

Ricerche sullo sviluppo elettrodico di gas e sugli effetti anomali che lo accompagnano

I - Sviluppo da soluzioni acquose

**R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI,
A. TOGNONI**

Istituto di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia del Politecnico di Milano. Laboratorio del Gruppo di Ricerca « Elettroliti e Processi Elettrochimici » del C.N.R.

RIASSUNTO - Riassunto dei risultati di un'indagine sistematica: 1) sugli aspetti morfologici dello sviluppo di H_2 , O_2 , Cl_2 , da soluzioni acquose diverse, sia in regime normale, sia in condizioni di « effetto elettrodico », su elettrodi sia piani orizzontali, sia verticali, di platino, grafite (e per le catodiche anche alluminio e rame), nonchè filiformi e con e senza contorni isolanti; 2) sui valori critici di corrente per l'insorgenza dell'effetto stesso e sui valori di corrente una volta che l'effetto è instaurato.

ABSTRACT - *RESEARCHES ON THE ELECTROLYTIC GAS EVOLUTION AND ON THE ASSOCIATED ANOMALOUS EFFECTS - I EVOLUTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS.* Abridged presentation of the results of a systematic research work on: 1) the morphological aspects of the development of H_2 , O_2 , Cl_2 from different aqueous solutions, in the normal and anomalous conditions range, with Pt and graphite electrodes (also with Al and Cu cathodes): either horizontal and vertical plane or in form of wires, in various boundary conditions; 2) the critical current values for the occurrence of the « electrode effects » and the currents during the effect.

Premessa

Nei processi elettrodici, che implicano sviluppo di gas, per adeguati aumenti della densità di corrente (d.d.c.), si perviene sempre a condizioni critiche nella eliminazione dei gas stessi.

Sono ben noti i fenomeni anomali (cosiddetti fenomeni di « effetto anodico », EA), che intervengono agli anodi di carbone delle celle per la produzione di alluminio, sui quali si ha sviluppo essenzialmente di anidride carbonica.

Sempre nel campo dell'elettrolisi ignea, analoghi fenomeni si manifestano anche nei processi di sviluppo di fluoro, o di ossigeno, ancora da bagni criolitici, su anodi inerti; di cloro da cloruri fusi; di ossidi di azoto e ossigeno (ed, eventualmente, anidride carbonica, su anodi di carbone) da nitrati fusi; ancora di anidride carbonica e ossigeno da carbonati fusi, ecc.

Meno noti, anche perchè le condizioni di intervento sono molto lontane da quel-

le usuali di lavoro, sono gli effetti anomali che si presentano nell'elettrolisi in soluzioni acquose, ad es. quando si abbia sviluppo anodico di ossigeno, o cloro, e catodico di idrogeno da soluzioni acquose e con materiali elettrodici assai diversi*.

Nè la natura dell'elettrolita, nè quella del gas svolto nel processo elettrodico, nè quella dell'elettrodo, o la sua polarità, sono, quindi, di per sè, determinanti ai fini dell'insorgenza di questi fenomeni anomali, che indicheremo genericamente con il nome di « effetti elettrodici » (EE).

A condizioni critiche nell'eliminazione dei gas si perviene anche quando lo sviluppo dei gas stessi non abbia luogo in seguito a processi di natura elettrochimica; ma ad es. per ebollizione di liquidi a contatto con una superficie solida riscaldante (« burnout »).

* Un « effetto catodico » (EC), che potrebbe attribuirsi a sviluppo di sodio gassoso, è stato da noi riscontrato anche nell'elettrolisi di bagni criolitici (1).

L'analogia fra le condizioni di EE e quelle di « burnout » si riscontra, anzitutto, nell'andamento delle curve caratteristiche, che si ottengono riportando la d.d.c., o rispettivamente il flusso termico specifico trasmesso ψ (grandezze nei due casi espressive del volume di gas prodotto per unità di tempo e di area), in funzione della tensione anodica, o rispettivamente della differenza di temperatura tra superficie riscaldante e massa liquida (grandezze espressive, invece, della « forza motrice » richiesta perchè lo sviluppo gassoso avvenga con la velocità imposta).

L'analogia sussiste anche quando si considerino i fattori, dai quali, nell'uno e nell'altro caso, dipende la d.d.c. critica (i_c), o rispettivamente il flusso critico specifico (ψ_c).

Nello stesso senso, che è quello di aumentare i_c , o ψ_c , agiscono ad esempio: le forme e orientazioni della superficie elettrodica, o riscaldante, alle quali corrisponde una più agevole eliminazione dei gas prodotti; le vibrazioni meccaniche impresses alle superfici stesse, o l'agitazione della massa liquida; gli incrementi della pressione agente, ecc.

Sia nel caso dell'EE, sia in quello del « burnout », a determinare le condizioni di loro insorgenza intervengono anche la natura e lo stato di superficie del materiale elettrodico, o costituente la parete riscaldante.

L'analogia risulta particolarmente evidente anche all'osservazione diretta (resa possibile dall'impiego di tecniche cinematografiche ultraveloci) e non solo fra i fenomeni di EE e quelli di « burnout », ma anche fra le classi di condizioni, in cui lo sviluppo gassoso si effettua, prima dello stabilirsi delle condizioni anomale, e cioè: sviluppo in forma « nucleata » in un primo intervallo, e « regime di transizione » in un successivo intervallo di d.d.c., o di ψ (2).

Peraltro, a causa della diversità di condizioni di formazione dei gas, tra i due casi: di sviluppo di gas elettrodico da un lato, e di ebollizione dall'altro, sussistono ovviamente anche differenze, sulle quali torneremo.

Lo studio dei fenomeni di EA è stato già da noi dettagliatamente svolto correlando, in relazioni fenomenologiche, i valori medi delle variabili operative, che intervengono a determinare l'insorgenza dei fenomeni stessi e cioè: intensità di

corrente (\mathcal{I}), composizione del bagno, temperatura (T), pressione (P), area (A) e forma degli anodi, vibrazioni meccaniche imposte agli stessi, ecc.

Nel caso dei bagni criolitici contenenti Al_2O_3 e con anodi in grafite, abbiamo potuto dimostrare (3) che, fra intensità di corrente critica (\mathcal{I}_c) per l'insorgenza dell'EA e le principali fra le variabili suddette, sussistono relazioni del tipo:

$$\mathcal{I}_c = \varphi \cdot (a + bT) \cdot A^n \cdot (c + [Al_2O_3]^m),$$

ove: a, b, c, n, m sono costanti empiriche e φ è un fattore di forma.

Non sono in precedenza mancati i tentativi di interpretazione anche del meccanismo di insorgenza dell'EA.

In generale, dai vari AA., sono stati indicati, quali uniche cause dell'insorgere dell'EA, aspetti riferentisi specificamente alle condizioni, che si riscontrano nelle celle per la produzione di alluminio.

Anche trascurando le argomentazioni, che si possono portare contro tali interpretazioni, nei singoli casi; si deve rilevare che la fenomenologia dell'EA, identica, come si è visto, per una notevole parte degli aspetti, nel caso dei bagni di cloruri e di fluoruri fusi e delle soluzioni acquose, rende difficile l'accettazione di spiegazioni esclusivamente basate su proprietà peculiari dell'uno o dell'altro tipo di bagno.

Non è mancata qualche interpretazione di carattere più generale, riguardante le condizioni di bagnamento e quindi le proprietà interfacciali al contatto trifasico: bagno-anodo-gas, con eventuale partecipazione di azioni elettrostatiche (4, 5).

E' ovvio che, ai fini dell'insorgenza dell'EA, si debbano ritenere essenziali tutte le proprietà chimico-fisiche delle fasi in gioco, le quali influenzano la bagnabilità della superficie anodica, e la sostituzione della fase gassosa al bagno a contatto con la superficie anodica.

D'altra parte, gli aspetti dinamici dell'EA, come il suo insorgere improvviso, i fenomeni oscillatori, ecc. difficilmente possono essere spiegati, considerando solo le variazioni nel tempo delle proprietà suddette; e cioè sulla base di concetti essenzialmente statici, quali l'angolo di contatto al confine trifasico: solido-liquido-gas.

Un'interpretazione di carattere generale, che è stata proposta, e la quale potrebbe spiegare anche gli aspetti dinamici

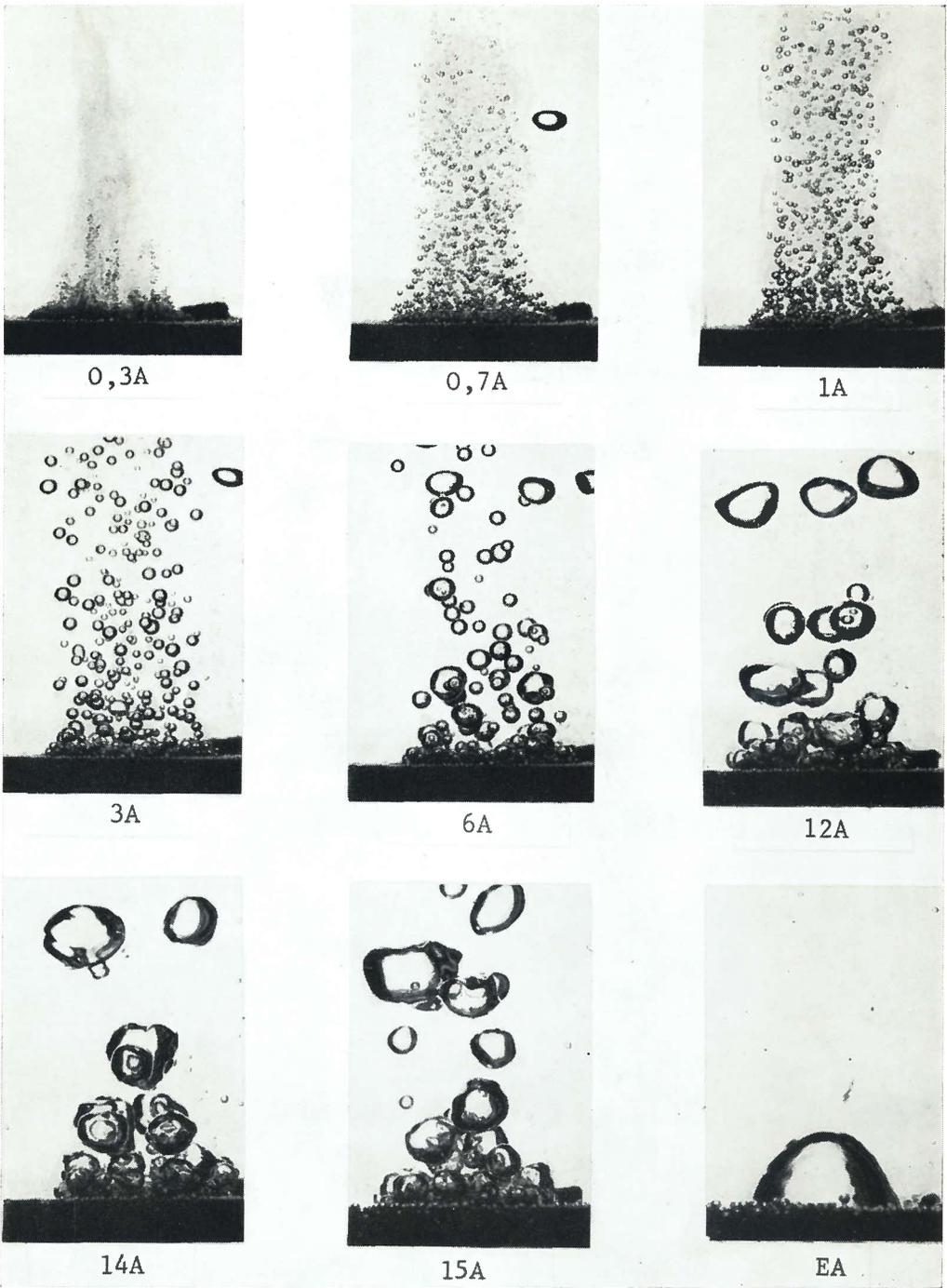


Fig. 1 Sviluppo di cloro su anodo: piano-orizzontale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 2 N di HCl. 20°C. $\mathcal{G}_C = 15,5 \text{ A}$. $\mathcal{G}_E = 1,8 \text{ A}$. $\times 3$.

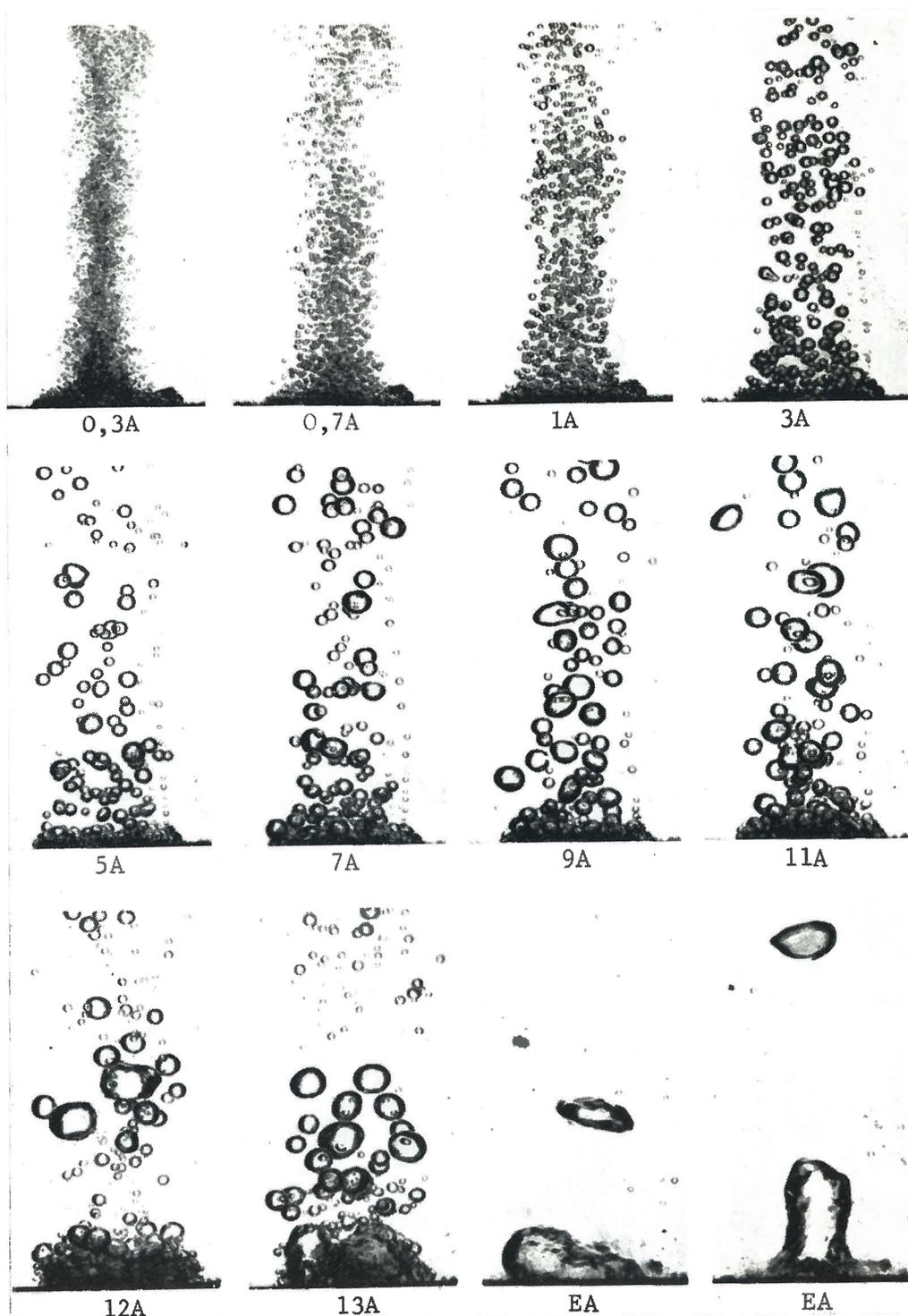


Fig. 2 Sviluppo di ossigeno su anodo: p.lano-orizzontale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 2 N di H_2SO_4 . 20 °C. $\mathcal{J}_C \approx 13 \text{ A}$. $\mathcal{J}_E = 3 \text{ A}$. $\times 3$.

dei fenomeni di EA, è quella (6) che indica nell'ebollizione del bagno, in seguito a incrementi locali di temperatura, la causa dell'insorgere dell'EA stesso.

In effetti, all'anodo, ai prodotti gassosi dell'elettrolisi, possono aggiungersene altri, derivanti dalla vaporizzazione locale del bagno.

In condizioni particolari, in soluzioni acquose, le elevate dissipazioni anodiche possono implicare incrementi locali di T, tali che la tensione di vapore del bagno divenga anche una frazione apprezzabile della pressione totale.

In generale, però, specie in sali fusi, quando si operi in condizioni lontane da quelle di ebollizione, l'osservazione diretta mostra che la guaina gassosa, che isola l'anodo dal bagno, è praticamente costituita solo da gas elettrodici. Infatti, non si ha apparente condensazione delle bolle, dopo il loro distacco dall'elettrodo, o successivamente all'apertura del circuito.

Gli scopi della presente ricerca sono stati i seguenti:

1. riprendere, in forma più generale, lo studio delle circostanze, che possono influenzare le condizioni di sviluppo di gas agli elettrodi, ed in particolare i fenomeni di permanenza e distacco delle bolle alla superficie elettrodica e di loro coalescenza a formare guaine gassose, atte ad isolare la superficie elettrodica dal contatto con il bagno;

2. approfondire l'analogia tra le condizioni critiche di sviluppo di gas elettrodico e quelle di « burnout »;

3. studiare sistematicamente, sui sistemi più idonei a consentire l'osservazione sperimentale ed in particolare il rilievo cinematografico, l'influenza dei diversi fattori controllabili, onde pervenire anche a criteri interpretativi di presumibile validità generale.

Benchè, come vedremo, la conclusione principale della presente indagine sia quella di riconoscere nei fenomeni di instabilità idrodinamica la condizione più essenziale per rendere critico lo sviluppo di gas alla superficie elettrodica; abbiamo ritenuto opportuno un riesame critico dei fenomeni di sviluppo elettrodico di gas in regime normale e delle teorie al riguardo, nonchè un'analisi delle inerenti circostanze che possono influenzare gli aspetti quantitativi dei fenomeni anomali.

Lo studio delle condizioni di aderenza e distacco delle bolle gassose da una superficie elettrodica, permette di individuare i principali fattori (geometrici, superficiali, ecc.), da cui dipende lo svolgimento di gas in condizioni « normali ».

Tali fattori ed altri, non considerati nelle usuali teorie inerenti agli equilibri interfacciali, intervengono anche a stabilire il campo di condizioni, nel quale si verifica la transizione al funzionamento anomalo e quindi possono condizionare gli aspetti quantitativi degli EE.

Le condizioni di lavoro sotto EE ritornano spesso ad avere carattere quasi-statico, in quanto le « guaine », o « cupole », che ricoprono più o meno completamente la superficie elettrodica, presentano proprietà: geometriche, di permanenza, e quindi effetti di schermo, largamente condizionati dalle stesse circostanze, che decidono i fenomeni di permanenza, od invece di distacco, delle bolle in condizioni quasi-statiche.

Il meccanismo di insorgenza delle condizioni critiche non appare peraltro interpretabile sulla base di concetti essenzialmente statici, che possono risultare preminenti solo ai fini delle condizioni di equilibrio (e che possono tornare ad influenzare il comportamento del sistema in condizioni di EE).

Assai più esauriente appare un'interpretazione basata su considerazioni di tipo esplicitamente idrodinamico.

Risulta evidente la necessità di meglio caratterizzare gli aspetti fenomenologici del problema, in particolare per quanto concerne la transizione: dal campo di funzionamento « normale » al campo « anomalo », e le circostanze, che possono conferire a quest'ultimo un certo carattere di permanenza.

Appare quindi necessaria un'indagine avente i seguenti principali obiettivi:

1. precisare gli aspetti morfologici dello sviluppo gassoso, prima e dopo l'insorgenza delle condizioni critiche, con l'ausilio di tecniche fotografiche e di ripresa cinematografica ultraveloce;

2. determinare le condizioni (in particolare il valore \mathcal{F}_c) dell'intervento dell'EE, precisando l'influenza:

- a. della natura del bagno, per quanto concerne: in sali fusi, la presenza di ossidi e di altri composti; in soluzioni acquose, la natura degli anioni e dei cationi

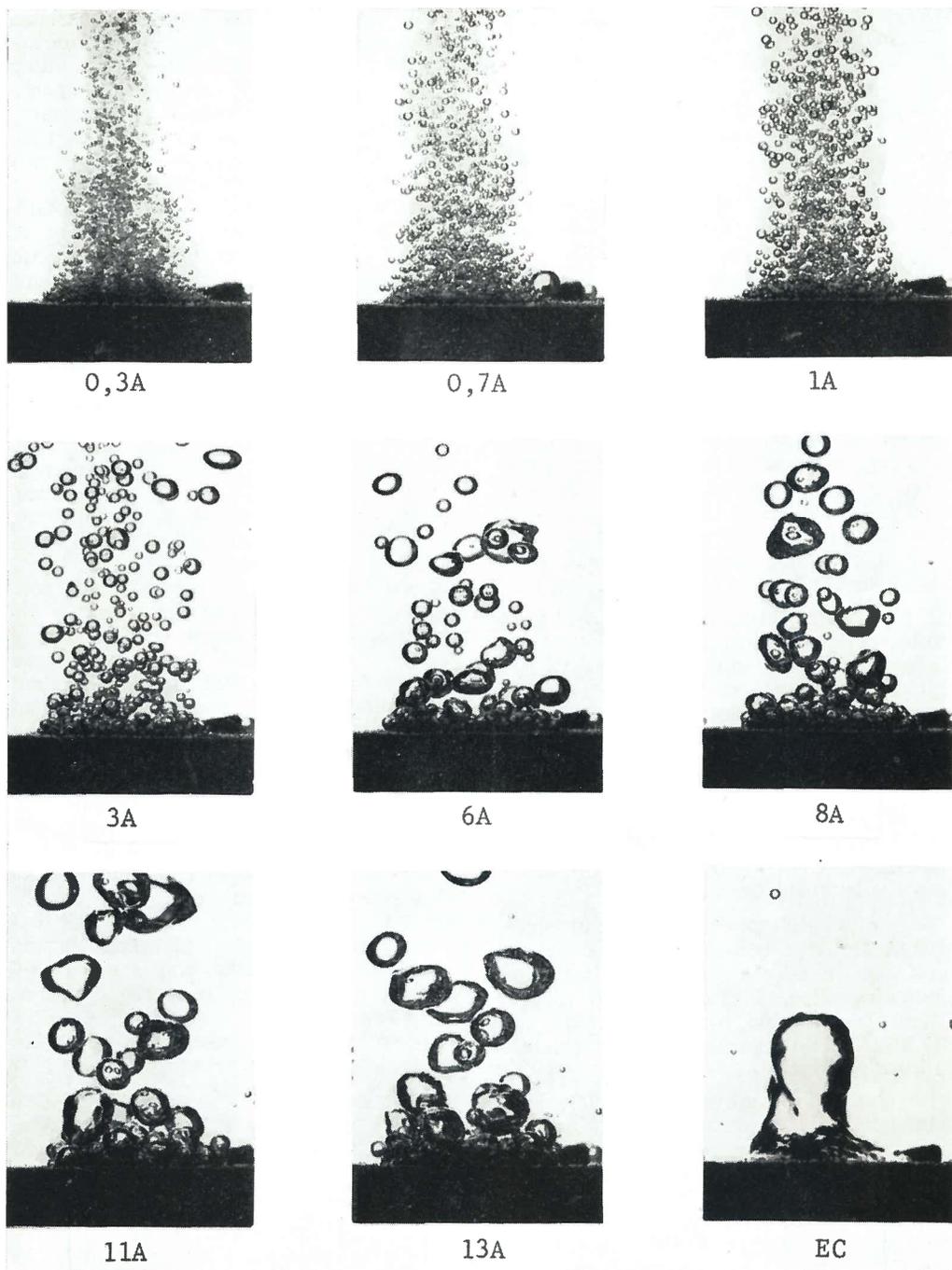


Fig. 3 Sviluppo di idrogeno su catodo: piano-orizzontale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 2 N di HCl. 20°C. $\mathcal{G}_C = 15 \text{ A}$. $\mathcal{G}_E = 2,5 \text{ A}$. $\times 3$.

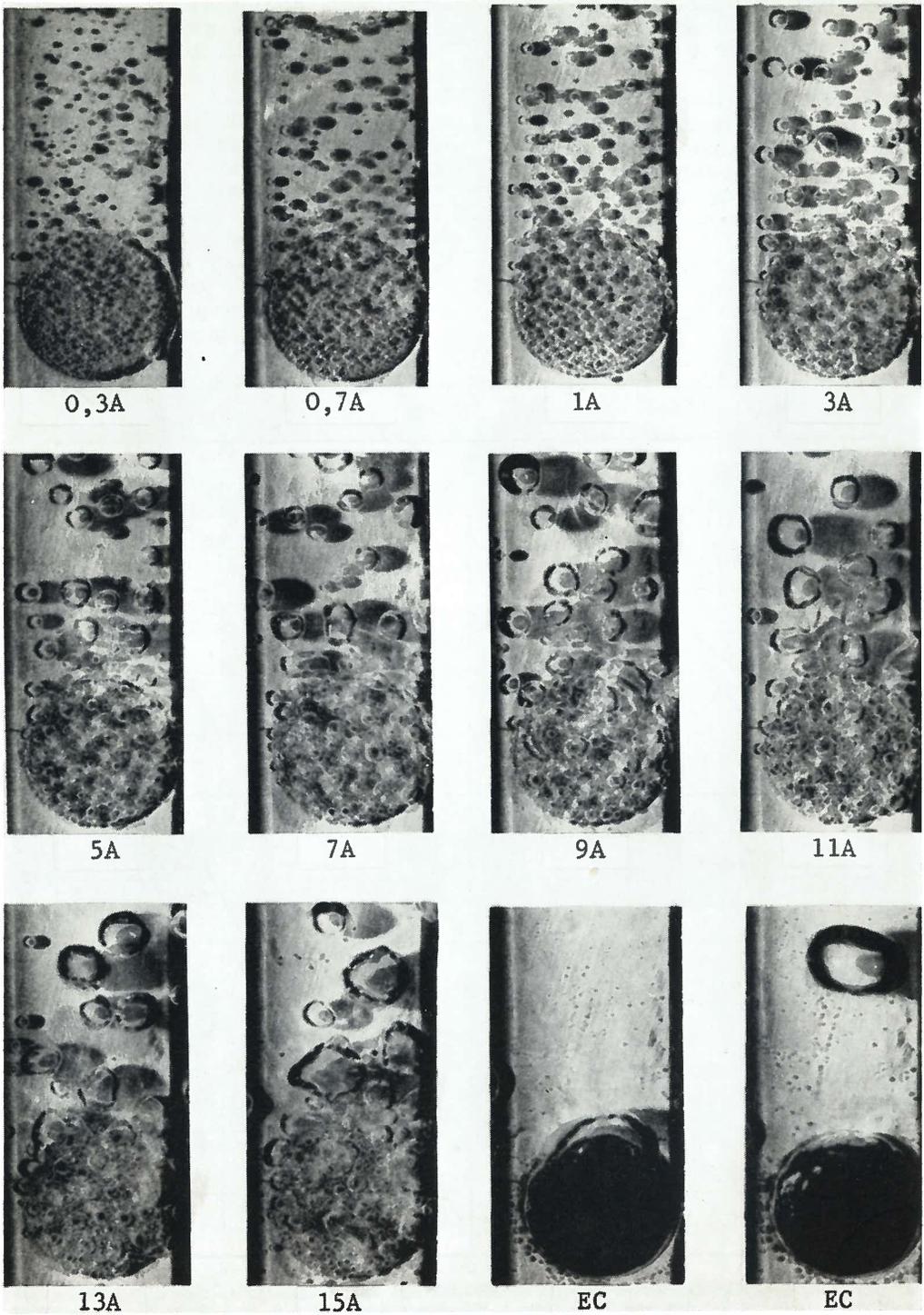


Fig. 4 Sviluppo di idrogeno su catodo: piano-verticale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 2 N di HCl. 20°C. $\mathcal{I}_C = 16,5 \text{ A}$. $\mathcal{I}_E = 3 \div 6 \text{ A}$. $\times 3$.

presenti e la loro concentrazione (in particolare, il pH) e le aggiunte di sostanze atte ad influenzare i fenomeni superficiali;

b. delle caratteristiche dell'elettrodo: polarità, natura chimica, forma, dimensioni, giacitura e grado di finitura superficiale; nonchè la natura e la forma dell'eventuale contorno isolante, introdotto per delimitarne la regione attiva di superficie;

c. delle condizioni di lavoro: T, agitazione delle soluzioni, condizioni di alimentazione elettrica (legge di incremento della d.d.c., ecc.).

Lo studio di un numero così elevato di variabili è reso praticamente necessario:

innanzitutto, dall'importanza che ciascuna di queste assume nel determinare: sia gli aspetti morfologici dello sviluppo gassoso, sia le condizioni di insorgenza dei fenomeni di instabilità; ed inoltre, dalla mancanza di riproducibilità di risultati (rilevata anche da altri AA. (7)) qualora le variabili stesse non siano controllate.

Nel corso dei nostri precedenti lavori (2, 3) alcuni dei problemi sopraelencati sono stati studiati sistematicamente. Abbiamo ora ritenuto opportuno estendere lo studio sperimentale del problema anche agli altri principali aspetti della questione, al fine sia di meglio precisare la inerente fenomenologia, sia di conseguire elementi e criteri interpretativi. Rinviando ad

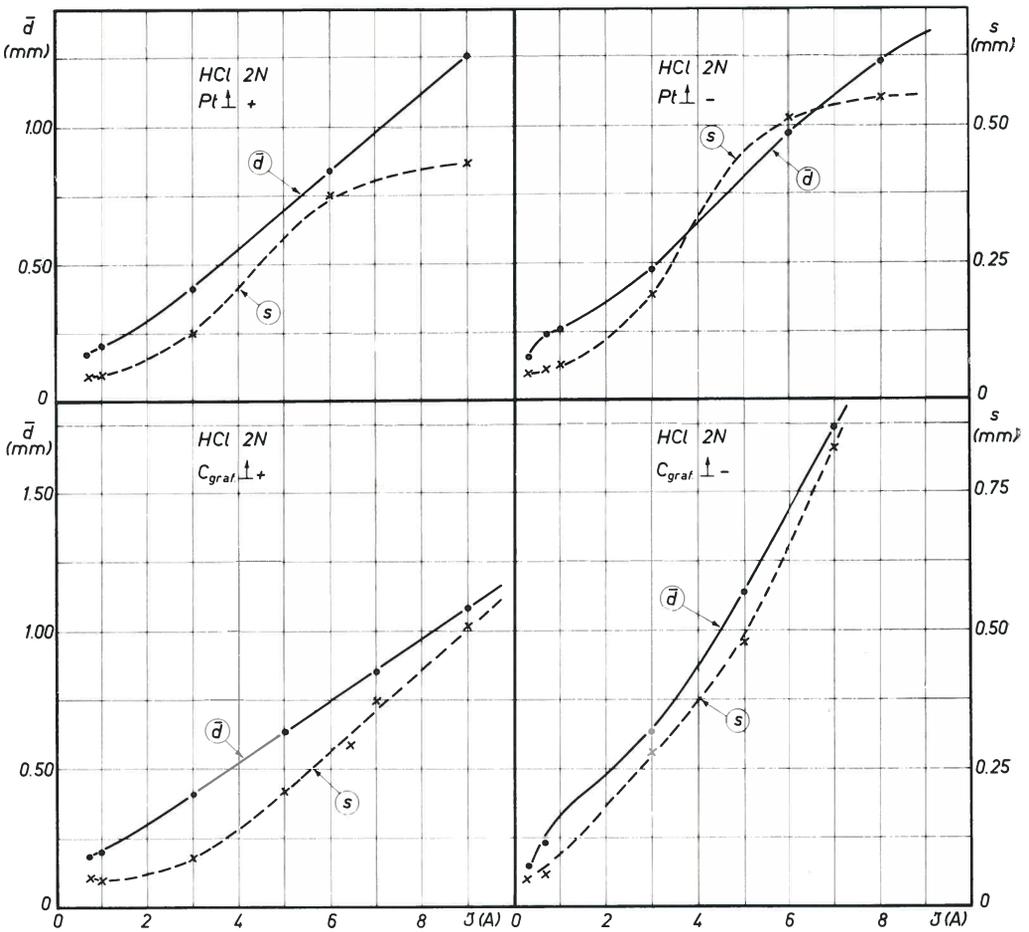


Fig. 5 Valori medio \bar{d} del diametro delle bolle e dispersione s attorno a \bar{d} , in funzione di J , in regime di elettrolisi normale. Elettrodo: piano-orizzontale rivolto in alto, con contorno isolante in azoturo di boro. T = 20 °C.

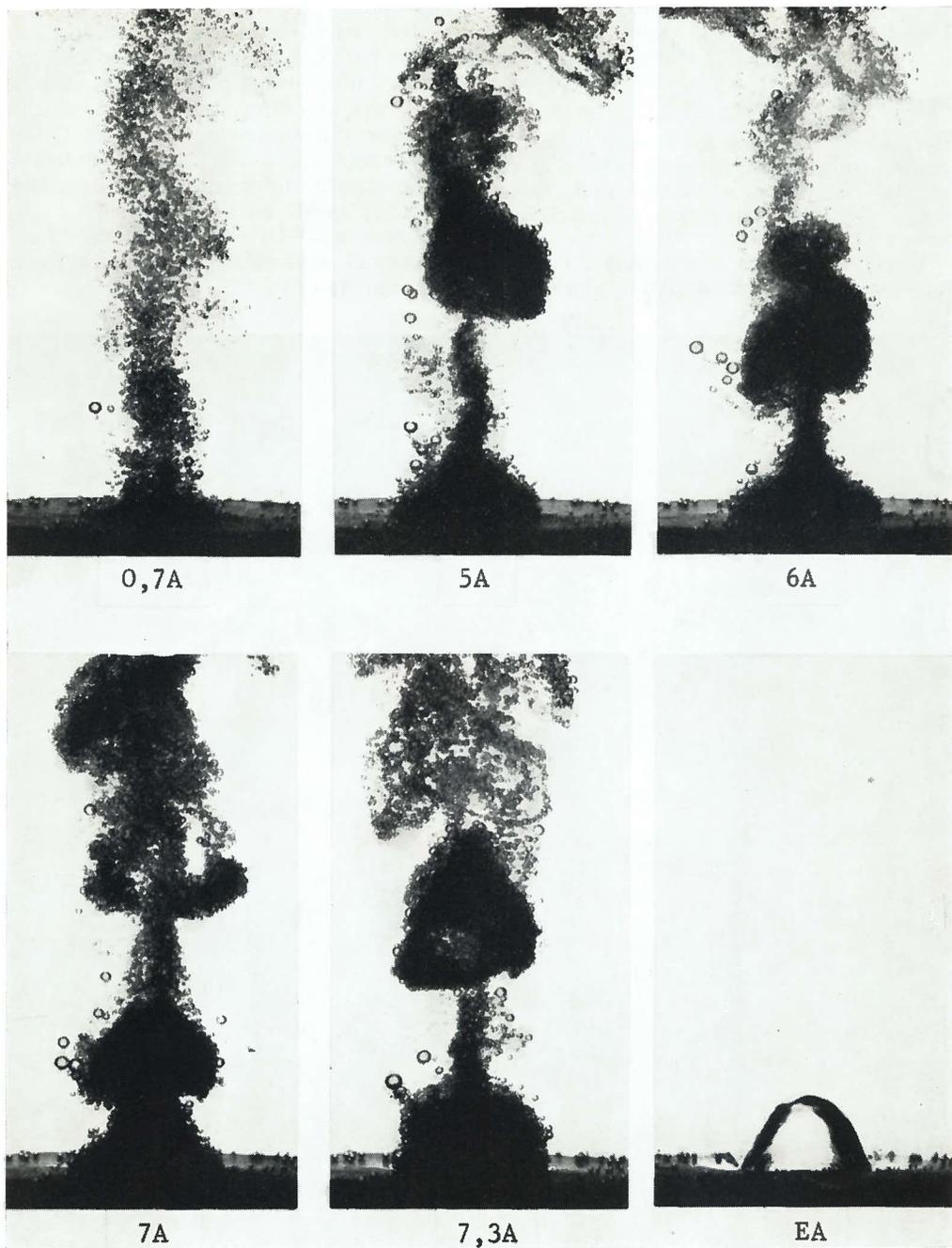


Fig. 6 Effetto dell'aggiunta di sostanze atte ad influenzare le tensioni interfacciali (manoxol IB 0,1 g/l) sullo sviluppo di cloro su anodo: piano-orizzontale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 2 N di HCl. 20 °C. $\mathcal{G}_C = 7,5 \text{ A}$. $\mathcal{G}_E \approx 1,5 \text{ A}$. $\times 3$.

una successiva nota, per quanto concerne i risultati in sali fusi, riassumiamo ora quelli inerenti a soluzioni acquose.

Parte sperimentale

Per quanto concerne le caratteristiche del circuito di alimentazione di cella e di registrazione (lenta o veloce) delle grandezze elettriche, rinviando ai precedenti lavori (2, 3).

Come celle, si sono utilizzati grossi recipienti in plexiglas a pareti piane, con

finestra in vetro ottico. In tal modo, oltre che conseguire una buona termostatazione dei bagni, è stato anche possibile realizzare: disposizioni geometriche atte ad assicurare un'uniforme distribuzione della corrente sull'elettrodo in istudio; nonché condizioni idonee per l'ottenimento di immagini fotografiche, o cinematografiche, esenti da deformazioni.

Anche gli elettrodi utilizzati: piani-orizzontali e verticali ($A = 0,5 \text{ cm}^2$) sono stati già descritti (2).

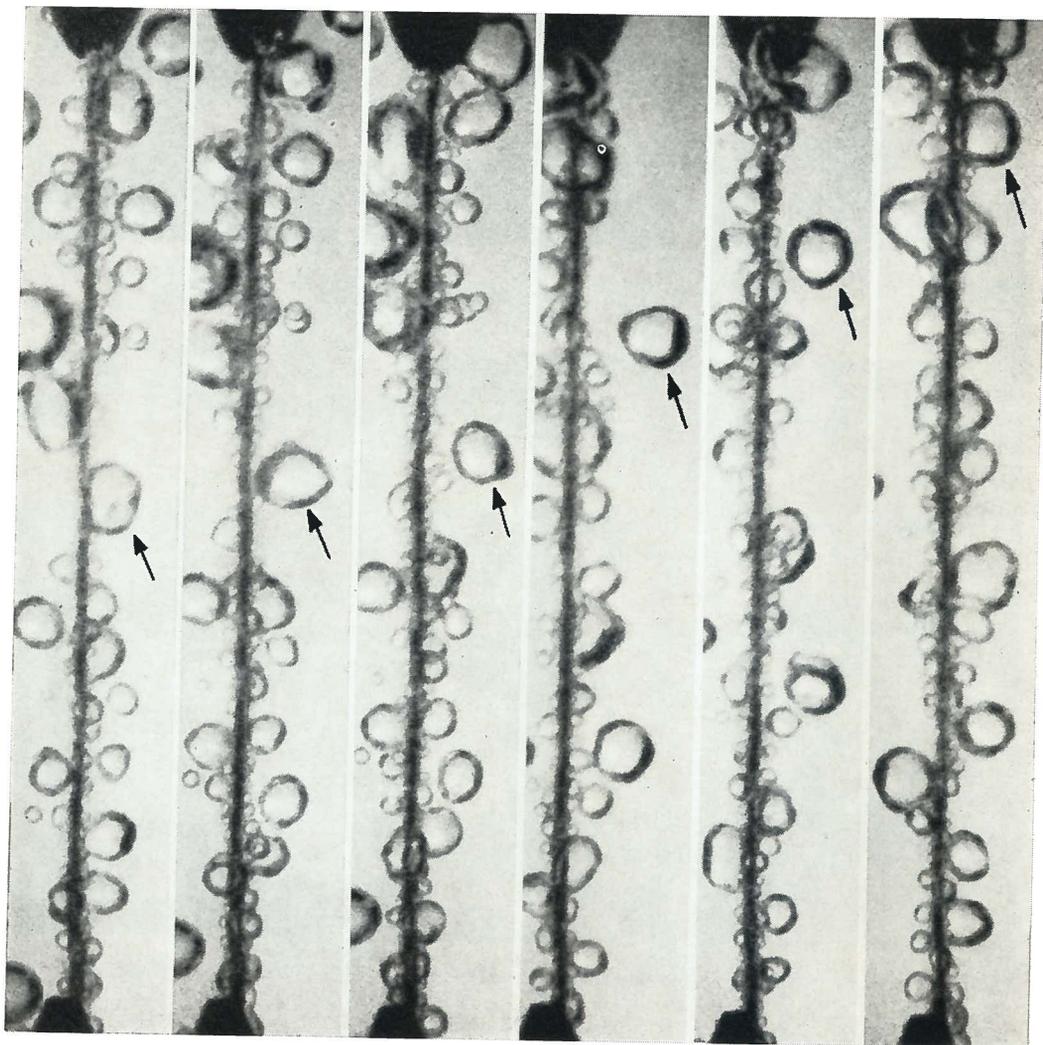


Fig. 7 Sequenza tratta da una ripresa cinematografica ultraveloce (3000 fot./sec.), illustrante una possibile traiettoria, implicante: distacco dall'elettrodo e successivo ritorno su di esso, seguita dalle bolle gassose che si sviluppano su elettrodi: filiformi-verticali. Anodo di Pt ($2r = 0,3 \text{ mm}$; $l = 25 \text{ mm}$; contorno isolante in azoturo di boro). Soluzione 2 N di HCl. 20°C . $\mathcal{G} = 11 \text{ A}$. $\mathcal{G}_c = 12 \text{ A}$. $\times 5$.

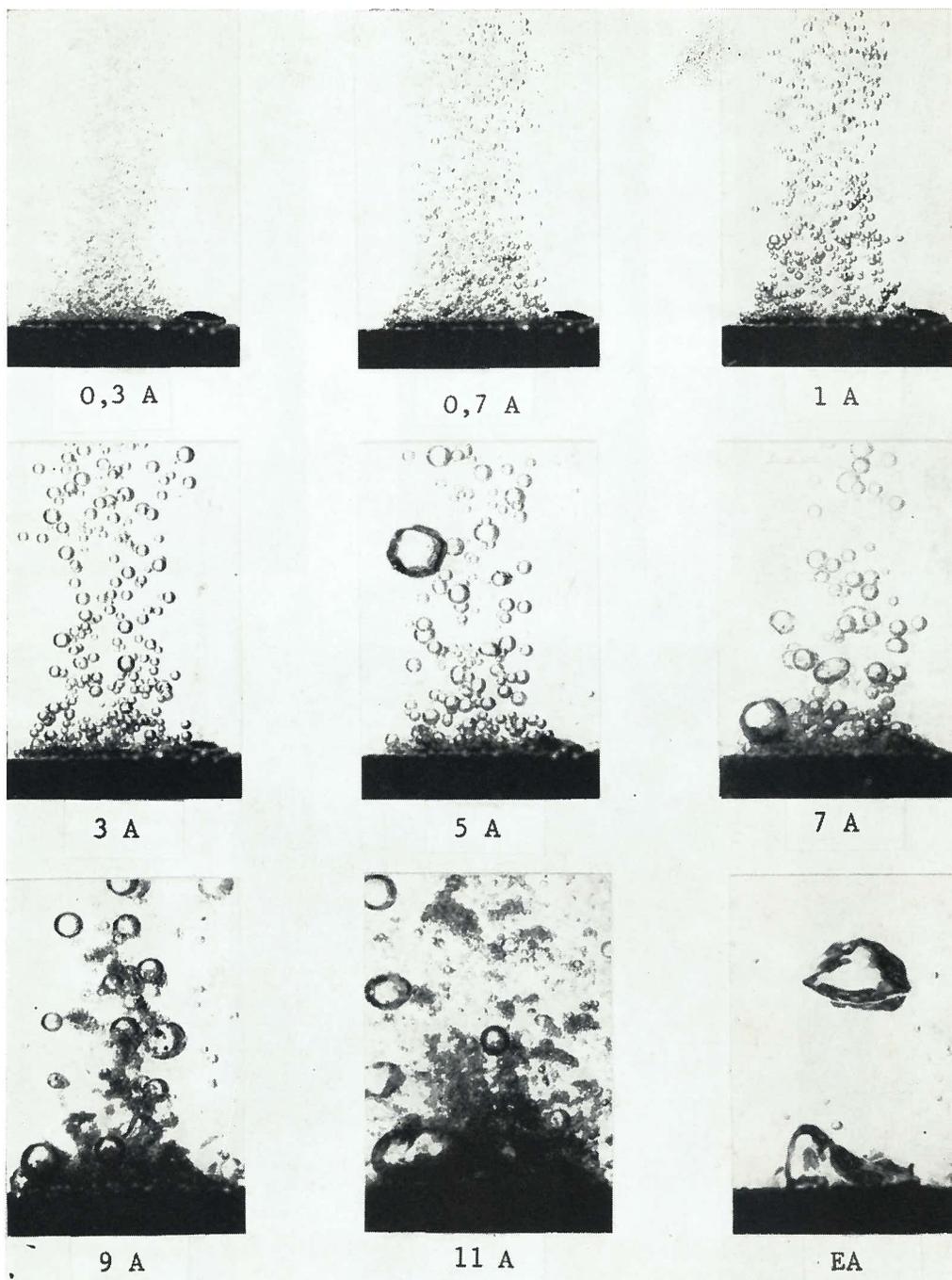


Fig. 8 Sviluppo di ossigeno su anodo: piano-orizzontale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 1 N di Na_2SO_4 . 29°C $\mathcal{I}_C = 11,5 \text{ A}$. $\mathcal{I}_E \approx 5 \text{ A}$. $\times 3$.

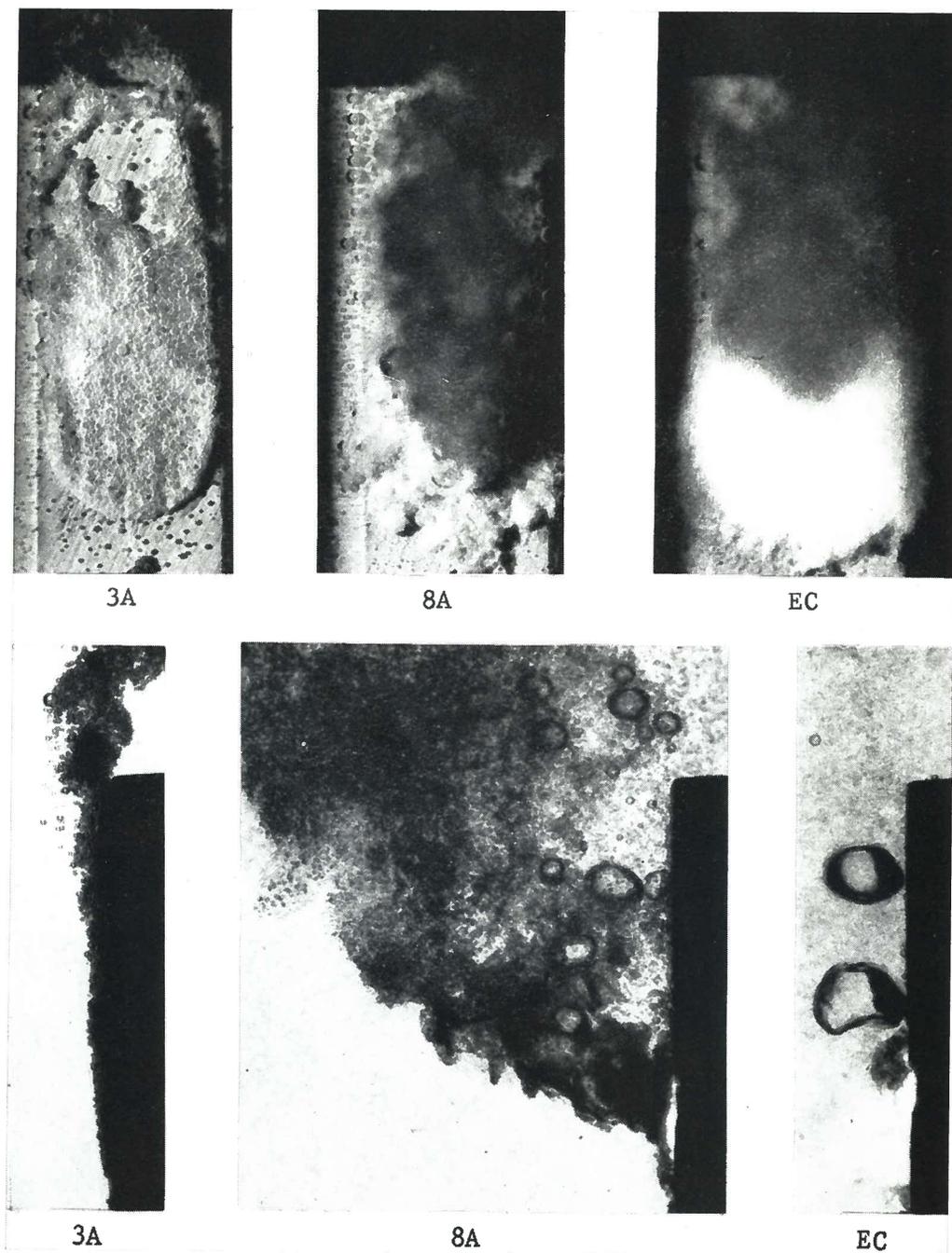


Fig. 9 Sviluppo di idrogeno su catodo: piano-verticale di grafite (contorno isolante in azoturo di boro) da soluzione 1 N di Na_2SO_4 , 20 °C. $\mathcal{G}_C = 9,5 \text{ A}$. $\mathcal{G}_E \approx 10 \text{ A}$. $\times 3$. Ripresa: di fronte (foto superiori) e di profilo (foto inferiori).

Allo scopo di mettere in evidenza l'influenza di altre forme della superficie elettrodica, oltre a quella piana, si è operato anche con elettrodi filiformi di varia lunghezzaza (1) e diametro (2 r).

Come materiali elettrodici si sono utilizzati: grafite (purissima per usi nucleari), platino e, nel caso di solo funzionamento catodico, anche rame e alluminio; come materiali isolanti: azoturo di boro e teflon.

Per quanto concerne le tecniche di ri-

presa cinematografica e la disposizione adottata, rinviamo ancora a (2). Analoga è la disposizione per le riprese fotografiche.

Le apparecchiature per le riprese cinematografiche ultraveloci comprendevano:

— camera Fastax 16 mm mod. WF Tm (apparecchiatura cinematografica ultraveloce a compensatore ottico a due facce) comandata da alimentatore Goose mod. WF 358;

— obiettivo Kodak Cine Ektanon Lens

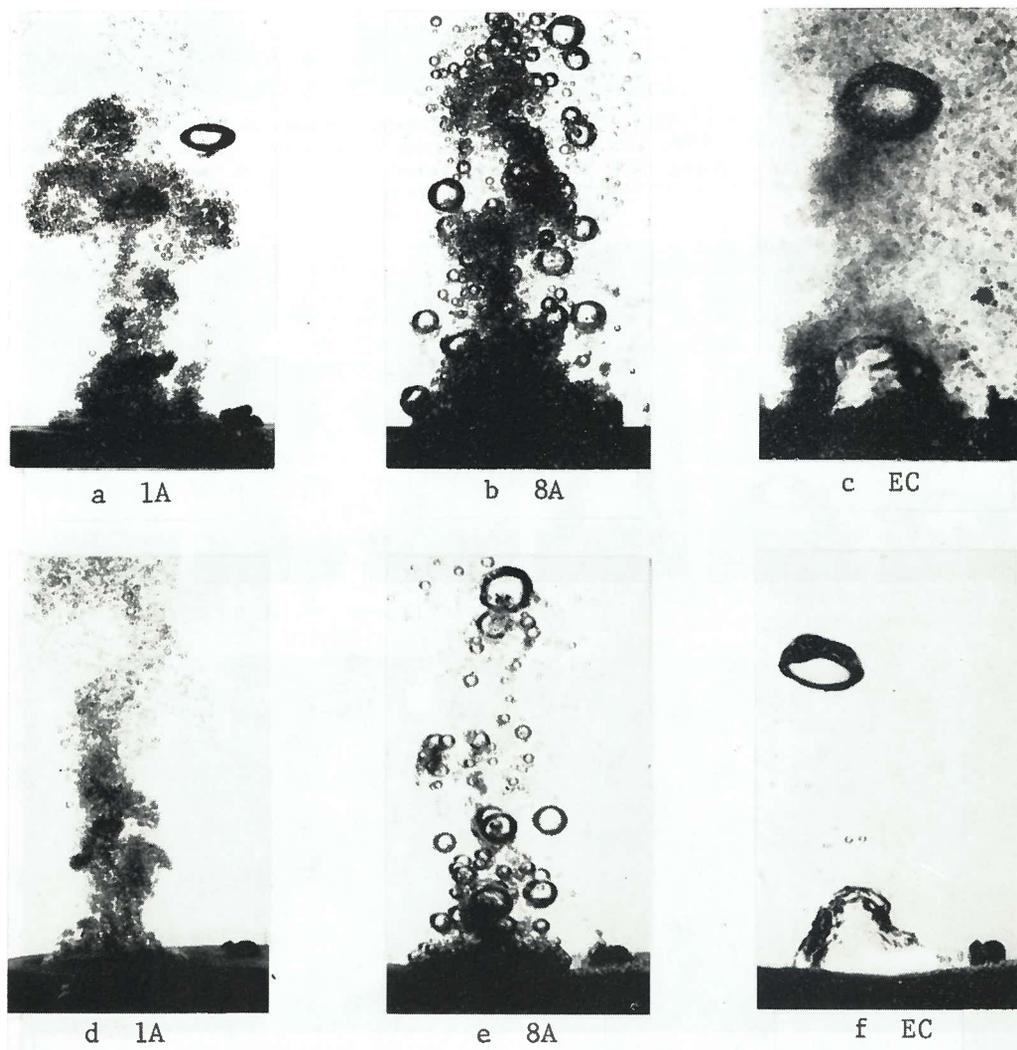


Fig. 10 Sviluppo di idrogeno su catodo: piano-orizzontale di Pt (contorno isolante in azoturo di boro), rispettivamente: a, b, c: da soluzione 2 N di NaCl ($\mathcal{G}_C = 8,5 \text{ A}$; $\mathcal{G}_E \approx 10 \text{ A}$); d, e, f: da soluzione di NaCl 1 N + HCl 1 N ($\mathcal{G}_C = 9 \text{ A}$; $\mathcal{G}_E = 4 \div 5 \text{ A}$). 20°C . $\times 3$.

102 mm, diaframma $f/2,7$ con adattatore;
 — marca-tempi comandato dalla rete;
 — colonna telescopica con testa a regolazione micrometrica;
 — lampada a Xenon da 7,5 kW (durata del flash: 1 secondo a mezzo);
 — pellicola in bianco e nero Double X 250 ASA, sviluppata a $\gamma = 0,65$; bobine da 30 e 60 m.

Per il rilevamento, sono stati usati gli analizzatori Analector e NAC.

Le apparecchiature per le riprese fotografiche comprendevano:

— camera Nikon F;
 — obiettivo Micro Nikkor 55 mm, diaframma $f/16$ per le riprese di profilo ed $f/5,6$ per quelle frontali;
 — dispositivo di illuminazione Strobolum ad alta intensità (durata del lampo $10 \mu s$);
 — pellicola Ilford 50 ASA, formato 24×36 mm (sviluppo a grana fine, normale, a $18^\circ C$ per 12').



Fig. 12 Crescita e distacco di bolle gassose sotto EE, su elettrodo: piano-verticale. Catodo di grafite (contorno isolante in azoturo di boro). Soluzione 2 N di HCl. $20^\circ C$. $\times 3$.

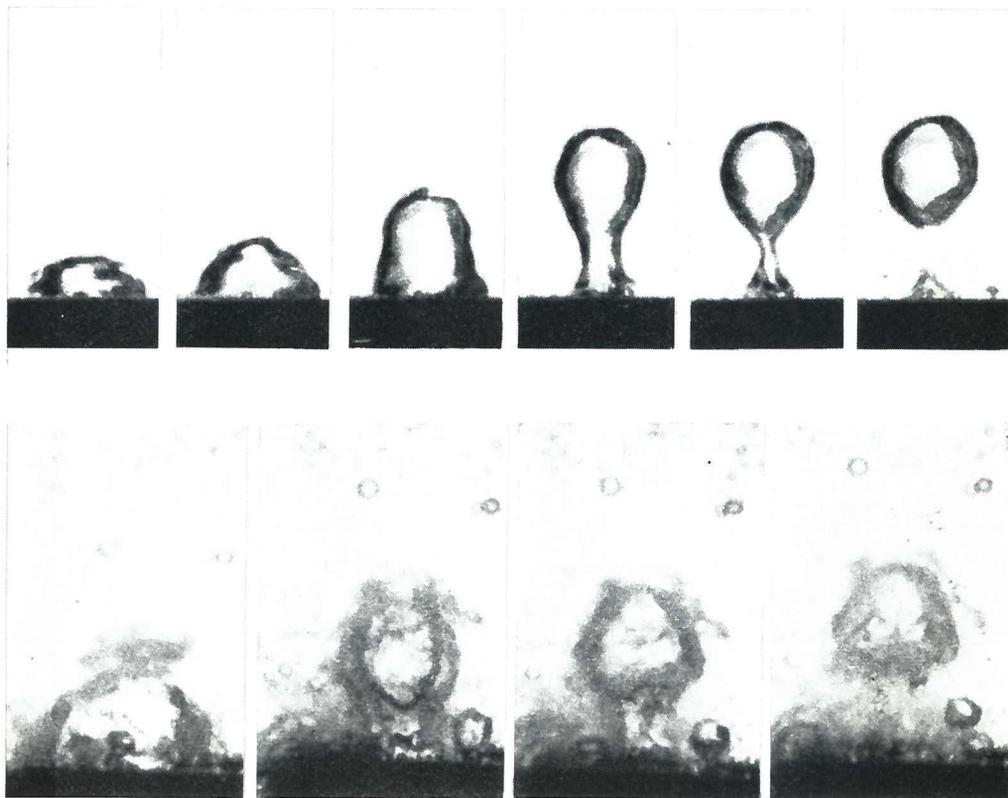


Fig. 11 Sequenze tratte da riprese cinematografiche ultraveloci (3000 fot./sec.), illustranti la crescita e il distacco delle grosse bolle gassose sotto EE, su elettrodo: piano-orizzontale. Sequenza superiore: anodo di Pt (contorno isolante in azoturo di boro), soluzione 2 N di HCl. Sequenza inferiore: catodo di Pt (contorno isolante in azoturo di boro), soluzione 2 N di NaCl. $20^\circ C$. $\times 3$.

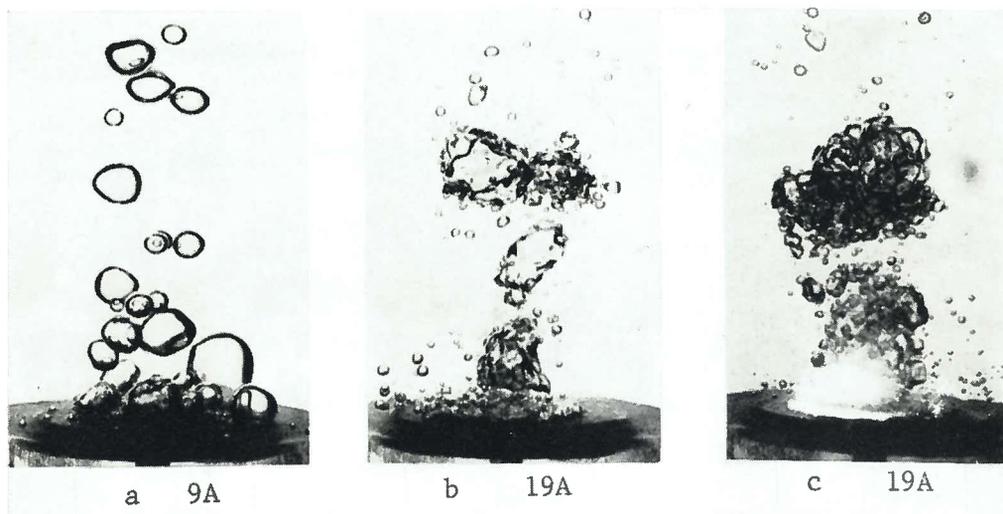


Fig. 13 Sviluppo anodico di cloro (a, b) e catodico di idrogeno (c) su elettrodi: piani-orizzontali di Pt, con contorno isolante in teflon, da soluzione 2 N di HCl. 20 °C. $\times 3$.

Risultati

I) Aspetti morfologici dello sviluppo elettrodotico di gas da soluzioni acquose, in regime di elettrolisi normale

Si è studiato lo sviluppo anodico e catodico di gas (rispettivamente: Cl_2 , O_2 ed H_2) da soluzioni acquose di: acidi (HCl , H_2SO_4), basi (NaOH) e sali (NaCl , KCl , MgCl_2 , AlCl_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4) al variare della d.d.c.

In questo tipo di esperienze, la d.d.c. è stata accresciuta a gradini, di durata dell'ordine del minuto, fino all'insorgenza dei fenomeni anomali; le configurazioni fotografate del gas elettrodotico si riferiscono quindi a condizioni stazionarie.

Poichè l'influenza del pH sull'aspetto delle bolle è particolarmente marcata, esponiamo i risultati ottenuti per le varie soluzioni, rispettivamente in campo: acido, neutro e alcalino.

Salvo diversa esplicita specificazione, faremo sempre riferimento ad elettrodi piani di Pt o grafite, con contorno isolante in azoturo di boro, a 20 °C e concentrazione delle soluzioni 2 N.

a) Campo acido

In regime di elettrolisi normale le bolle sono distinte, dando luogo, al crescere della d.d.c., a fenomeni di coalescenza praticamente solo alla superficie elettrodica (figg. 1, 2, 3, 4).

1. Al crescere della d.d.c.: α) cresce il valor medio d del diametro delle bolle; nonchè la dispersione s attorno al valor medio stesso (fig. 5); β) diminuisce il loro numero.

2. Le dimensioni medie delle bolle sono maggiori al catodo (bolle di H_2) che non all'anodo (bolle di Cl_2 od O_2), dove, a parità di pH della soluzione e d.d.c., non si riscontra apprezzabile differenza tra il diametro (e il numero) delle bolle di Cl_2 e di O_2 (figg. 1, 2).

3. La natura dell'elettrodo influisce, all'anodo, nel senso che risultano lievemente maggiori (specie alle più alte d.d.c.) le bolle su Pt; viceversa, al catodo, risultano di dimensioni maggiori le bolle su grafite (fig. 5).

4. Le aggiunte di sostanze diverse, atte ad influenzare le tensioni interfacciali (lauril-solfato di sodio 0,10 g/l; manoxol IB* 0,10 g/l; olio di pino in tenori vari; fenolo 0,10 g/l), modificano l'aspetto del gas elettrodotico, determinando la comparso, tanto all'anodo quanto al catodo, e fin dalle più basse d.d.c., di una emulsione, costituita da minutissime bolle (fig. 6), che non coalescono al crescere della d.d.c. stessa. Spesso, come è messo in evidenza dalla figura, lo sviluppo gassoso assume un carattere ritmico, a fiotti.

* Specificazione della BDH.

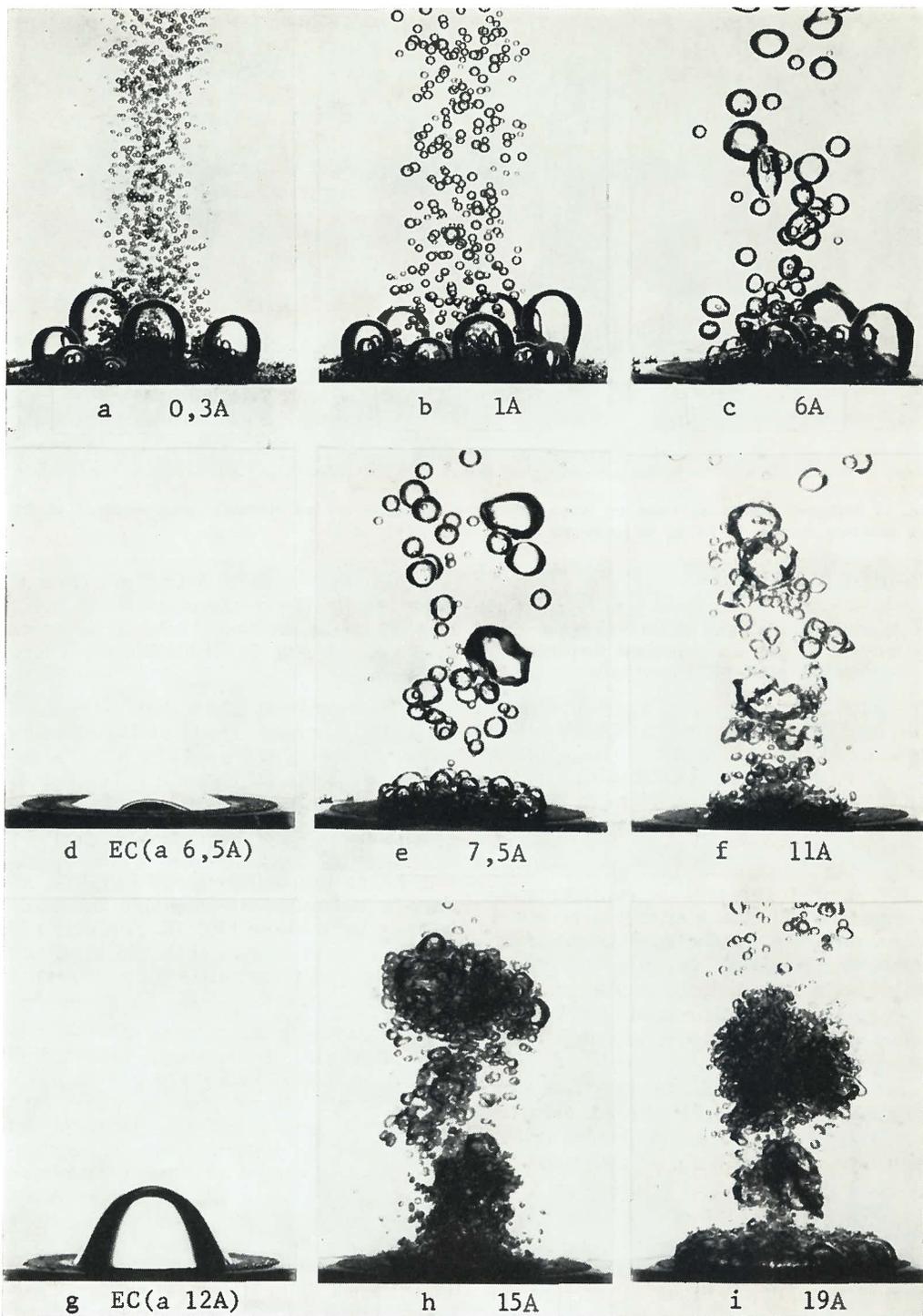


Fig. 14 Sviluppo di idrogeno su catodo: piano-orizzontale di Al, con contorno isolante in teflon, da soluzione 2N di H_2SO_4 , 20 °C. In d ed in g: $\mathcal{G}_E \approx 0$. $\times 3$.

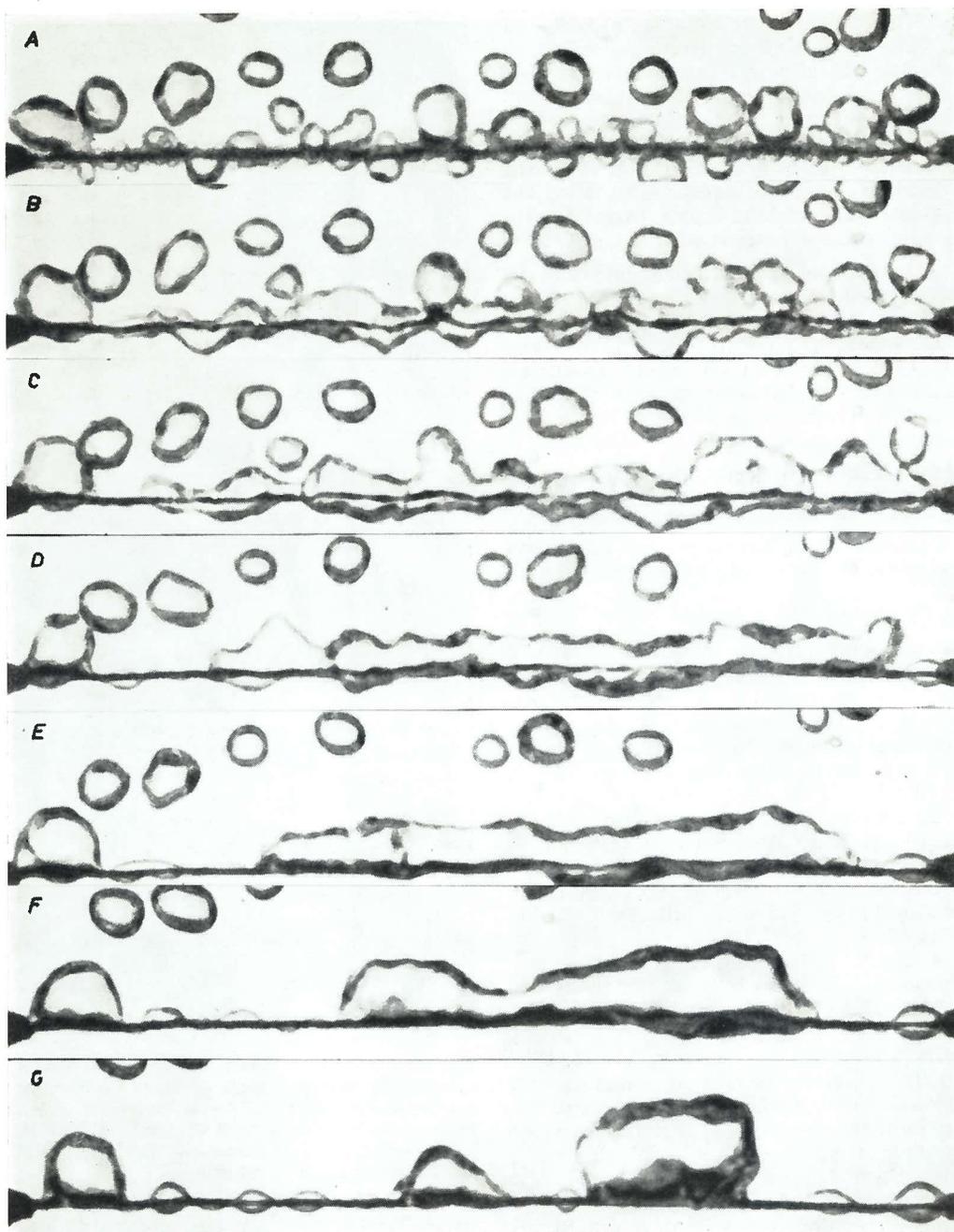


Fig. 15 Sequenza tratta da una ripresa cinematografica ultraveloce (3000 fot./sec.), illustrante l'insorgenza dell'EA su elettrodo: filiforme-orizzontale di Pt ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm; contorno isolante in azoturo di boro), in soluzione 2 N di HCl. 20 °C.

A: $\mathcal{G} = \mathcal{G}_c \approx 15$ A;

B G: EA. $\times 5$.

5. Se il contorno isolante, anziché da azoturo di boro, è costituito da teflon, si osserva, già alle più basse d.d.c., la presenza, in corrispondenza della linea di confine fra elettrodo, di qualsiasi natura, e teflon, anche di grosse bolle a lunga permanenza (fig. 14 a, b, c). Per il resto (in particolare per l'influenza della d.d.c. sul diametro medio delle bolle), valgono tutte le osservazioni precedenti.

6. La diversa giacitura dell'elettrodo (ad es. verticale, invece che orizzontale rivolto in alto), e, in generale, la diversa forma dello stesso (ad es. filiforme, invece che piano) non modifica gli aspetti essenziali dello sviluppo gassoso precedentemente descritti (vedi in particolare fig. 4 per elettrodo piano-verticale).

Su elettrodi filiformi, disposti verticalmente, può verificarsi, come già rilevato da altri AA. (8), che le bolle si distaccino dall'elettrodo stesso, per poi ritornarvi nel corso del loro moto ascendente (fig. 7).

b) Campo neutro o basico

Lo sviluppo gassoso, in questo campo, è caratterizzato dal fatto che, a partire da d.d.c. anche modeste, ed in misura crescente con la d.d.c. stessa, il gas, che si sviluppa sia all'anodo, sia al catodo, forma una emulsione, come illustrato in figg. 8, 9, 10.

Tale emulsione è particolarmente abbondante dal lato catodico ed in campo neutro, specie con Na_2SO_4 (fig. 9) (seguono nell'ordine: NaCl , MgCl_2 , AlCl_3), e tende a scomparire passando al campo acido (fig. 10).

A d.d.c. sufficientemente elevate, specialmente all'anodo e in presenza di cloroidi, si sviluppano anche bolle molto grosse.

In questo intervallo di pH, contrariamente a quanto succede in campo acido, le dimensioni medie delle bolle sono tendenzialmente minori al catodo, ove appunto l'emulsione è più abbondante e compare a d.d.c. più basse.

L'influenza della polarità dell'elettrodo sulle dimensioni delle bolle è quindi opposta in soluzioni di HCl e NaCl : nel caso di HCl , si hanno bolle più grosse al catodo, e viceversa nel caso di NaCl .

Variando: la natura dell'elettrodo, la sua giacitura, la composizione della soluzione (per quanto concerne: natura del catione (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) e dell'anione

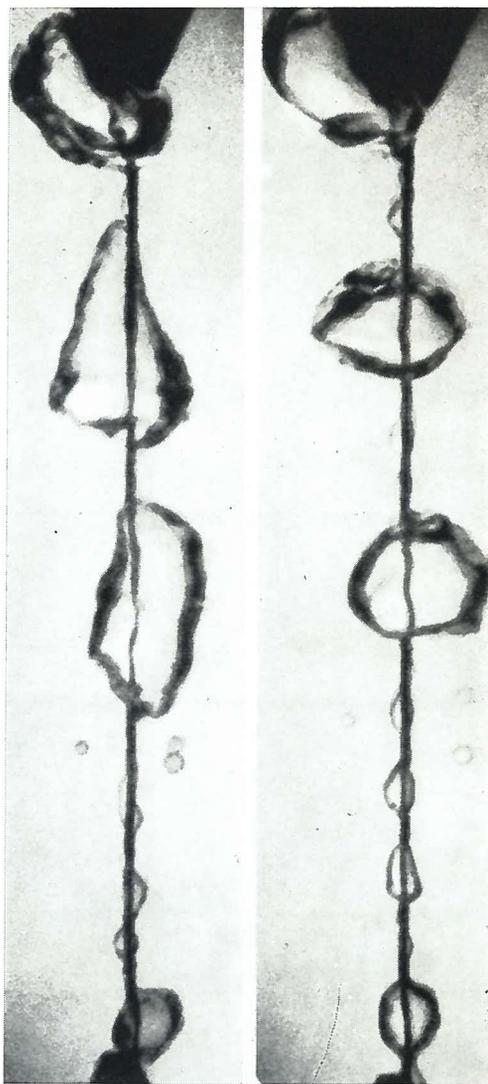


Fig. 16 Caratteristici aspetti dell'insorgenza dell'EA su elettrodi: filiformi-verticali di Pt ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm; contorno isolante in azoturo di boro), in soluzione 2 N di HCl , 20°C , tratti da una ripresa cinematografica ultraveloce (3000 fot./sec.). $\mathcal{I}_c = 12$ A. $\times 5$.

(SO_4^{2-} , Cl^- , OH^-), ed eventuali aggiunte di agenti tensioattivi), non si modificano apprezzabilmente, nelle condizioni da noi studiate, gli aspetti dello sviluppo gassoso.

Se il contorno isolante della superficie elettrodica è costituito da teflon, l'effetto è identico a quello già descritto per il campo acido.



Fig. 17 Aspetti dell'EE su elettrodi di Pt filiformi-orizzontali, di vario diametro (dall'alto in basso: $2r = 0,2$; $0,3$; $0,5$; 1 ; $0,5 \text{ mm}$) e lunghezza $l = 25 \text{ mm}$, con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzione 2 N di HCl , 20°C .

A, B, C, D: EA, con $\mathcal{G}_E = 2 \text{ A}$;

E: EC, con instabilità della guaina gassosa: $\mathcal{G}_E = 3 \text{ A}$. $\times 5$.

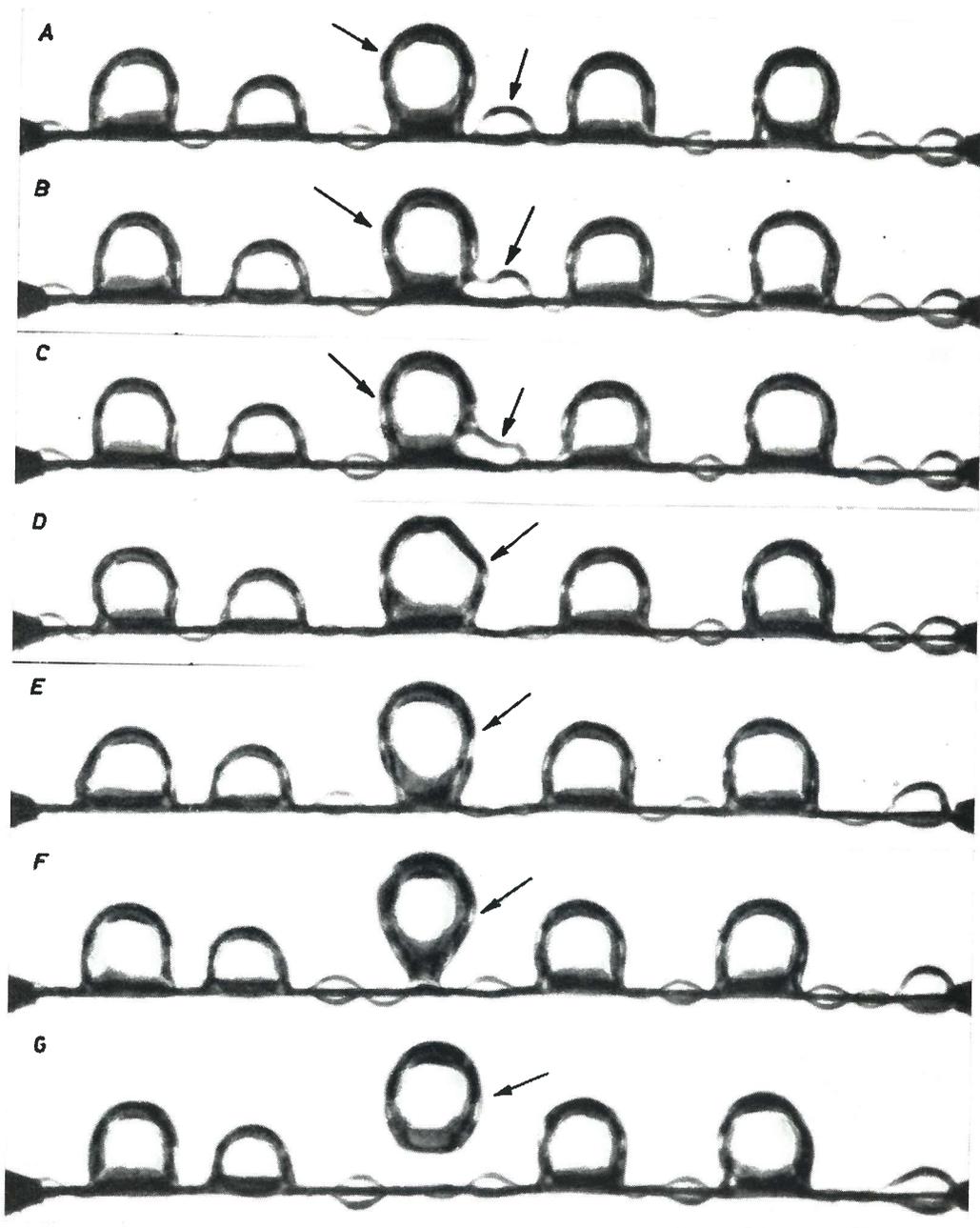


Fig. 18 Sequenza tratta da una ripresa cinematografica ultraveloce (3000 fot./sec.), illustrante la coalescenza di bolle di dimensioni diverse e il successivo distacco della bolla incorporatrice, in condizioni di EA su elettrodo: filiforme-orizzontale di Pt ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm; contorno isolante in azoturo di boro). Soluzione 2 N di HCl. $20^{\circ}\text{C} \times 5$.

II) Fenomeni anomali

a) Aspetti morfologici dello sviluppo gassoso nelle condizioni critiche

Al crescere della d.d.c., intervengono fenomeni anomali, corrispondenti alla formazione, sull'elettrodo, dopo un più o meno ampio « periodo di transizione », di guaine, o cupole gassose, più o meno stabili, che sottraggono la superficie elettro-

dica dal contatto con il bagno, con una quindi più o meno brusca diminuzione della corrente.

Le modalità, gli aspetti e le condizioni di intervento, nonché la permanenza di queste condizioni critiche, dipendono principalmente dai fattori seguenti:

1. per quanto concerne l'elettrodo: forma (piana, o filiforme), giacitura, condizioni al contorno, natura, polarità;

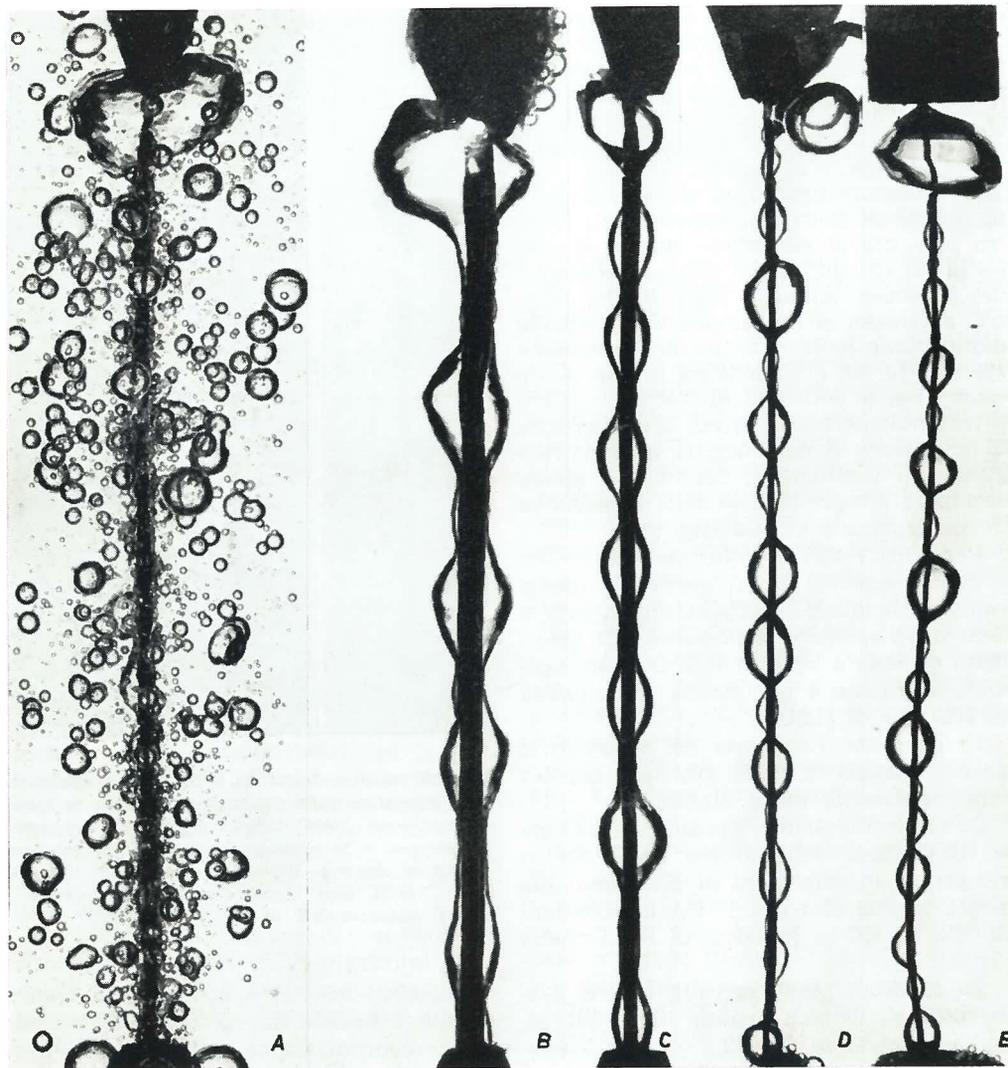


Fig. 19 Aspetti dell'EE su elettrodi di Pt filiformi-verticali, di vario diametro (da sinistra a destra: $2r = 0,5; 1; 0,5; 0,3; 0,2$ mm) e lunghezza $l = 25$ mm, con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzione 2 N di HCl. 20 °C.

A: EC, con instabilità della guaina gassosa: $\mathcal{J}_E = 3$ A;

B, C, D, E: EA, con $\mathcal{J}_E = 2$ A. $\times 5$.

2. per quanto concerne la soluzione: soprattutto pH, ed inoltre natura di anione e catione, loro concentrazione, eventuali aggiunte;

3. per quanto concerne le condizioni di lavoro: T e legge di incremento della d.d.c. (a gradini, o continua: più o meno rapida).

Elettrodi piani. Su elettrodi piani: orizzontali rivolti in alto, oppure verticali, con contorno isolante di azoturo di boro, le condizioni critiche si manifestano a d.d.c.: più elevate in ambiente acido che non in ambiente neutro, od alcalino, sia all'anodo, sia al catodo. In ambiente acido, le d.d.c. critiche sono più elevate in soluzioni di HCl che di H₂SO₄, ancora tanto all'anodo che al catodo.

In ambiente neutro ed alcalino, in cui, in regime di elettrolisi normale, si riscontra presenza di emulsione, questa si conserva, al catodo, anche dopo l'insorgenza dei fenomeni anomali (figg. 9, 10); mentre, all'anodo, si ha sempre una notevole diminuzione della quantità dell'emulsione stessa (fig. 8), e addirittura la sua totale scomparsa in soluzioni di NaCl.

In ambiente acido, in cui la formazione di emulsione è determinata solo dall'aggiunta di tensioattivi, l'emulsione stessa scompare sempre all'atto della formazione di una guaina o cupola (fig. 6).

Per tutti i tipi di soluzione, la guaina o cupola anodica è più stabile di quella catodica, la quale, specialmente in campo neutro od alcalino, si presenta più deformata e tende a frantumarsi. Dal lato anodico, la guaina è più stabile in soluzioni di HCl che di H₂SO₄.

In generale, l'aggiunta dei tensioattivi da noi studiati rende le guaine o cupole: tendenzialmente meno stabili.

Su elettrodi, piani-orizzontali, la crescita ed il distacco delle grosse bolle, che li ricoprono, in condizioni di EE, sono illustrati, in due casi tipici (EA in soluzioni di HCl ed EC in soluzioni di NaCl), nella fig. 11.

Su elettrodi piani-verticali, invece, tale crescita e distacco hanno luogo ad es. come indicato in fig. 12.

Sempre su elettrodi piani-verticali, in condizioni in cui si abbia emulsione, al crescere della d.d.c., il gas elettrodotto è, a tratti, violentemente proiettato in direzione orizzontale (fig. 9).

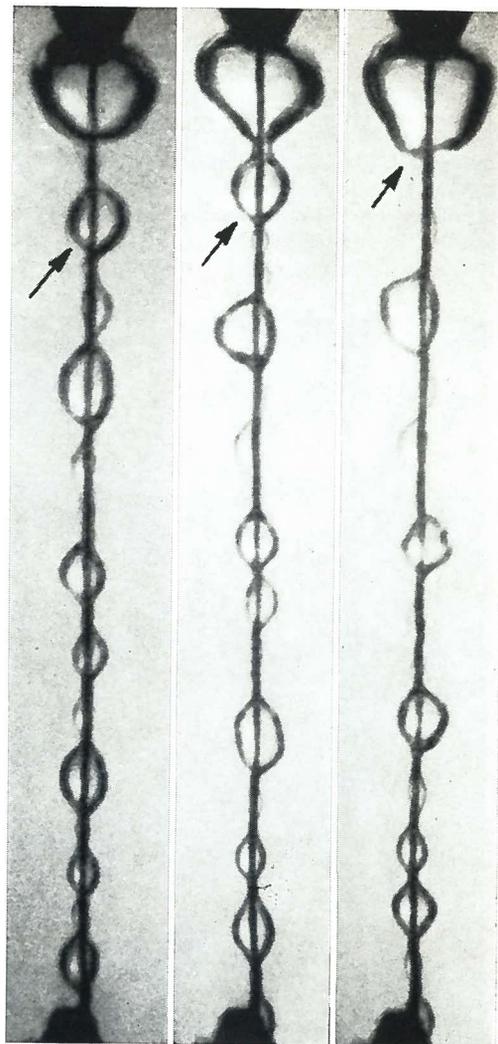


Fig. 20 Sequenza tratta da una ripresa cinematografica ultraveloce (3000 fot./sec.), illustrante lo spostamento verso l'alto della superficie di separazione liquido-gas, e la coalescenza di bolle, in condizioni di EA su elettrodo: filiforme-verticale di Pt ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm; contorno isolante in azoturo di boro). Soluzione 2 N di HCl. 20 °C. $\times 5$.

Su tutti questi aspetti non ha apprezzabile influenza la natura dell'elettrodo, nè la concentrazione dell'elettrolita in soluzione (per concentrazioni maggiori di 0,5 N).

In corrispondenza dell'instaurarsi delle condizioni critiche di EE, per tensioni del generatore esterno sufficientemente

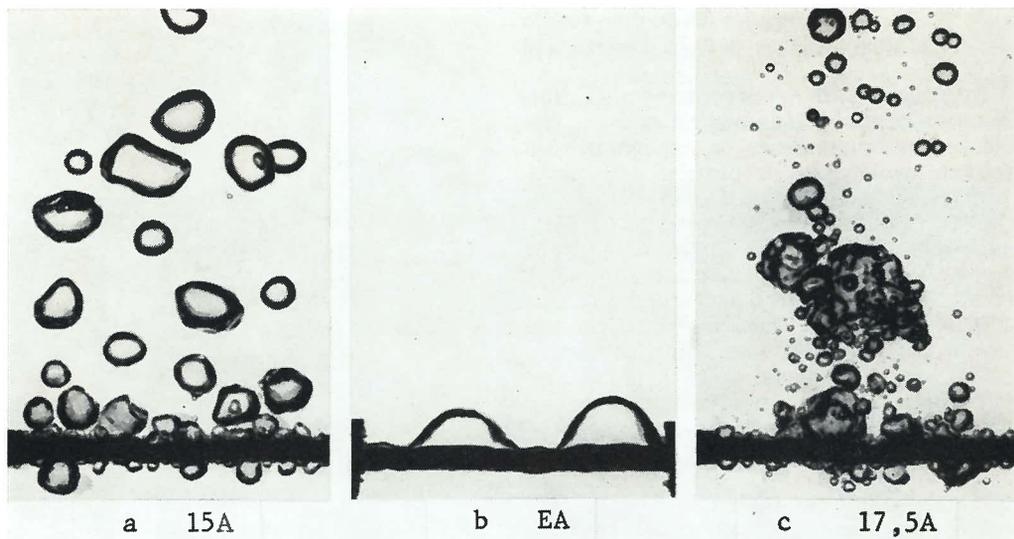


Fig. 21 Sviluppo di cloro su anodo: filiforme-orizzontale di Pt ($2r = 1$ mm; $l = 14$ mm), con contorno isolante rispettivamente: in azoturo di boro (a, b) ed in teflon (c), da soluzione 2 N di HCl. 20°C . Nel caso di contorno isolante in azoturo di boro, si ha: $\mathcal{I}_c = 15$ A, $\mathcal{I}_e = 1,5$ A. $\times 3$.

elevate*, si osserva, sull'elettrodo, la formazione di archi, con diverso aspetto nelle varie condizioni.

Su elettrodi piani-orizzontali rivolti in alto, quando la superficie elettrodica sia bloccata da una guaina o cupola stabile, gli archi sono localizzati al contorno di essa; mentre su elettrodi verticali (in relazione alla conformazione della guaina in questo caso), gli archi si estendono anche nella regione inferiore dell'elettrodo.

Nei casi, invece, in cui si abbia tendenza della guaina a frantumarsi, gli archi sono sempre più o meno diffusi su tutta la superficie elettrodica, ed in particolare, su catodo verticale, in ambiente neutro od alcalino, assumono l'aspetto di violente fiammate (fig. 9) (intensamente colorate in giallo, in presenza di ioni Na^+ ; azzurrognole, invece, con soluzioni contenenti ioni Mg^{2+} o Al^{3+}).

Se il contorno isolante è realizzato in teflon, con elettrodi, di Pt o grafite: orizzontali rivolti verso l'alto, o verticali, non si osserva formazione di guaine o cupole stabili (fig. 13).

A d.d.c. dello stesso ordine di quelle, per le quali si ha formazione di guaine, o cupole, con contorno di azoturo di boro; con contorno di teflon, si ha formazione di un'unica bolla, che ricopre l'ele-

trodo. Essa tuttavia non solo non si ancora al confine: elettrodo-contorno isolante (come, invece, accade nel caso, in cui il contorno è costituito da azoturo di boro), ma sembra essere respinta dall'elettrodo stesso. Questo fatto, che è più evidente su elettrodi verticali, dà luogo anche ad una frantumazione della bolla, appena distaccata dall'elettrodo, in un modo che denuncia la violenza del distacco.

Se la superficie elettrodica: piana-orizzontale è, invece, rivolta verso il basso, anche con teflon si ha formazione di guaina stabile, ed a d.d.c. inferiori che con azoturo di boro.

Con catodi di Al: orizzontali rivolti in alto, e sempre con contorno in teflon, si è riscontrata, in soluzione di H_2SO_4 , la presenza di tre caratteristici intervalli di d.d.c.

Nel primo intervallo, per d.d.c. comprese fra 0 e 1300 A/dm², la fenomenologia dello sviluppo gassoso è identica a quella già descritta nel precedente paragrafo I) per elettrodi di Pt o grafite; in particola-

* Nel nostro caso, a seconda della natura della soluzione (in relazione anche alla sua conducibilità elettrica), la tensione di alimentazione del circuito di cella era compresa fra 90 e 170 V.

re*, si ha aumento del diametro medio delle bolle al crescere della d.d.c. (fig. 14 a, b, c).

Intorno ai 1300 A/dm², interviene la formazione di una sottile guaina gassosa, che ricopre completamente la superficie elettrodica, isolandola in pratica dalla soluzione (fig. 14 d).

Per scuotimento dell'elettrodo, oppure superando rapidamente il valore critico suddetto, è possibile raggiungere un secondo intervallo di d.d.c., compreso fra 1300 e 2400 A/dm², caratterizzato dal fatto che, in esso, lo sviluppo di gas ha luogo ancora in forma di bolle, il cui diametro medio si mantiene costante, ad un valore minore di quello corrispondente alle più elevate d.d.c. del primo intervallo (fig. 14 e, f).

A 2400 A/dm² si ha un secondo valore critico della d.d.c., in corrispondenza al quale si ha ancora formazione di una guaina stabile, con interruzione completa della corrente; la forma della guaina, questa volta, è a campana (fig. 14 g).

Anche in questo caso, scuotendo l'elettrodo, si riesce ad eliminare la guaina e si può così raggiungere un terzo intervallo di d.d.c., in cui lo sviluppo gassoso ha luogo in forma di emulsione, con presenza di archi (fig. 14 h, i). In questo campo di d.d.c., non si è più riscontrata formazione di guaine o cupole, anche aumentando la d.d.c. stessa fino a valori di oltre 4000 A/dm².

Le riprese cinematografiche, effettuate all'atto dell'interruzione della corrente, a partire da condizioni di EE, hanno confermato l'assenza di influenza del campo elettrico sulla forma, nonché sulle condizioni di aderenza (angolo di contatto, ecc.) delle guaine, o cupole presenti.

In particolare, nel caso della cupola formata su Al, precedentemente descritta, l'apertura del circuito non determina nessuna modificazione della stessa. Anche in altre condizioni particolari (elettrodo piano rivolto verso il basso), viene meno il distacco della guaina.

In generale, l'interruzione della corrente, con conseguente cessazione della produzione di gas, dà luogo, a secondo dello stadio di crescita della guaina: o al suo distacco, in forma di un'unica grossa bolla; oppure alla sua rottura in bolle più piccole; ma questi fenomeni sono lenti ed evidentemente piuttosto correlabili con il completo cessare della produzione di gas,



Fig. 22 Sviluppo di cloro su anodo: filiforme-verticale di Pt ($2r = 0,3$ mm; $l = 30$ mm), liberamente immerso in soluzione 2 N di HCl. 20 °C. $\mathcal{I}_c = 14$ A. $\mathcal{I}_E = 1,5$ A. $\times 4$.

che con l'istante svanire del campo elettrico applicato, all'atto dell'apertura del circuito di alimentazione.

Elettrodi filiformi. Come rilievo di carattere generale, circa gli aspetti morfologici dello sviluppo gassoso nelle condizioni critiche, nel caso di elettrodi filiformi; si osserva, rispetto al caso di elettrodi piani, che il « periodo di transizione », che precede la formazione di una

* Ed a parte le grosse bolle a lunga permanenza presenti, fin dalle più basse d.d.c., alla linea di confine col contorno isolante in teflon.

guaina stabile, è praticamente assente.

L'insorgenza dell'EE su filo orizzontale è illustrata dalla sequenza riportata in fig. 15, tratta da una ripresa cinematografica ultraveloce.

Nella fig. 16, invece, sono fissati (sempre da una ripresa cinematografica ultraveloce) alcuni momenti caratteristici dell'insorgenza dell'EE su filo verticale.

Con elettrodi filiformi di Pt, con termi-

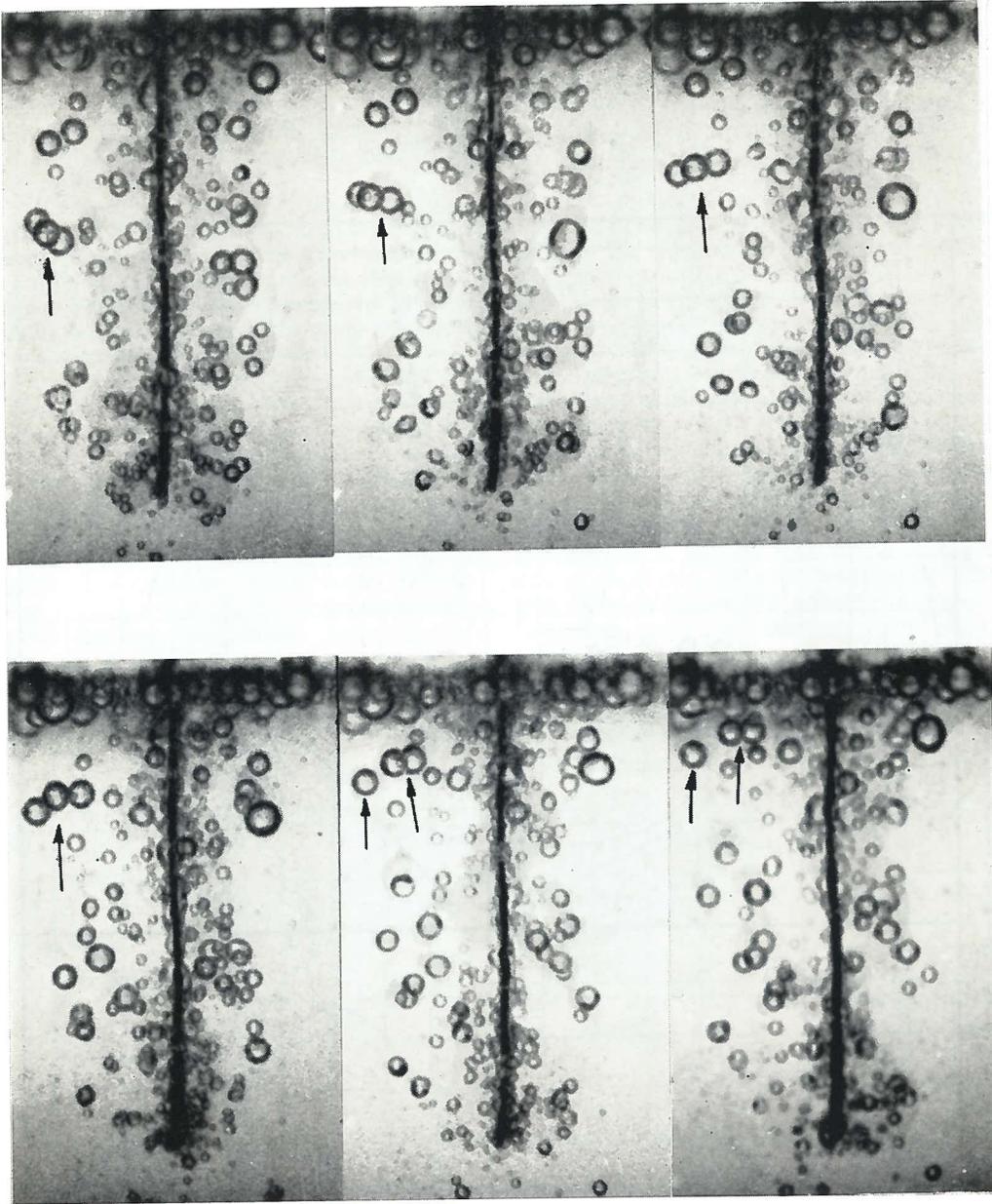


Fig. 23 Aspetti dell'EA su elettrodo: filiforme-verticale di Pt ($2r = 0,3$ mm; $l = 15$ mm), liberamente immerso in soluzione 2 N di HCl, a 20°C , in condizioni di instabilità della guaina gassosa. $\mathcal{J}_c = 7\text{ A}$. $\mathcal{J}_E = 2,5\text{ A}$. Le frecce indicano bolle di pari raggio, che procedono a contatto e solidali senza coalescere. Sequenza tratta da una ripresa cinematografica ultraveloce (3000 fot./sec.). $\times 4$.

nali in azoturo di boro, in soluzioni di HCl od H₂SO₄, a parità di condizioni*, le d.d.c. critiche crescono al diminuire del raggio del filo e risultano, in ogni caso, maggiori su filo disposto orizzontalmente che verticalmente.

Nel primo caso, nelle condizioni più oltre precisate, sotto EE, si stabilizza una guaina gassosa continua attorno al filo stesso, la quale si allarga periodicamente in sacche o bolle, come illustrato in fig. 17 A...D. La superficie di separazione liquido-gas si presenta, cioè, ondulata, ed

è possibile definire una caratteristica «lunghezza d'onda» λ , dipendente dal raggio r del filo.

Al diminuire di r , λ diminuisce e quindi aumenta il numero di sacche per unità di lunghezza.

Ad es., con una lunghezza del filo $l = 25$ mm, si trova che il numero di sac-

* In particolare, in soluzioni di HCl, la d.d.c. critica è ancora più elevata che in soluzioni di H₂SO₄, tanto all'anodo che al catodo.

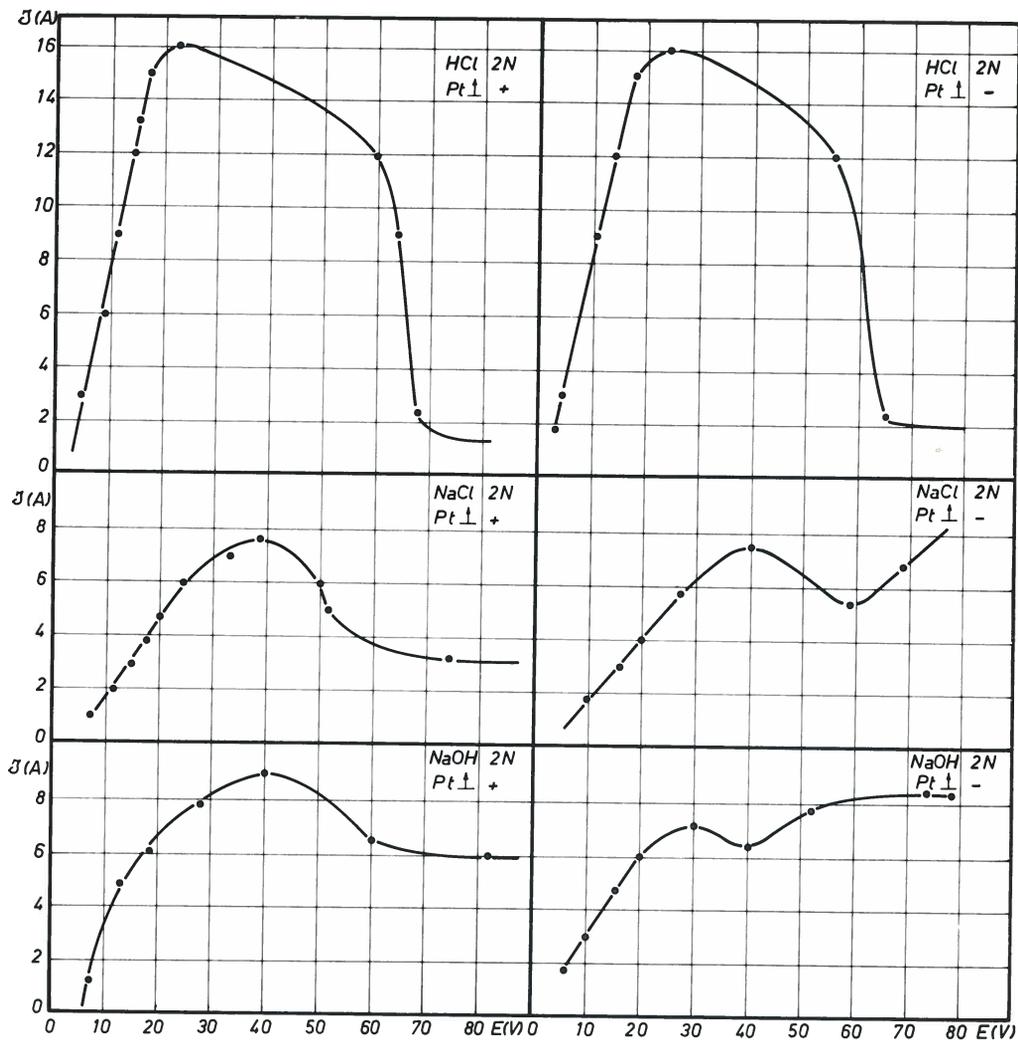


Fig. 24 Curve caratteristiche: intensità di corrente (J) — tensione d'elettrodo (E), anodiche e catodiche, in soluzioni diverse. Elettrodo: piano-orizzontale rivolto in alto, con contorno isolante in azoturo di boro. $T = 20^\circ\text{C}$.

che è: 21, 16, 10, 6, per 2 r rispettivamente: 0,2, 0,3, 0,5, 1 mm.

Per piccoli valori di l/r , la superficie ondulata si presenta solo se l è approssimativamente multipla di λ .

Nel caso di guaina stabile, l'alimentazione della stessa ha luogo essenzialmente alle estremità del filo, dove è, cioè, localizzata la formazione elettrochimica di gas. Questo fatto è messo in evidenza dalle riprese cinematografiche ultraveloci, e confermato dal fatto che la corrente sotto EE, \mathcal{I}_E , a parità di altre condizioni, non è proporzionale ad l .

Il procedere della produzione di gas, il quale va ad alimentare la guaina, determina l'accrescimento di alcune bolle, e quindi la captazione da parte di esse di bolle più piccole, con successivo distacco delle bolle incorporatrici, come illustrato in particolare nella fig. 18.

La polarità dell'elettrodo influisce sull'aspetto dell'EE nel senso che, mentre all'anodo la guaina è sempre stabile, e non si riscontra presenza di archi; al catodo, invece, la guaina può essere instabile e rompersi localmente, specie ai più elevati valori di r . In quest'ultimo caso, si osserva presenza di archi, in corrispondenza ai quali si sviluppano piccole bolle sferiche, che vengono violentemente proiettate lontano dall'elettrodo, anche verso il basso (fig. 17 E).

Analoga è la fenomenologia sotto EE anche su filo verticale, dove il gas non sale in forma di guaina, di spessore uniformemente crescente verso l'alto; ma ancora sale in forma di guaina, con sacche regolarmente spaziate (fig. 19 B, C, D, E).

Si ha, cioè, ancora una superficie di separazione liquido-gas a profilo sinusoidale, che si muove verso l'alto (fig. 20).

Il distacco delle bolle avviene solo all'estremità superiore del filo.

La caratteristica λ è identica, a pari r , per fili sia orizzontali, sia verticali. Anche in quest'ultimo caso, si può avere instabilità della guaina catodica (fig. 19 A).

Se, anziché in azoturo di boro, i terminali del filo (orizzontale, o verticale) sono realizzati in teflon, con qualsiasi forma; non si ha formazione di guaina stabile, se la lunghezza del filo è abbastanza piccola perchè si senta l'influenza del contorno (fig. 21); viceversa, per lunghezze sufficientemente elevate, si ha ugualmente stabilizzazione di una guaina.

Nel caso di elettrodi filiformi liberamente immersi (senza cioè schermatura isolante), ancora si riscontra: formazione di guaina stabile (fig. 22), od invece: instabilità della guaina (fig. 23), a seconda che si operi con fili sufficientemente lunghi, od invece corti. In quest'ultimo caso, le piccole bolle che risultano dalla instabilità della guaina e che sono violentemen-

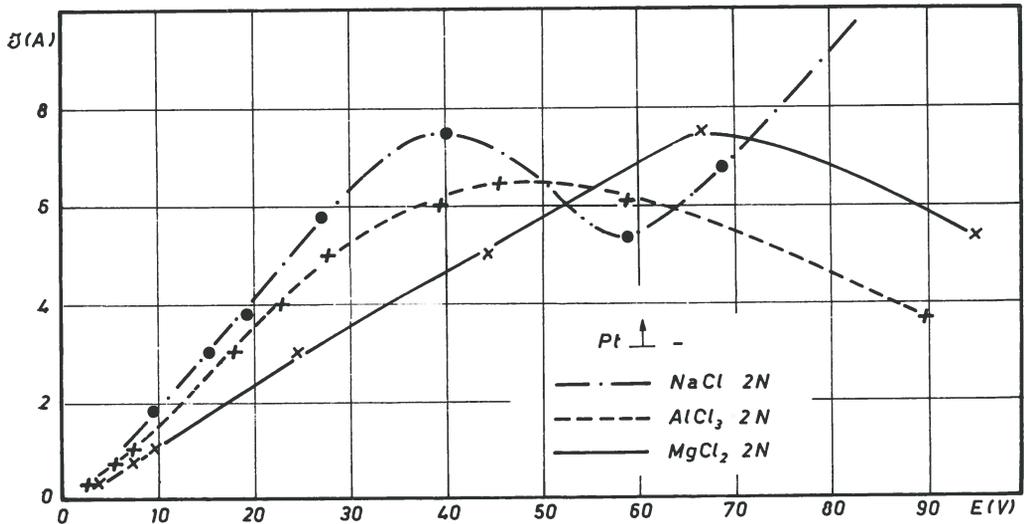


Fig. 25 Curve caratteristiche catodiche \mathcal{I}/E , in soluzioni di: NaCl, MgCl₂, AlCl₃. L'intensità di corrente sotto EC (\mathcal{I}_E) decresce nell'ordine: NaCl, MgCl₂, AlCl₃. Elettrodo: piano-orizzontale rivolto in alto, con contorno isolante in azoturo di boro. T = 20 °C.

te proiettate lontano dall'elettrodo, sono particolarmente numerose in prossimità della punta.

Infine, anche nel caso di elettrodi filiformi, l'interruzione della corrente, in una condizione di EE, non implica nessuna modificazione brusca di configurazione della fase gassosa.

b) *Caratteristiche tensione-corrente.*

Le curve caratteristiche: intensità di corrente (\mathcal{I})-tensione elettrodica (E) sono state costruite riportando in diagramma i valori di \mathcal{I} ed E, corrispondenti ad uguali valori di t nelle registrazioni: $\mathcal{I} = \mathcal{I}(t)$ ed $E = E(t)$, ottenute disinserendo con legge continua, fino a determinare la comparsa dell'EE, la resistenza di regolazione compresa nel circuito di alimentazione di cella, per tensione assegnata del generatore (3).

La tensione elettrodica è stata misurata rispetto a un elettrodo di riferimento, costituito da una punta di Pt, sporgente dal materiale isolante, nelle immediate vicinanze della superficie elettrodica, in modo da non alterare le condizioni di lavoro della stessa.

L'insorgere dell'EE è indicato dalla presenza di un massimo nelle caratteristiche \mathcal{I}/E (fig. 24). Si è assunto come « critico » il valore di \mathcal{I} corrispondente al massimo.

I risultati ottenuti, relativamente al caso di elettrodi di Pt: piani-orizzontali rivolti in alto, con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni diverse, a 20°C, sono raccolti in tab. 1.

Come già rilevato a proposito della morfologia dello sviluppo gassoso, l'influenza del pH è molto marcata: passando dal campo acido a quello neutro; si ha invariabilmente diminuzione di i_c . L'influenza del pH è, invece, meno definita passando dal campo neutro a quello alcalino.

Inoltre, agli aumenti di concentrazione dell'elettrolita, corrispondono, in genere, aumenti di i_c , specie in campo acido.

L'influenza su i_c della natura dell'elettrodo (Pt o grafite, in ogni caso con contorno isolante in azoturo di boro) non appare significativa; mentre quella della giacitura (orizzontale rivolta in alto, o verticale) è assai varia, potendo aversi valori di i_c più elevati sia nell'uno che nell'altro caso, od anche dello stesso ordine in entrambi i casi. Con elettrodi orizzontali rivolti in basso, si ha invariabilmente diminuzione di i_c ; ad es., in soluzione di HCl 2N, 20°C, su anodo di grafite, con contorno in azoturo di boro, si passa: da ≈ 3000 A/dm² se la superficie è rivolta verso l'alto, a ≈ 1000 A/dm² se è, viceversa, rivolta verso il basso.

Con elettrodi filiformi, sempre con con-

TABELLA 1

Valori medi della d.d.c. critica: \bar{i}_c , con la relativa varianza: s, per l'insorgenza dell'EE su elettrodi di Pt: piani, orizzontali rivolti in alto, con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni di elettroliti diversi, a 20°C.

Elettrolita	Concentrazione N	Polarità elettrodo	\bar{i}_c (A/dm ²)	s (A/dm ²)	Elettrolita	Concentrazione N	Polarità elettrodo	\bar{i}_c (A/dm ²)	s (A/dm ²)
HCl	1	+	2450	21	NaCl	1	+	1290	51
»	2	+	2980	173	»	2	+	1420	72
»	3	+	3510	148	»	3	+	1510	128
»	1	—	2440	55	»	1	—	1220	72
»	2	—	3000	219	»	2	—	1500	72
»	3	—	3380	110	»	3	—	1590	85
H ₂ SO ₄	1	+	1990	97	K ₂ SO ₄	1	+	1140	55
»	2	+	2530	88	»	1	—	1320	71
»	3	+	2670	111	NaOH	1	+	1600	104
»	1	—	1910	156	»	2	+	1670	77
»	2	—	2560	159	»	3	+	1740	85
»	3	—	2900	142	»	1	—	1870	140
KCl	1	+	1500	90	»	2	—	1850	60
»	2	+	1600	54	»	3	—	1740	55
»	3	+	1830	42					

torno isolante in azoturo di boro, anche il rilievo delle grandezze elettriche indica il pratico svanire del « periodo di transizione », il quale precede l'instaurarsi di una condizione stabile di EE, e del quale non si riscontrano le caratteristiche oscillazioni nella corrente e nella tensione.

Con questo tipo di elettrodo, i_c cresce al diminuire del diametro $2r$ del filo, mentre, per l abbastanza grande, è praticamente da l ; inoltre, su filo orizzontale, i_c è invariabilmente maggiore che su filo verticale (tab. 2).

A pari r , il valore di i_c su filo verticale è identico: sia con contorno in azoturo di boro, sia invece in mancanza di schermatura isolante, ancora grosso modo indipendentemente da l .

L'aggiunta alle soluzioni di tutti i tensioattivi da noi studiati, determina diminuzione di i_c : più marcata in ambiente acido. Alcuni dei relativi risultati sono raccolti nelle tabelle 3 e 4, rispettivamente per elettrodi: piani-orizzontali rivolti in alto, e filiformi.

Gli aumenti di T agiscono sempre nel senso di diminuire i_c , come è illustrato dalla tab. 5 per il caso di elettrodi filiformi.

I risultati esposti si riferiscono al caso di elettrodi: piani e filiformi, con contorno isolante in azoturo di boro. Quando il contorno stesso sia invece costituito da teflon, i fenomeni anomali si manifestano, in genere, con la comparsa di brusche oscillazioni della corrente (e della tensio-

ne), per cui risulta difficile definire un valore critico i_c . Tuttavia tali oscillazioni cominciano a manifestarsi ai valori di d.d.c., in corrispondenza ai quali, per elettrodi con contorno in azoturo di boro, interviene l'EE.

Nel caso di elettrodi: piani-orizzontali, rivolti verso il basso, anche con contorno in teflon si ha: formazione di guaina stabile, ed un ben definito valore di i_c , inferiore a quello con contorno in azoturo di boro; ad es., in soluzione di HCl 2 N, a 20°C, su anodo di grafite con contorno in teflon, i_c vale ≈ 500 A/dm², contro ≈ 1000 A/dm² in presenza di contorno di azoturo.

Per quanto riguarda l'andamento delle caratteristiche, con elettrodi piani a contorno in azoturo di boro (fig. 24); dopo l'intervento dei fenomeni anomali, si riscontra una più o meno brusca diminuzione della corrente; precisamente, il valore di intensità di corrente \mathcal{G}_E , che si stabilisce sotto EE, è strettamente correlato alla completezza ed alla stabilità della guaina gassosa, formata sulla superficie elettrodica, ed alla contemporanea assenza, o presenza, ed estensione degli archi.

Così, in ambiente acido, le correnti \mathcal{G}_E sono nettamente minori che in ambiente neutro o alcalino; analogamente, le correnti sotto EA sono minori per soluzioni di HCl che di H₂SO₄, e per soluzioni di NaCl che di Na₂SO₄; nel caso di soluzioni di HCl e di NaCl, le correnti, in condizioni di EA, sono minori che in condizioni di EC.

TABELLA 2

Valori medi della d.d.c. critica: \bar{i}_c , con la relativa varianza: s , per l'insorgenza dell'EE su elettrodi di Pt filiformi ($l = 25$ mm), con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzione di HCl 2 N, a 20°C.

Polarità elettrodo		+		-	
2 r (mm)	Elettrodo: orizzontale (o) o verticale (v)	\bar{i}_c (A/dm ²)	s (A/dm ²)	\bar{i}_c (A/dm ²)	s (A/dm ²)
0,2	o	7600	125	7300	520
0,3	o	6250	180	6100	—
0,5	o	4700	260	4700	510
1	o	3100	—	3200	—
0,2	v	5900	130	6600	900
0,3	v	5000	270	5200	230
0,5	v	4000	450	4000	560
1	v	2700	—	2700	—

Al catodo, in ambiente neutro o alcalino, il massimo della curva \mathcal{J}/E è poco marcato, tanto che, al crescere della tensione, la corrente sotto EC può anche superare il valore critico \mathcal{J}_c .

Il valore della corrente sotto EC è inoltre influenzato dalla natura del catione metallico presente in soluzione; ad es., a parità di altre condizioni, esso decresce nell'ordine: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} (fig. 25), e l'intensità degli archi decresce nello stesso ordine.

L'aggiunta di tensioattivi non modifica sensibilmente i valori di \mathcal{J}_E .

Per quanto concerne l'elettrodo, a determinare i valori di \mathcal{J}_E intervengono: natura, giacitura, forma e condizioni al contorno.

Per elettrodi piani, la corrente sotto EE è maggiore:

1. per elettrodi verticali, che non per orizzontali rivolti in alto (in relazione alla diversa conformazione della guaina);
2. per contorno di teflon (che non permette lo stabilizzarsi di guaine o cupole), che non di azoturo di boro; anzi, con contorno isolante in teflon, aumentando la tensione, \mathcal{J}_E può assumere valori anche molto superiori ad \mathcal{J}_c .

TABELLA 4

Effetto dell'aggiunta di lauril-solfato sodico (0,1 g/l) sulla d.d.c. critica i_c per l'insorgenza dell'EA su anodi di Pt filiformi, orizzontali ($l = 25$ mm), con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni di HCl ed H_2SO_4 , a 20 °C.

2 r (mm)	Aggiunta	i_c (A/dm ²)	
		HCl 2 N	H_2SO_4 2 N
0,2	no	7600	6400
	si	5000	4500
0,3	no	6250	5100
	si	4000	3600
0,5	no	4700	3950
	si	3000	2800

Un comportamento particolare si ha con catodi: piani-orizzontali, rivolti in alto, di Al, a contorno di teflon, dove si possono, come si è detto, raggiungere condizioni: ben definite e riproducibili, in cui la corrente sotto EC praticamente si annulla.

TABELLA 3

Effetto dell'aggiunta di sostanze, atte ad influenzare le tensioni interfacciali, sulla d.d.c. critica i_c per l'insorgenza dell'EE su elettrodi di Pt: piani, orizzontali rivolti in alto, con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzioni di HCl ed H_2SO_4 , a 20 °C.

Aggiunta	Polarità elettrodo	i_c (A/dm ²)	
		HCl 2 N	H_2SO_4 2 N
—	+	3000	2500
Lauril-solfato sodico (0,1 g/l)	+	1200	1600
idem (0,35 g/l)	+	900	1500
Manoxol IB (0,1 g/l)	+	1500	1400
—	—	3000	2600
Lauril-solfato sodico (0,1 g/l)	—	1650	1400
idem (0,35 g/l)	—	1100	1300
Manoxol IB (0,1 g/l)	—	1500	1400

TABELLA 5

Influenza della temperatura sulla d.d.c. critica i_c per l'insorgenza dell'EA su anodi di Pt filiformi orizzontali ($2r = 0,3$ mm; $l = 25$ mm) con contorno isolante in azoturo di boro, in soluzione di HCl 2 N, con e senza agitazione.

T (°C)	20	30	40	50	60	70	80
i_c (A/dm ²) senza agitazione	6300	5400	4600	4000	3700	3450	3050
i_c (A/dm ²) con agitazione	—	6300	5100	4350	4100	3700	3350

la. Modificando invece la giacitura (ad es. passando a quella verticale), od il materiale di contorno (ad es. passando all'azoturo di boro), o la natura del catodo (ad es. passando a Pt, Cu, grafite); tali condizioni non sono più ottenibili.

Per elettrodi filiformi, con contorno isolante in azoturo di boro, la corrente sotto EE non varia proporzionalmente alla lunghezza, nè sembra apprezzabilmente influenzata dal diametro; essa, inoltre, è all'incirca uguale su filo orizzontale e verticale.

Anche per gli elettrodi filiformi, i valori di \mathcal{I}_E sono, in ogni caso, in relazione con la configurazione della fase gassosa in condizioni di EE, risultando ad es. più elevati in condizioni di instabilità della guaina, condizioni che possono presentarsi, come si è visto: su catodi con contorno in azoturo di boro, ai più elevati valori del diametro; oppure, in assenza di schermature isolanti, su fili sufficientemente corti. Così pure: molto elevata, anche su-

periore ad \mathcal{I}_c , ed oscillante, è la corrente \mathcal{I}_E su elettrodi filiformi con contorno in teflon, e di lunghezza sufficientemente piccola per non avere formazione di guaina stabile.

Conclusioni

E' stata effettuata un'indagine sistematica, mediante apposite tecniche cinematografiche, degli aspetti morfologici dello sviluppo di: H₂, O₂, Cl₂, da soluzioni elettrolitiche acquee di varia composizione, nel campo delle d.d.c. elevate, su elettrodi diversi per natura, forma, giacitura, condizioni al contorno, con particolare riguardo ai fenomeni di « effetto elettrodico », che sono stati anche caratterizzati mediante i valori critici di corrente ed il valore della corrente stessa in condizioni di funzionamento anomalo.

Siamo lieti di ringraziare il Sig. Michele Columbo per la preziosa collaborazione prestata nella realizzazione della parte sperimentale.

Manoscritto ricevuto il 31.V.1967.

Bibliografia

1. P. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - Comportamento anodico e catodico di elettrodi di alluminio fuso in bagni criolitici - *Electrochimica Metallorum* 1, 217 (1966).
2. R. PIONTELLI, A. BERBENNI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - Indagine con tecniche cinematografiche ultraveloci sullo svolgimento anodico di cloro da sali fusi e da soluzioni acquose - *Electrochimica Metallorum* 1, 279 (1966); P. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - Discussion on the paper: The repeatability of the anode effect in cryolite-alumina melts, by B. J. Welch, R. J. Snow - *J. Electrochem. Soc.* 114, 652 (1967).
3. R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - Ricerche sui fenomeni anodici nelle celle per alluminio - *La Metallurgia Italiana* 57, 51 (1965); R. PIONTELLI, B. MAZZA, P. PEDEFERRI - The anodic processes in aluminium cells - *Electrochim.*

Acta 10, 1117 (1965).

4. A. I. BELYAEV, M. B. RAPOPORT, L. A. FIRSANOVA - *Metallurgie des Aluminiums* - VEB Verlag Technik, Berlin, 1956; A. I. BELYAEV, E. A. ZHEMCHUZHINA, L. A. FIRSANOVA - *Chimica-fisica dei sali fusi* - Metallurgy Press, Mosca, 1957.

5. H. VON WARTENBERG - Der Anodeneffekt bei der Schmelzflusselektrolyse - *Z. Elektrochem.* 32, 330 (1926); H. VON WARTENBERG - Zum Anodeneffekt - *Z. Elektrochem.* 33, 526 (1927).

6. H. H. KELLOGG - Anode effect in aqueous electrolysis - *J. Electrochem. Soc.* 97, 133 (1950).

7. B. J. WELCH, R. J. SNOW - The repeatability of the anode effect in cryolite-alumina melts - *J. Electrochem. Soc.* 113, 1338 (1966).

8. D. E. WESTERHEIDE, J. W. WESTWATER - Isothermal growth of hydrogen bubbles during electrolysis. - *A.I. Ch. E.J.* 7, 357 (1961).