/corrente, a varie T, e per condizioni assegnate di pH e [Cuσ₂].

Operando nelle migliori condizioni, è possibile ottenere un rendimento in Cu(I) a ciascun elettrodo molto vicino al 100%.

c) Infine, per l'ottenimento di composti rameosi, a partire da Cu₂O e da soluzioni acide di Naσ, o Kσ, è da rilevare soltanto che è opportuno operare in forte eccesso di Naσ o Kσ, rispetto ad Hσ, per evitare la dismutazione di Cu(I) dell'ossidulo, prima della formazione dei composti stessi.

Infatti, come si è detto in precedenza, mentre Cu₂O, quando non sia « stabilizzato » con aggiunte di solfammati vari, dà

luogo a dismutazione in ambiente acido per $H\sigma$; i composti rameosi ottenuti sono invece stabili anche in soluzioni di solo $H\sigma$.

Un confronto fra il metodo sopra indicato di preparazione dei solfammati rameosi per riduzione elettrochimica e il metodo che parte dall'ossidulo e che è adottato in pratica, anche per la produzione di altri composti rameosi, si può effettuare come segue.

Supponendo di preparare Cu_2O per elettrolisi di soluzioni di $NaCl$ con anodi di rame (22), si verificano:

1. necessità di usare corrente continua;
2. $\eta = 1$;
3. elevate tensioni elettrodiche;
4. necessità di agitazione;
5. bagni stabili;
6. prodotto molto alterabile;
7. possibilità di preparare composti rameosi praticamente esenti da sali rameici.

Viceversa, il metodo elettrochimico di ottenimento di solfammati di $Cu(I)$ implica:

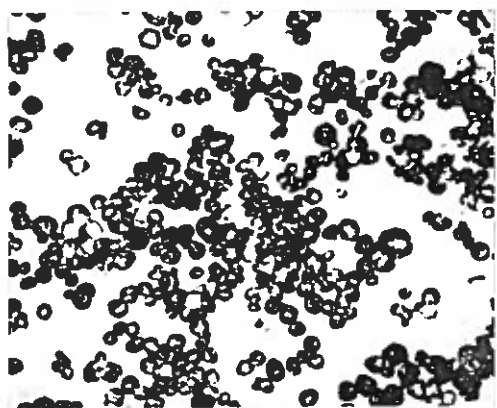
1. possibilità di usare corrente alternata;
2. $\eta = 2$;
3. basse tensioni elettrodiche e basse cadute ohmiche, per la possibilità di avvicinare gli elettrodi;
4. $T > (60-70^\circ C)$;
5. lenta alterazione dei bagni per idrolisi a solfato;
6. maggior stabilità del prodotto, che viene però a contenere anche σ^- .

2) Produzione di polvere di rame per dismutazione di $Cu(I)$

La dismutazione di $Cu(I)$, presente in adeguati tenori in bagni solfammi, è ottenibile, in ogni caso, più agevolmente in presenza di germi di $Cu_{(s)}$:

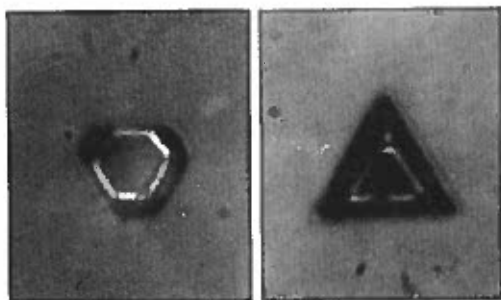
- a. per abbassamento di T ;
- b. per diluizione;
- c. per aggiunte di acidi forti.

In particolare per quanto concerne il punto c), è possibile ottenere polveri di Cu , in forma molto suddivisa ed a granulometria uniforme, mediante trattamento delle soluzioni solfammi contenenti $Cu(I)$ con acidi forti, come: H_2SO_4 , $HClO_4$, H_2SiF_6 , HBF_4 (non HCl)*.



a

× 200



b

× 800 c

× 800

Fig. 56 Polvere di Cu ottenuta per dismutazione « omogenea », mediante trattamento di una soluzione solfammi contenente $Cu(I)$ con H_2SO_4 .

Le polveri ottenute, osservate al microscopio, presentano una struttura tridimensionale, tipica del sistema cubico (fig. 56).

Nel caso, in cui l'ottenimento delle polveri sia effettuato, a partire da soluzioni contenenti $Cu(I)$; la dismutazione di quest'ultimo avviene man mano che, per aggiunta dell'acido forte, si ha formazione di $H\sigma$ indissociato.

Nel caso, in cui σ^- è presente in quantità massicce, e l'acido forte sia aggiunto in soluzioni concentrate, si possono raggiungere condizioni di saturazione per $H\sigma$, il quale precipita in forma cristallina, assieme, od anche prima, della polvere di Cu .

Aggiunte di sali neutri qualsivoglia non provocano, invece, dismutazione.

* Per aggiunta di HNO_3 concentrato, si osserva dismutazione, seguita di dissoluzione del rame prodotto.

Acidi deboli, come l'acetico ecc. (così si comporta anche $H\sigma$), non provocano dismutazione*.

Questi fatti concordano nel far ritenere che la stabilità delle soluzioni solfammitiche di $Cu(I)$ sia determinata dalla formazione di legami tra Cu^+ e σ^- e che quindi solo l'aggiunta di acidi, capaci di far regredire la dissociazione di $H\sigma$ (cioè acidi forti), sia in grado di provocare dismutazione.

E' possibile ottenere polveri di Cu anche trattando i composti rameosi con Na o K sempre con gli acidi forti sopra elencati. In questo caso le polveri ottenute presentano il caratteristico aspetto filiforme proprio dei composti dai quali esse derivano (fig. 57).

3) Deposizione di Cu da bagni solfammitici

La deposizione di Cu da bagni solfammitici è stata per la prima volta studiata da Cambi e Piontelli (23) e da Piontelli e Giulotto (24). Successivamente alcuni particolari aspetti della deposizione stessa sono stati ripresi da Cupery (25), Ades (26), Poli e altri (10), Sammour (27), Venkatachalam e Rama Char (28); e Peraldo-Bicelli e Romagnani (29).

Lo studio sistematico dell'argomento, da noi effettuato, ha portato alle conclusioni seguenti.

E' anzitutto da considerare, e come aspetto negativo, nella deposizione di Cu da bagni solfammitici, la variazione di composizione del bagno durante l'elettrolisi.

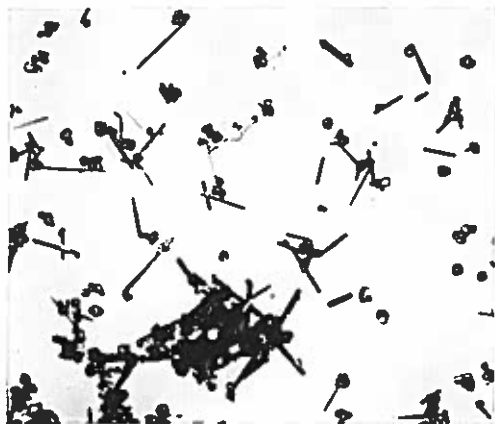
Come si è visto, cause di tali variazioni di composizione si devono ritenere:

1. le differenze fra i rendimenti di corrente anodico e catodico;

2. l'intervento dell'ossigeno atmosferico, sia come reagente catodico, sia quale agente ossidante del $Cu(I)$ in soluzione (intervento, che comporta un aumento di pH , con susseguente separazione di una patina di composti basici rameosi e rameici).

Prolungando la circolazione della corrente, in relazione al raggiungimento di valori di $[Cu(I)]$ adeguatamente elevati nell'immediata vicinanza del catodo; la patina diventa gialla (e tale colorazione va via via estendendosi attorno al catodo) per la separazione di Cu_2O .

Gli aumenti di T e gli incrementi di $[Cu_2]$, che determinano più elevati valori di $[Cu(I)]$ in soluzione, favoriscono quindi il formarsi della patina.



× 200

Fig. 57 Polvere di Cu ottenuta per dismutazione dai solfammiti di $Cu(I)$ con Na o K , mediante trattamento con H_2SO_4 .

La formazione della patina è rallentata, in una certa misura, dalle aggiunte di $NH_4\sigma$.

a) Caratteristiche dei depositi

L'aspetto dei depositi, ottenuti su catodi policristallini di Cu , dipende: anzitutto, dalla d.d.c. e dal pH ed, inoltre, da $[Cu_2]$, T e dall'agitazione.

A seconda delle condizioni, si possono ottenere: depositi compatti (a grana grossa, o fine), oppure depositi incoerenti (a struttura dendritica, o polverulenta), fino anche ai neri.

L'influenza dei fattori sopradetti può essere riassunta come segue.

A bassi pH gli incrementi di d.d.c. fanno passare: dai depositi compatti a grana grossa a quelli incoerenti a struttura bidimensionale (a forma di foglie di felce), fino a polveri.

Aumentando il pH , i depositi compatti assumono struttura a grana sempre più fine e quelli incoerenti strutture tendenzialmente tridimensionali, per cui, al crescere della d.d.c., si passa direttamente: dai depositi compatti, alle polveri, fino ai neri.

In ogni caso, gli incrementi di pH rendono bruni i depositi, che diventano perfino neri, ai valori di pH e d.d.c. più elevati (in queste condizioni, i depositi includono composti basici).

* L'ossidulo dismuta anche per azione di acidi deboli. Se prima, quindi, si provoca l'idrolisi del Cu^+ presente, si ha dismutazione anche con questi acidi.

La presenza della patina colloidale, ai pH più elevati, permette l'ottenimento di depositi particolarmente brillanti.

L'aumento dei valori di $[Cu^{2+}]$ sposta verso d.d.c. più elevate il confine tra il campo di ottenimento di depositi compatti e quello, in cui si hanno invece depositi incoerenti.

Analogamente agisce l'agitazione e, sebbene in minor misura, gli incrementi di T.

I risultati relativi a $50^\circ C$ e $[Cu^{2+}]_0 = 2 M$, con catodo rotante, sono schematizzati in fig. 58. In queste condizioni, ai pH più elevati, si possono ottenere buoni depositi, anche a d.d.c. dell'ordine di $12-15000 A/m^2$.

Un confronto fra i bagni solfammici e quelli solforici, per quanto riguarda un eventuale impiego dei primi, in concorrenza ai secondi, nella elettrodeposizione di Cu, permette di rilevare che, in bagni solfammici, si ha:

1. maggior solubilità;
2. minor conducibilità;
3. più basso rendimento di corrente catodico e più elevato rendimento anodico

e quindi variazione di composizione dei bagni;

4. alterazione dei bagni con progressiva alcalinizzazione, in conseguenza dell'ossidazione, da parte dell'ossigeno atmosferico, di Cu(I) che tende ad accumularsi;

5. più basso potere penetrante;

6. sovratensioni elettrodeiche dello stesso ordine di quelle dei bagni solforici;

7. possibilità di ottenere buoni depositi in un più ampio intervallo di d.d.c.;

8. ai più alti pH, l'automatica instaurazione di condizioni che favoriscono la separazione di depositi brillanti, in relazione alla presenza di materie colloidali.

Da quanto precede, risulta che i bagni solfammici possono trovare pratico impiego, per l'ottenimento di depositi compatti, solo in casi particolari.

Prospettive più felici si presentano invece nella elettrodeposizione di polveri.

I risultati, da noi ottenuti al riguardo, sono stati già esposti in una precedente nota (30).

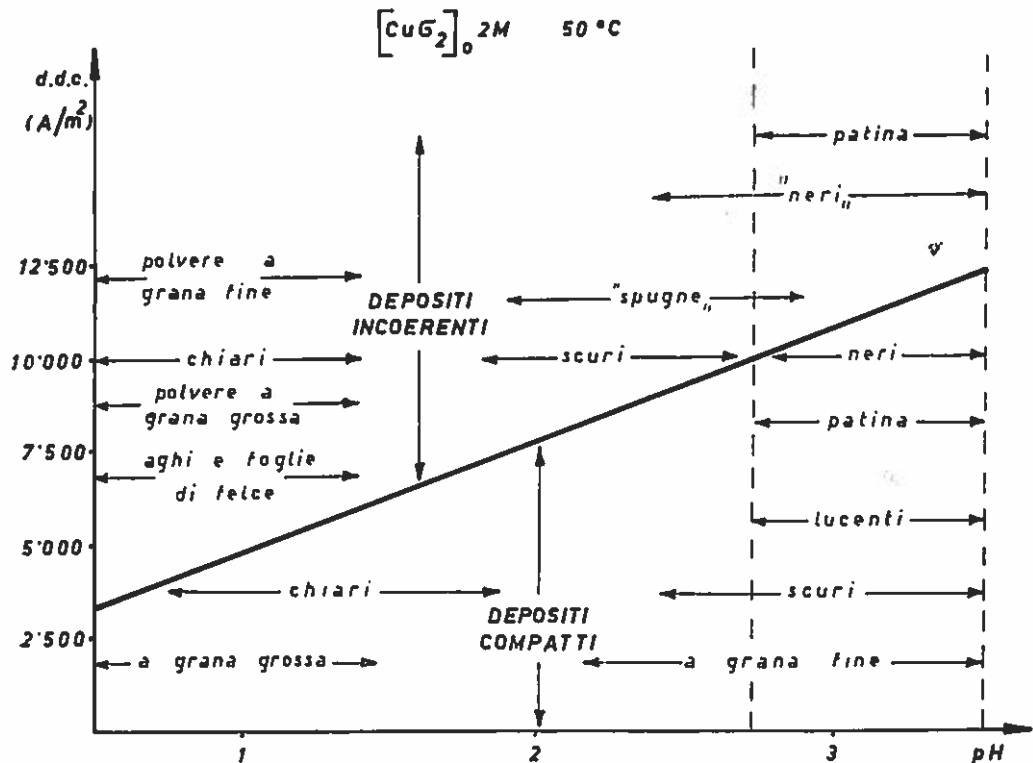


Fig. 58 Caratteristiche dei depositi di Cu da bagni solfammici (catodo rotante).

Come anche rilevato da altri autori (31), le polveri di Cu, ottenute da bagni solfammici, non contengono praticamente ossigeno, mentre quelle ottenute da bagni solforici, o peggio ancora perclorici, o acetici, sono inquinate da composti basici, essenzialmente Cu_2O .

L'assenza di inquinamento, nel caso dei bagni solfammici, è da attribuirsi alla già sottolineata azione complessante dell'anione, nei riguardi di Cu(I).

Inoltre, in relazione alla ben nota caratteristica dell'anione solfammico di non interferire nei processi elettrodici, si ha anche assenza di inibizione diretta.

Infine, se si considera che, nelle condizioni di ottenimento delle polveri (alte d.d.c., bassi valori di $[\text{Cu}\sigma_2]$), la formazio-

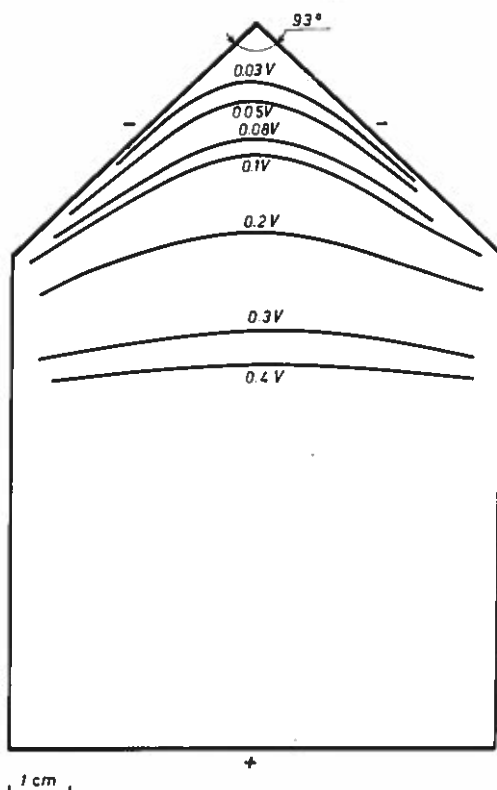


Fig. 59 Cella di Hull simmetrica utilizzata per determinare le distribuzioni della deposizione catodica e dell'attacco anodico di Cu in bagni di $\text{Cu}\sigma_2$. E' riportato anche l'andamento delle superfici equipotenziali corrispondenti alla distribuzione primaria, rilevato operando con: elettrodi e sonda di Pb, in bagno di $\text{Pb}\sigma_2$ 0,5 M, pH 4,5; d.d.c. catodica media 75 A/m^2 ; 25°C; con agitazione del bagno.

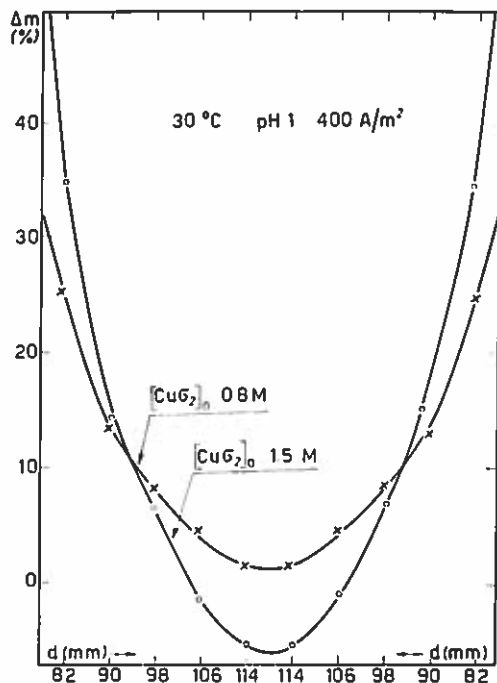


Fig. 60 Influenza di $[\text{Cu}\sigma_2]$ sulla distribuzione della deposizione catodica di Cu da bagno solfammico. Il valore indicato di d.d.c. si riferisce alla d.d.c. catodica media. Durata dell'elettrolisi $t = 30'$.

ne di Cu(I) è trascurabile e quindi mancano le complicazioni (alterabilità dei bagni e abbassamento dei rendimenti di corrente), legate a presenza di Cu(I) in soluzione, si comprende l'interesse dell'impiego di questi bagni per questa particolare applicazione.

1) Distribuzione della deposizione catodica e dell'attacco anodico di Cu in bagni di $\text{Cu}\sigma_2$

Le determinazioni di rendimento di corrente effettuate permettono, nota la distribuzione di corrente sull'elettrodo, in funzione del posto, di risalire alla legge di distribuzione effettiva della deposizione catodica o dell'attacco anodico.

La distribuzione effettiva della d.d.c. sull'elettrodo è determinata, oltre che dai fattori geometrici e dalla conducibilità del bagno, anche dalle sovratensioni, funzioni della d.d.c. stessa. La distribuzione effettiva della massa separata è poi correlabile a quella della corrente, tramite i rendimenti di corrente, a loro volta funzioni locali della d.d.c.

I risultati esposti, circa la dipendenza dei rendimenti di corrente e di $[Cu(I)]$ da: d.d.c., pH, $[Cu^{2+}]_0$ e T trovano conferma nelle determinazioni di distribuzione della deposizione, o dell'attacco, di Cu in soluzioni solfammiche, effettuate in celle di Hull simmetriche (fig. 59).

La distribuzione del deposito, espressa come variazione di massa di ciascuna striscia del catodo, rapportata percentualmente alla somma algebrica (in valore assoluto)* delle variazioni di massa di tutte le strisce ($\Delta m\%$), in funzione della distanza della striscia stessa dall'anodo (d) è illustrata, a titolo di esempio, dalle figg. 60, 61, 62 per diversi valori di $[Cu^{2+}]_0$ (0,8 e 1,5 M) del pH (1 e 2) e di T (10-25-40-60 °C).

Conformemente all'influenza di d.d.c. e pH sui rendimenti di corrente, a 25 °C e $[Cu^{2+}]_0 = 0,8$ M, la distribuzione del deposito è più disuniforme ai pH più elevati.

Per quanto concerne l'influenza di T, si può rilevare come la disuniformità nella distribuzione dei depositi aumenti al crescere di T stessa e l'intervento della corrosione divenga sempre più rilevante.

A titolo di esemplificazione, in fig. 63, è riportata anche la distribuzione del deposito da soluzioni di Cu_2S_2 , paragonata con quella da soluzioni di $CuSO_4$, a parità di condizioni.

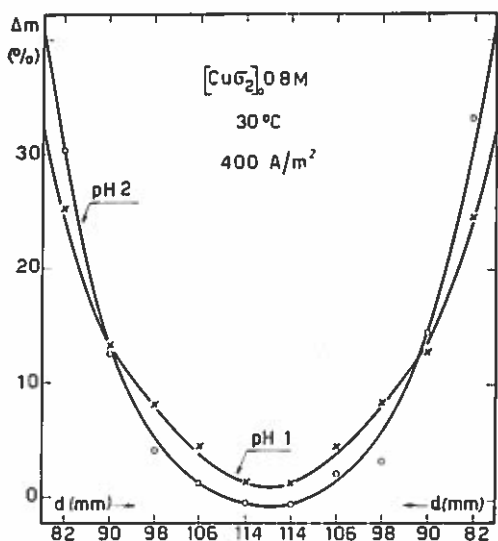


Fig. 61 Influenza del pH sulla distribuzione della deposizione catodica di Cu da bagno solfammico. Il valore indicato di d.d.c. si riferisce alla d.d.c. catodica media. $t = 30'$.

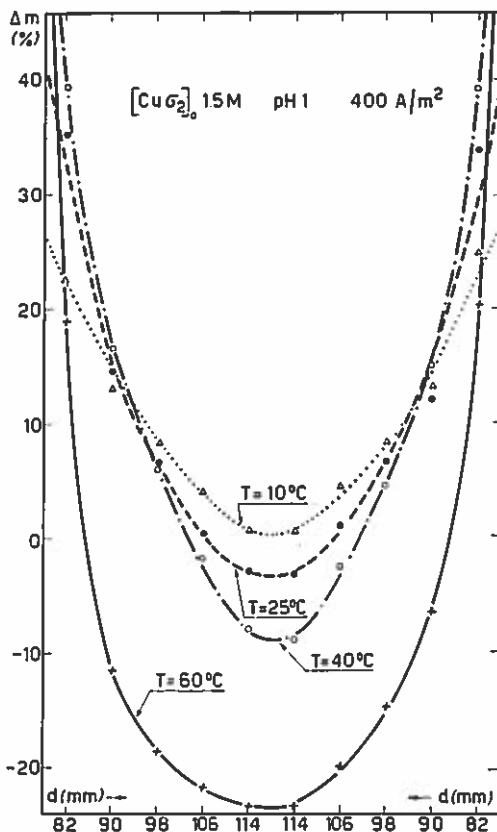


Fig. 62 Influenza di T sulla distribuzione della deposizione catodica di Cu da bagno solfammico. Il valore indicato di d.d.c. si riferisce alla d.d.c. catodica media. $t = 30'$.

Per quanto concerne la distribuzione degli attacchi anodici, si osservano ancora le stesse influenze dei fattori, che intervengono a determinare l'andamento dei rendimenti di corrente anodici.

In particolare, gli aumenti di T, i quali, unitamente all'abbassamento delle d.d.c., determinano notevoli incrementi del rendimento di corrente anodico (rispetto alla dissoluzione del Cu con formazione di Cu^{2+}), tendono a rendere uniforme la distribuzione dell'attacco.

La distribuzione dell'attacco in soluzione di Cu_2S_2 , paragonata con quella che si

* Ne consegue che, se la somma algebrica delle variazioni di massa delle 10 strisce che costituiscono il catodo è positiva, il valor medio delle curve di distribuzione è +10%; viceversa, se tale somma è negativa, il valor medio risulta -10%.

ha in soluzione di CuSO_4 , è riportata in fig. 61.

Come commento di carattere generale, si può quindi osservare che, dal lato catodico, la disuniformità della distribuzione del deposito è esaltata, rispetto a quella della corrente, in relazione alla marcata diminuzione, al diminuire della d.d.c., del rendimento di deposizione di rame metallico.

Viceversa, all'anodo, alla disuniformità della distribuzione della corrente, corrisponde una disuniformità dell'attacco molto attenuata, in quanto il rendimento di corrente, rispetto alla dissoluzione anodica, cresce al diminuire della d.d.c.

I fattori, che tendono ad uniformare la distribuzione dell'attacco anodico, rendono invece più disuniforme la distribuzione della deposizione catodica.

5) Applicazioni dei bagni solfammici al decapaggio di Cu e leghe

La particolare azione di attacco delle soluzioni di H_2S nei confronti degli ossidi rameosi e rameici e, in genere, delle patine superficiali formatesi in seguito a esposizione atmosferica, o a contatto con particolari ambienti in condizioni particolari (ad es.: composti formati durante la lavorazione di Cu); azione cui si accompagna invece un attacco molto modesto (addirittura nullo in assenza di reagenti riducibili, quali O_2 , Cu^{2+} ecc.) della superficie metallica, rende particolarmente indicato l'impiego di questi bagni a scopi di decapaggio di materiali metallici a base di Cu, soprattutto qualora interessi avere un'azione: selettiva nei confronti dei composti e uniforme, anche se non particolarmente veloce, e che non lasci depositi e non sia comunque accompagnata da sviluppo di fumi nocivi.

Queste caratteristiche del resto si manifestano anche nei confronti di altri composti, quali carbonati ecc., ed hanno già fatto proporre (32) l'impiego dei bagni stessi per la pulitura di materiali metallici (bronzi ecc.) a fini archeologici.

Le prove effettuate su Cu proveniente da ricottura (e quindi ricoperto da una patina nera), o su ottoni, bronzi, leghe cupronichel di varia provenienza e grado di ossidazione superficiale hanno messo in rilievo l'influenza sulla velocità di decapaggio soprattutto di T, mentre secondariamente appare l'influenza di $[\text{H}_2\text{S}]$.

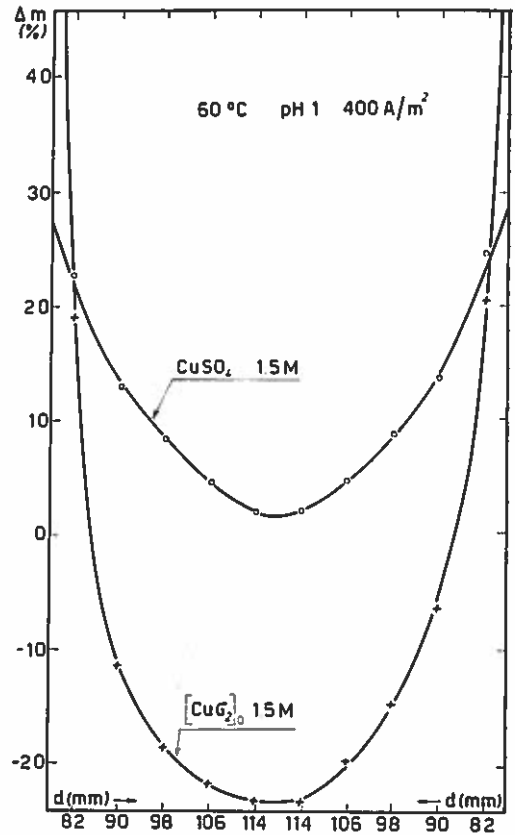


Fig. 63 Curve di distribuzione della deposizione catodica di Cu da bagno di CuS_2 e di CuSO_4 . Il valore indicato di d.d.c. si riferisce alla d.d.c. catodica media. $t = 30'$.

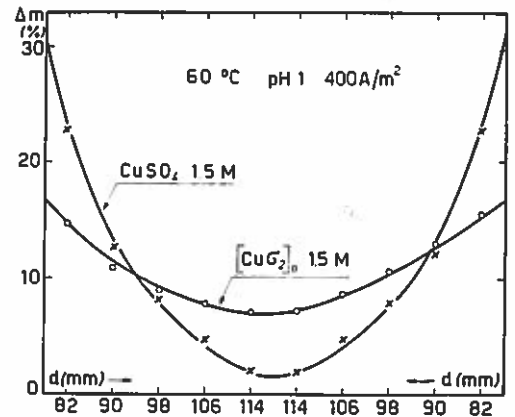


Fig. 64 Curve di distribuzione dell'attacco anodico di Cu in bagno di CuS_2 e di CuSO_4 . Il valore indicato di d.d.c. si riferisce alla d.d.c. anodica media. $t = 30'$.

Non si sono riscontrati apprezzabili aumenti nella velocità di decapaggio alzando $[H\sigma]$ oltre i 50 g/l, mentre la già citata influenza di T consiglia di lavorare al di sopra di 50°C.

Al solito le aggiunte di Na^+ determinano separazione sulla superficie metallica di film ricoprenti (composti $Cu(I)-Na$); le aggiunte di altri solfammati non sembrano avere apprezzabili influenze sull'attacco dell'ossido e favoriscono al contrario quello del Cu. Al solito, agenti bagnanti, quali: colligeneol, solfonati vari, ecc. facilitano l'azione d'attacco.

6) Pile

Il diverso valore delle tensioni, misurate tra elettrodi di Pt ed a calomelano, o di Cu ed a calomelano, in elettroliti solfammatici diversi, ha suggerito l'eventuale utilizzazione di sistemi del tipo:



(dove M = Na, K, Li, H, Ca, Mg, Cu) come generatori di energia elettrica.

Le tensioni misurate a circuito aperto possono raggiungere anche 500 mV.

Se il catodo è costituito da Au o grafite, le tensioni sono molto vicine a quelle con Pt (Inox e Ti danno pure tensioni vicine a quelle con Pt; ma molto meno riproducibili, oltre che molto polarizzabili sotto corrente). Se invece il catodo è costituito da Cu, la tensione è minore di ≈ 200 mV.

Le aggiunte controllate di soluzioni solfamiche contenenti Cu^+ , nell'uno o nell'altro dei due scomparti, agiscono sempre nel senso di abbassare le tensioni suddette.

Se ad uno scomparto contenente Cu^+ si aggiunge $Na\sigma$, la tensione risale, in relazione alla separazione del composto di $Cu(I)$ e di Na.

Il passaggio della corrente in questa pila, ottenuto chiudendo su una resistenza la pila stessa, comporta, al catodo e all'anodo rispettivamente le reazioni



Man mano che si forma Cu^+ in soluzione, la tensione catodica del Pt (rispetto all'E.R.) si snobilita notevolmente, anche per piccole quantità di Cu^+ prodotte. Molto meno polarizzabile è invece l'anodo, in queste condizioni.

L'aggiunta di $Na\sigma$ o $K\sigma$ nei due scomparti, determinando separazione (all'anodo e al catodo) di composti rameosi; mantiene sempre bassa $[Cu^+]$ e quindi elevata la tensione del sistema.

Sotto corrente, tuttavia, queste aggiunte provocano passivazione per ricoprimento degli elettrodi stessi da parte di questi composti.

Se pur le tensioni a circuito aperto, in assenza di Cu^+ , possono raggiungere valori dell'ordine di 500 mV, a circuito chiuso le forti polarizzazioni di concentrazione, le resistenze dovute ai setti e agli strati passivanti, annullano la tensione ai morsetti già a correnti inferiori ai 10 A/m².

* * *

Siamo lieti di ringraziare i periti chimici Giancarlo Razzini e Carlo Galli, per la preziosa collaborazione prestata nella realizzazione della parte sperimentale.

Bibliografia

1. R. PIONTELLI, G. F. PATUZZI - Metall. Italiana 34, 215 (1942); S. H. MAHON, A. R. BERENS - J. Am. Chem. Soc. 72, 3571 (1950); J. P. CANDLIN, R. G. WILKINS - J. Chem. Soc., 4236 (1960); B. E. FLEISCHFRESSER, I. LAUDER - Australian J. Chem. 15, 242 (1962).
2. G. TREMOLADA, L. ARDUINI - Electrochimica Metallorum 1, 457 (1966).
3. R. J. KENDRICK, S. A. WATSON - Electrochimica Metallorum 1, 320 (1966).
4. IRVING, WILLIAMS - Nature 162, 746 (1948); J. Chem. Soc. 3417 (1953) - IRVING, In « Coordination Chemistry », 1959, p. 13; R. G. WILKINS, A. R. BURKIN - J. Chem. Soc. 127 (1950).
5. E. DIVERS, T. HAGA - J. Chem. Soc. 69, 1634

(1896); K. A. HOFMANN, E. BIESALSKI, E. SÜDERLUND - Ber. 45, 1731 (1912); L. CHAUMETON - Comp. Rend. 202, 1783 (1936).

6. R. PIONTELLI: CITCE 3^{ma} R. (Berne 1951) Manfredi, Milan 1952, p. 275, 357; Gazz. Chim. Ital. 85, 665 (1955); Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett. 88, 51 (1955); « Elementi di teoria della corrosione a umido dei materiali metallici », Longanesi, Milano, 1961.

7. R. LUTHER, Z. Phys. Ch. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901); R. PIONTELLI, Gazz. Chim. Ital. 66, 787 (1936); 68, 173 (1938).

8. S. PROCOPIU, J. Chim. Physique 34, 236 (1937); E. NEWBERY, G. A. SMITH, Trans. Electrochem. Soc. 73, 261 (1938); C. G. FINK, H. B. LIN-

- ford, *Trans. Electrochem. Soc.* **72**, 461 (1937); J. F. CHITTUM, H. HUNT, *Trans. Electrochem. Soc.* **71**, 207, 218 (1937); U. R. EVANS, *Trans. Electrochem. Soc.* **71**, 217 (1937).
9. R. PIONTELLI - *Electrochim. Metall.* **1**, 5 (1966).
 10. G. POLI, L. PAGANINI - *Ann. Chim.* **48**, 407 (1958); G. POLI, B. RIVOLTA - *Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett.* **93**, 262 (1959).
 11. J. O'M. BOCKRIS, M. ENYO - *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1187 (1962).
 12. R. PIONTELLI, G. POLI, L. PAGANINI - *Rend. Ist. Lomb. Sc. Lett.* **91**, 355 (1957).
 13. H. LEIDHEISER, A. T. GWATHMEY - *Trans. Elect. Soc.* **91**, 95 (1947); F. W. YOUNG, A. T. GWATHMEY - *J. Appl. Phys.* **31**, 225 (1960).
 14. R. PIONTELLI, G. SERRAVALLE - *Z. Elektrochem.* **62**, 759 (1958).
 15. F. FOERSTER - « *Elektrochemie Wässeriger Lösungen* », J. A. Barth, Leipzig (1922); F. FOERSTER, O. SEIDEL - *Z. Anorg. Chemie* **14**, 106 (1897).
 16. R. P. NEVRS, R. L. HUNGERFORD, E. W. PALMER - *Plating* **41**, 1301 (1954).
 17. V. F. LUCELY - *Briths Corrosion J.* **1**, 9, 53 (1955).
 18. J. L. ROBINSON, P. F. KING - *J. Electrochem. Soc.* **108**, 36 (1961); M. E. STRAUMANIS - *J. Electrochem. Soc.* **108**, 1087 (1961); M. E. STRAUMANIS, B. K. BHATIA - *J. Electrochem. Soc.* **110**, 357 (1963).
 19. B. RIVOLTA, L. PERALDO DICELLI - *La Metall. Ital.* **50**, 487 (1958).
 20. GLAUNER GLOCKER - *Z. Krist.* **80**, 377 (1931).
 21. G. TAMMANN, F. SARTORIUS - *Z. Anorg. Allg. Chem.* **175**, 97 (1928).
 22. R. PIONTELLI - Brevetto Italiano n. 437889 (1946-48).
 23. L. CAMBI, R. PIONTELLI - *R. C. Ist. Lomb. Sc. Lett.* **72**, 128 (1938); L. CAMBI, R. PIONTELLI - Brevetto Italiano n. 368, 821 (1938-39).
 24. R. PIONTELLI, A. GIULOTTO - *Chimica Industriale* **21**, 478 (1939); R. PIONTELLI - *Korr. Metall schutz* **19**, 110 (1943).
 25. M. E. CUPERY - *U.S.P.* **2**, 318, 592 (May 11, 1943).
 26. L. ADES - *Metal Finishing J.* **3**, 477 (1957).
 27. H. M. SAMMOUR - *Metall. Italiana* **50**, 389 (1958).
 28. S. VENKATACHALAM - *T. L. RAMA CHAR - Electroplating Metal Finishing* **11**, 3 (1961); S. VENKATACHALAM - *J. Sci. Industr. Res.* **21**, 145 (1962).
 29. L. PERALDO DICELLI, C. ROMAGNANI - *Electrochimica Metallorum* **1**, 137 (1966).
 30. D. MAZZA, P. PEDEFFERI, R. PIONTELLI, F. SINISCALCO - *Electrochimica Metallorum* **1**, 441 (1966).
 31. M. KIRUCHI, T. TAKIGUCHI, M. YANAGISAWA - *Tokio Kogyo Shikensei Hokoku* **58**, 236 (1963).
 32. R. PIONTELLI - Questo volume: Special and possible applications of sulfamate baths.