

### SCUOLA DI ELETTROCHIMICA AL POLITECNICO: ROBERTO PIONTELLI, I SUOI COLLABORATORI E SUCCESSORI\*

*Pietro Luigi Cavallotti*

*Dip. CMIC*

*Politecnico Milano*

[pietro.cavallotti@polimi.it](mailto:pietro.cavallotti@polimi.it)

*Nel 1948 Roberto Piontelli ritorna al Politecnico di Milano, dove si era laureato come ingegnere elettrotecnico, assumendo la cattedra di Elettrochimica come successore di Oscar Scarpa e la direzione dell'Istituto, che diventerà di Elettrochimica, Chimica Fisica e Metallurgia. Aveva già una notevole messe di pubblicazioni in elettrochimica fondamentale ed applicata, ma è al Politecnico che Piontelli assume ruolo internazionale, fondando con alcuni colleghi americani ed europei il CITCE, che successivamente diventerà ISE. Piontelli svilupperà con i suoi collaboratori spunti originali, mantenendo la Scuola di Elettrochimica del Politecnico fra le più importanti scuole su scala internazionale.*



#### **I predecessori Oscar Scarpa (fino al 1948) e Oronzio De Nora**

L'elettrochimica nasce con la scoperta nel 1799 della pila di Volta a Pavia, unico ateneo lombardo ai tempi di Maria Teresa d'Austria. Alla fine del Settecento chimica e fisica erano scienze disgiunte, con concetti lontani, la chimica si basava sulla teoria corpuscolare, mentre la fisica considerava il flusso elettrico come un continuo governato da equazioni algebriche. Con la pila i ricercatori avevano a disposizione una sorgente affidabile di corrente continua, l'elettricità poteva essere studiata e si potevano osservare compiutamente i fenomeni elettromagnetici conseguenti alla circolazione di corrente ed il suo comportamento elettrodinamico. Luigi Brugnatelli, collega ed amico di Volta, insegnante di Chimica a Pavia, colse subito nel 1800 l'occasione per elettrodeporre metalli e studiarne il comportamento elettrochimico. Numerose piccole industrie nacquero per sviluppare "l'arte di indorare". Come sempre in Italia, lo spirito individualista portò ad una conoscenza diffusa in piccole industrie, mentre in Europa nascevano grandi industrie galvaniche che ottenevano importanti brevetti. Con il novecento l'ingegneria diventava sempre più importante dando tecnici in grado di sviluppare le tecnologie di produzione.

Al Politecnico di Milano tre erano gli istituti dedicati alla Chimica: Chimica Generale, Chimica Industriale ed Elettrochimica, di cui erano diventati direttori rispettivamente Adolfo Quilico dal 1943, Giulio Natta dal 1939 ed Oscar Scarpa dal 1927, anno di inaugurazione della nuova sede del Politecnico in Piazza Leonardo da Vinci.

L'elettrochimica italiana acquisiva importanza industriale dopo la prima guerra mondiale con la fondazione e lo sviluppo delle Industrie de Nora. L'ing. Oronzio De Nora<sup>1</sup> (Fig. 1), laureatosi al Politecnico, dove iniziò la sua carriera come assistente, sviluppò le sue ricerche soprattutto

\* Presentato al Convegno "Pietro Pedefferri e la scuola di corrosione e protezione dei materiali", Politecnico di Milano, 26-27 settembre 2013.

sull'elettrolisi dei cloruri alcalini, si dedicò a far nascere imprese industriali ed acquisì in breve rinomanza grazie ai suoi brevetti ed agli impianti realizzati con l'aiuto del fratello Vittorio. L'ing. De Nora contribuì con premi e borse di studio a rendere la Scuola di Electrochimica del Politecnico di Milano un centro di riferimento per tutta l'elettrochimica mondiale. Nel 1968 furono messi a punto dalla De Nora gli anodi dimensionalmente stabili DSA in titanio attivato, che permisero di superare le celle a mercurio e rinnovarono completamente l'industria per la produzione di soda caustica e prodotti alogenati. Il contributo di anodi di questo tipo risultò fondamentale anche per migliorare i sistemi di protezione catodica.



Fig. 1 - Oronzio De Nora, 1970

### **L'affermazione della Scuola di Electrochimica di Roberto Piontelli (1948-1971), collaboratori e successori**

La vera affermazione internazionale della Scuola di Electrochimica, Fondazione Principessa Iolanda, si ebbe con la chiamata alla direzione dell'Istituto di Chimica Fisica, Electrochimica e Metallurgia di Roberto Piontelli<sup>2,3</sup>, già Ordinario di Electrochimica all'Università di Milano. Piontelli incontrò Giuseppe Bianchi, che dal 1943 aveva collaborato con Oscar Scarpa su temi di corrosione, con lui Bianchi prese la libera docenza e ne divenne Aiuto.

Nel 1950 Piontelli organizzò con grande successo la seconda riunione del CITCE (Comitato Internazionale di Termodinamica e Cinetica Electrochimiche) a Varenna ed a Milano. L'associazione riunì i maggiori studiosi di elettrochimica su scala mondiale, ne era presidente Pierre van Rysselberghe, professore all'Università dell'Oregon USA, e segretario Marcel Pourbaix dell'Università di Bruxelles (Fig. 2).



Fig. 2 - P. Van Rysselberghe e Pourbaix al Politecnico durante il Congresso CITCE 2 del 1950

## Rivisitando

---

Erano presenti i tedeschi H. Fischer (Berlino) e E. Lange (Erlangen), i belgi Defay (Bruxelles) e Breckpot (Louvain), il canadese F. Westmore (Toronto) e lo statunitense P. Delahay (Louisiana), i francesi G. Charlot (Brunoy) e G. Valensi (Poitiers), gli inglesi J. O'M. Bockris (Imperial College) e T.P. Hoar (Cambridge), il norvegese A.B. Winterbottom (Trondheim), l'olandese W.G. Burgers (Delft), lo svizzero H. Kurt (Berna), tecnici industriali e rappresentanti dei ministeri italiani. Per l'Italia i ricercatori presenti erano G. Bianchi, C. Guerci, G. Poli e R. Piontelli (Politecnico di Milano), L. Cavallaro (Ferrara), G. Milazzo (Roma), G. Sartori (Trieste) (Fig. 3). Gli atti dei primi due Congressi CITCE furono pubblicati grazie a Piontelli in Italia.



*Fig. 3 - I ricercatori italiani al CITCE 2 del 1950, da sinistra: Aletti, Poli, Fracchia, Piontelli, Bonacina, Brandi, Bianchi, Serravalle, Guerci, Salice*

Il CITCE, che successivamente prese il nome di International Society of Electrochemistry ISE, promosse la pubblicazione di *Electrochimica Acta*, grazie anche all'interessamento di Piontelli che ne suggerì il nome. *Electrochimica Acta* è diventato il giornale scientificamente più qualificato per le pubblicazioni scientifiche che si interessano di elettrochimica.

I principali collaboratori di Piontelli furono inizialmente Massimo Simonetta, che non lasciò l'Università di Milano dove divenne professore di Chimica Fisica, Giuseppe Bianchi, che divenne professore di Elettrochimica all'Università di Milano dopo essere passato da Camerino e Modena<sup>4</sup> e Guido Poli, che divenne professore di Scienza dei Metalli a Pisa.

Diventarono poi importanti collaboratori di Piontelli Ugo Bertocci, Gunther Sternheim e Giulio Montanelli, e con essi Piontelli iniziò ricerche sull'elettrochimica dei sali fusi; Giovanni Serravalle e Bruna Rivolta, che si interessarono di misure elettrochimiche sui metalli. Bertocci e Sternheim trovarono una posizione più remunerativa presso l'Euratom di Ispra; Bertocci emigrò poi negli Stati Uniti diventando ricercatore al National Institute of Standards and Technology NIST di Gaithersburg.

A seguito di un importante contratto con lo US Air Force sul comportamento elettrochimico dei monocristalli metallici, nuovi collaboratori entrarono nell'Istituto Luisa Bicelli, con cui collaborò Clementina Romagnani, ed Aurelio La Vecchia che sviluppò il laboratorio di produzione dei monocristalli metallici.

Con gli anni Sessanta l'Istituto si arricchì di altri ricercatori, fra cui Bruno Mazza con l'incarico di insegnamento di Elettrochimica, Dany Sinigaglia (scomparso nel 1983) con l'incarico di Metallurgia per allievi ingegneri chimici, Giuliana Coccia che assunse poi l'incarico di Scienza dei Metalli, Pietro Pedferri con l'incarico di Corrosione e Protezione dei Metalli e Pietro Luigi Cavallotti con l'incarico di Chimica Metallurgica ed Impianti Metallurgici.

Dall'Università di Pavia arrivò Mario Lazzari<sup>5</sup> (scomparso nel 1986) che iniziò a studiare le celle al litio per applicazioni energetiche, anche in collaborazione con Bruno Scrosati.

## Rivisitando

---

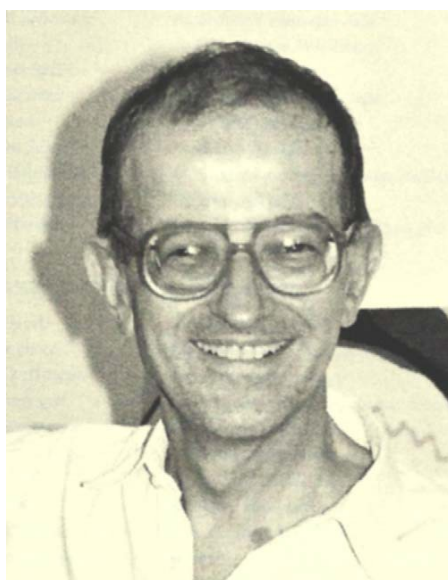
Negli anni successivi entrarono in Istituto Alberto Cigada, Umberto Ducati e Gabriele Salvago. Giovanni Serravalle divenne professore di Elettrochimica a Palermo, fondando la scuola di elettrochimica palermitana.



*Fig. 4 - I ricercatori ed i dipendenti del Dipartimento di Chimica Fisica Applicata nel 1991*

Nel 1971 Piontelli scomparve prematuramente ed assunsero la direzione dell'Istituto Luisa Bicelli e Walter Nicodemi, a cui seguì Sergio Carrà.

Nel 1991 era Direttore Bruno Mazza, succeduto a Giovanni Serravalle, tornato al Politecnico di Milano dall'Università di Palermo nel 1981 e Direttore dell'Istituto dal 1981 al 1987. Nella Fig. 4 sono presenti molti altri ricercatori già collaboratori e successori di Piontelli fra cui Rivolta, Bicelli, Pedefferri, Cavallotti, Cigada, Salvago, Borroni, Nano, Pastore, Fumagalli, Cabrini e Razzini.



*Fig. 5 - Bruno Mazza*

Bruno Mazza (Fig. 5) era stato l'allievo prediletto di Piontelli; all'inizio degli anni Settanta forti contrasti di opinione sui moti studenteschi e la necessità di riconsiderare i processi elettrochimici e



metallurgici non solo dal punto di vista produttivo, ma anche per il loro impatto ambientale e per i problemi energetici portò Bruno Mazza a guidare un gruppo di ricerca che si interessava del campo specifico, in cui furono subito presenti Giuseppe Nano ed Angelo Borroni. Lo sviluppo delle ricerche portarono a considerare il laboratorio guidato da Mazza come riferimento per l'industria elettrochimica nazionale. Mazza assunse importanti incarichi istituzionali, dal 1987 come Direttore del Dipartimento e dal 1995 come membro del Consiglio di Amministrazione del Politecnico con delega al personale<sup>3</sup>.

### **I principali temi di ricerca di Piontelli, collaboratori e successori**

Nel congresso al CNR sull'elettrochimica, che si tenne a Roma il 15 dicembre 1969 Piontelli<sup>6</sup> sottolineava come i potenziali per lo sviluppo dell'elettrochimica siano di tre tipi: scientifico, tecnologico ed industriale. La necessità che le ricerche nel campo dell'elettrochimica non siano solo scientifiche, ma abbiano sempre un risvolto tecnologico in modo di favorirne l'applicazione industriale è stato un punto fondamentale nella vita della Scuola di Elettrochimica. A questo si aggiungeva l'approccio multidisciplinare: chimico-fisico e metallurgico; Piontelli aveva sempre ritenuto che gli aspetti metallurgici fossero fondamentali nelle ricerche sull'elettrochimica dei metalli, e questo è stato uno dei fattori distintivi delle ricerche sviluppate alla scuola di Elettrochimica al Politecnico di Milano.

Piontelli e collaboratori hanno con le loro ricerche contribuito al progresso dell'elettrochimica promuovendo e sviluppando diversi temi di ricerca, che sono descritti nel seguito.

### ***Il ruolo degli anioni nelle reazioni elettrodiche***

Piontelli aveva ottenuto con Cambi nel 1938 un brevetto internazionale sulla deposizione di nichel da solfammati; i bagni di solfammati di nichel divennero protagonisti nell'elettroformatura del nichel, poiché questo elettrolita permette di ottenere depositi senza tensioni interne anche ad alta densità di corrente, con alta velocità di crescita e di alto spessore<sup>7</sup>. Piontelli spiegava come l'anione solfamamico esplicasse la sua azione come tampone di superficie, mentre l'acido borico era l'agente tamponante in soluzione. Piontelli estese queste sue considerazioni sul ruolo dell'anione nelle reazioni anodiche e catodiche<sup>8</sup>, sottolineandone il comportamento simmetrico e riconoscendo l'azione catalitica dei cloruri sugli scambi ionici, come conseguenza della deformabilità di questo anione. In questo modo riuscì a meglio definire lo stato di passività e le condizioni di passivazione nei fenomeni anodici sui metalli, come riportato nell'enciclopedia ENI<sup>9</sup>, e più estesamente discusso nel suo libro sulla Corrosione ad Umido dei Materiali Metallici<sup>10</sup>.

### ***L'affidabilità e la riproducibilità delle misure elettrochimiche***

I lavori di Piontelli e Bianchi sono stati fondamentali per un'impostazione rigorosa delle metodologie di misura in soluzioni elettrolitiche. Ancor oggi le celle di misura (Fig. 6) studiate da Piontelli, inizialmente con Bianchi, sono di riferimento per ottenere risultati riproducibili in elettrochimica. Piontelli e collaboratori si accorsero che molti dei risultati pubblicati erano affetti da errori per la sensibilità delle misure elettrodiche anche a tracce di impurezze. Le celle permettevano una purificazione spinta in loco, la sonda a canale laterale superava il problema della schermatura dell'elettrodo da parte della stessa sonda. Come si vede in Fig. 7 la purificazione spinta degli elettroliti è fondamentale per l'ottenimento di misure elettrodiche riproducibili<sup>11,12,13</sup>.

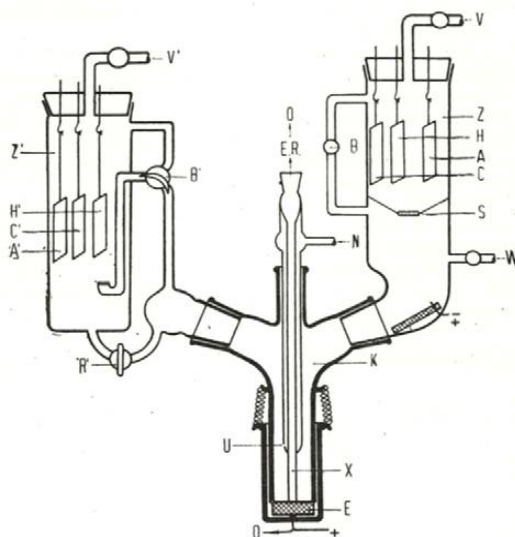


Fig. 6 - Cella Piontelli per misure elettrochimiche con sonda a canale laterale

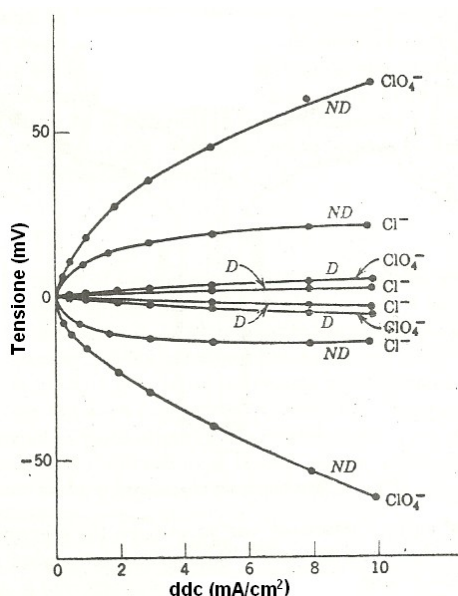


Fig. 7 - Effetto degli anioni e delle impurezze sulla sovratensione in elettrolita 0,5M per deporre Cd policristallino; ND soluzione non depurata e D depurata

**La definizione delle superfici su cui viene effettuato il deposito e l'importanza dell'impiego di elettrodi monocristallini per gli studi di deposizione catodica e di attacco anodico**

Piontelli aveva sempre tenuto in grande considerazione gli aspetti metallurgici nell'elettrochimica dei metalli. È per meglio definire le superfici elettrodiche che Piontelli e collaboratori, anche a seguito del contratto con US Air Force, misero a punto la fabbricazione di monocristalli metallici con il metodo di Bridgman modificato, provvidero alla produzione e caratterizzazione di facce specifiche degli stessi mediante taglio elettrochimico, ed eseguirono misure elettrochimiche sulla cinetica di scambio ionico, sulla cinetica di reazione elettrodica con idrogeno, sugli attacchi anodici sui monocristalli stessi<sup>14,15,16</sup>, molti di queste pubblicazioni sono riportate negli articoli scientifici di R. Piontelli<sup>17</sup> (Fig. 8).

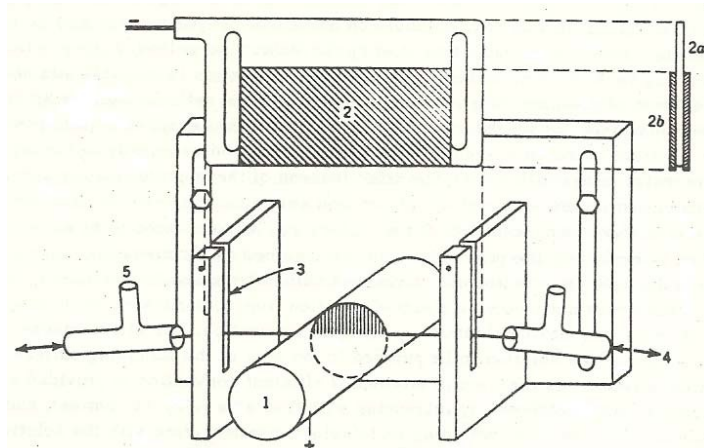


Fig. 8 - Apparato per il taglio elettrochimico dei monocristalli: 1 monocristallo (anodo), 2. catodo, 2b vetro isolante, 3. guide, 4. filo di Saran, 5. alimentazione acido

### **L'elettrochimica dei sali fusi**

Piontelli si era sempre interessato di elettroliti diversi da quello acquoso, ma è stato al comportamento elettrochimico dei metalli in sali fusi che dedicò la maggiore attenzione. Dapprima cercò di ottenere misure di elettrodo affidabili con l'introduzione di elettrodi di riferimento nelle celle elettrochimiche con sale fuso come elettrolita, poi con una serie di articoli con Mazza e Pedferri<sup>18,19,20</sup> affrontò e chiarì il problema dell'effetto anodico; con Coccia e Ducati<sup>21</sup> esaminò il problema delle nebbie metalliche. Il suo contributo fondamentale all'elettrolisi soprattutto dell'alluminio fu riconosciuto con il conferimento della medaglia d'oro Donegani del Ministero dell'Industria nel 1967<sup>22</sup>.

### **Comportamento elettrochimico dei metalli in soluzioni acquose: normalità e inerzia**

Roberto Piontelli negli anni Cinquanta<sup>23,24,25</sup>, facendo riferimento all'approccio teorico di L. Pauling sull'elettronegatività dei metalli, espose la sua teoria sulla correlazione tra proprietà ioniche e reticolari ed il comportamento elettrochimico dei metalli. Piontelli distinse i metalli dal punto di vista della loro cinetica elettrochimica in Normali, Intermedi ed Inerti; i metalli Normali hanno sovratensioni elettrodiche di scambio ionico molto basse, mentre per gli Inerti queste tensioni diventano molto elevate e tali da rendere difficile determinare la tensione di equilibrio. La tensione di elettrodo è interpretata, mediante un ciclo di Born-Haber, come derivante dalla somma dei calori di atomizzazione (sublimazione), ionizzazione ed idratazione (considerato come negativo) a cui si deve aggiungere la variazione di calore di tipo entropico. Questo permette di distinguere gli effetti energetici in soluzione rispetto a quelli per la formazione del legame metallico.

Piontelli metteva anche in evidenza il comportamento nettamente opposto per quello che riguarda la scarica di idrogeno sui metalli: gli Inerti hanno bassa sovratensione di idrogeno ed i Normali sovratensione elevata. Questo approccio suscitò grande interesse nell'ambiente scientifico internazionale e Piontelli venne proposto per il premio Nobel nel 1959.

Cavallotti e coll. hanno ripreso la teoria di Piontelli<sup>26,27,28</sup> e reso quantitativo il grado di normalità-inerzia, partendo dalla considerazione che il rapporto tra l'energia di attivazione e la variazione di energia libera totale per lo scambio ionico  $\Delta G_M^0$  può essere interpretata, in ipotesi adiabatica, come rapporto tra la media pesata delle entalpie di idratazione  $\Delta H_{idr}^0$  e di ionizzazione  $\Delta H_{ion}^0$  e la loro differenza. In questo modo si può definire l'elettronegatività elettrochimica degli elementi  $R_{NI}^M$  con l'espressione:

$$R_{NI}^M = [\Delta H_{ion}^0 / (\Delta H_{ion}^0 + \Delta H_{idr}^0)]^M * \Delta G_M^0$$

## Rivisitando

Lo stesso tipo di espressione permette di definire l'elettronegatività elettrochimica dell'idrogeno  $R_{NI}^H$  sui metalli:

$$R_{NI}^H = [\Delta H_{ion}^0 / (\Delta H_{ion}^0 + \Delta H_{idr}^0)]^H * \Delta G_H^0$$

e di ottenere il parametro di normalità inerzia dal rapporto  $R_{NI}^M / R_{NI}^H$ :

$$P_{NI} = [\Delta H_{ion}^0 / (\Delta H_{ion}^0 + \Delta H_{idr}^0)]^M * \Delta G_M^0 / [\Delta H_{ion}^0 / (\Delta H_{ion}^0 + \Delta H_{idr}^0)]^H * \Delta G_H^0$$

Nelle Tab. 1, 2 e 3 sono riportati i valori dell'elettronegatività elettrochimica e del parametro di normalità inerzia per i diversi metalli.

Tab. 1 - Normali

Reazione	$\Delta h_{ion}^0/zF$	$\Delta h_{ion}^0/zF + \Delta h_{idr}^0/zF$	$\Delta g_{cella}^0/zF$	RNI	PNI
$H_2=2H^++2e^-$	13,6622	2,3548	4,6142	26,771	1,000
$Tl=Tl^++e^-$	6,1771	2,6636	4,2779	9,921	0,371
$2Hg=Hg_2^{2+}+2e^-$ $2Hg=Hg_2+2e^-$	10,5012	5,2154	5,4102	10,893	0,407
$In=In^++e^-$	5,8558	2,2905	4,4882	11,474	0,429
$Ga=Ga^++e^-$	6,0631	3,7311	4,5142	11,737	0,438
$Pb=Pb^{2+}+2e^-$	11,2815	3,6068	4,6225	14,041	0,524
$Cd=Cd^{2+}+2e^-$	13,0123	3,6482	4,1892	14,942	0,558
$Ag=Ag^++e^-$	7,6175	2,6530	5,4133	15,543	0,581
$Mg=Mg^{2+}+2e^-$	11,4059	1,4562	2,0542	16,090	0,601
$Sn=Sn^{2+}+2e^-$	11,0535	3,0005	4,4782	16,497	0,616
$Zn=Zn^{2+}+2e^-$	13,7424	3,1350	3,8596	16,9183	0,633

Tab. 2 - Intermedi

Reazione	$\Delta h_{ion}^0/zF$	$\Delta h_{ion}^0/zF + \Delta h_{idr}^0/zF$	$\Delta g_{cella}^0/zF$	RNI	PNI
$H_2=2H^++2e^-$	13,6622	2,3548	4,6142	26,771	1,000
$Bi=Bi^{3+}+3e^-$	16,5783	4,1758	4,9312	19,577	0,731
$Mn=Mn^{2+}+2e^-$	11,6028	2,0107	3,4342	19,8173	0,740
$Sb=Sb^{3+}+3e^-$	16,8848	4,0538	4,8142	20,052	0,749
$Au=Au^++e^-$	9,2864	2,9124	6,4442	20,548	0,768
$Pd=Pd^{2+}+2e^-$	13,9472	3,6399	5,5292	21,186	0,791
$Cu=Cu^{2+}+2e^-$	14,0747	3,1974	4,9542	21,808	0,815
$As=As^{3+}+3e^-$	18,9998	3,9491	4,9142	23,643	0,883
$Cr=Cr^{2+}+2e^-$	11,6961	1,8086	3,7142	24,020	0,897



Tab. 3 - Inerti

Reazione	$\Delta h^0_{ion}/zF$	$\Delta h^0_{ion}/zF + \Delta h^0_{idr}/zF$	$\Delta g^0_{cella}/zF$	R <sub>NI</sub>	P <sub>NI</sub>
H <sub>2</sub> =2H <sup>+</sup> +2e <sup>-</sup>	13,6698	2,3629	4,6222	26,7403	1,000
Fe=Fe <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	12,1050	1,9791	4,1742	25,531	0,954
Co=Co <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	12,4946	2,0785	4,3372	26,072	0,974
Ni=Ni <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	12,9909	2,1084	4,3572	26,847	1,003
Ga=Ga <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup>	19,1324	2,8951	4,08517	26,997	1,008
Pt=Pt <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	13,6487	2,7662	5,8022	28,628	1,069
Ru=Ru <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup>	17,5685	3,2140	5,2942	28,940	1,081
Cr=Cr <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup>	18,1375	2,3838	3,8742	29,477	1,101
Rh=Rh <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup>	18,9497	3,4206	5,3742	29,773	1,112
Mo=Mo <sup>3+</sup> +3e <sup>-</sup>	16,8717	2,0507	4,4142	36,316	1,357
Ti=Ti <sup>2+</sup> +2e <sup>-</sup>	10,2990	0,6654	2,9842	46,190	1,725

Nelle Fig. 9 e 10 sono riportati gli andamenti delle correnti di scambio per le reazioni elettrodiche di scambio ionico e di reazioni con idrogeno alla superficie dei diversi metalli in funzione del parametro di normalità-inerzia P<sub>NI</sub>.

Fra R<sub>NI</sub> e ln i<sup>0</sup><sub>M</sub> o ln i<sup>0</sup><sub>H</sub> si ha una relazione lineare, questo permette di ottenere il valore della pendenza delle due rette da R<sub>NI</sub><sup>H</sup>/2,3=11,640, negativo per lo scambio ionico e positivo per lo scambio di idrogeno.

I valori nella Fig. 10 sono riferiti a soluzioni semplici con ioni a numero di ossidazione corrispondente alla condizione di maggiore stabilità in soluzione, mentre per lo scambio di idrogeno si è assunto il numero di ossidazione minore possibile; ad esempio In è considerato trivalente per gli scambi ionici in soluzione e monovalente per le reazioni di superficie con idrogeno.

Per le reazioni di scambio ionico questo tipo di approccio permette di comprendere l'importanza della stabilizzazione degli ioni sottovalenti alla superficie in soluzioni di ioni con P<sub>NI</sub> maggiore dell'unità, ad esempio nella riduzione di Cr<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup> e Ga<sup>3+</sup>.

Nel caso di scambio di idrogeno alla superficie in soluzioni acquose, si deve distinguere fra metalli con P<sub>NI</sub> a valore massimo dell'ordine dell'unità e metalli con R<sub>NI</sub> molto maggiore di R<sub>NI</sub>. Per questi ultimi si hanno valori di Log i<sup>0</sup><sub>H</sub> che non seguono la legge lineare crescente rispetto a P<sub>NI</sub> ma con valori di Log i<sup>0</sup><sub>H</sub> molto minori dell'unità come mostrato in Fig. 11. Questo comportamento è in accordo con le curve "vulcano" riportate in molti casi e può contribuire a comprendere l'andamento osservato.

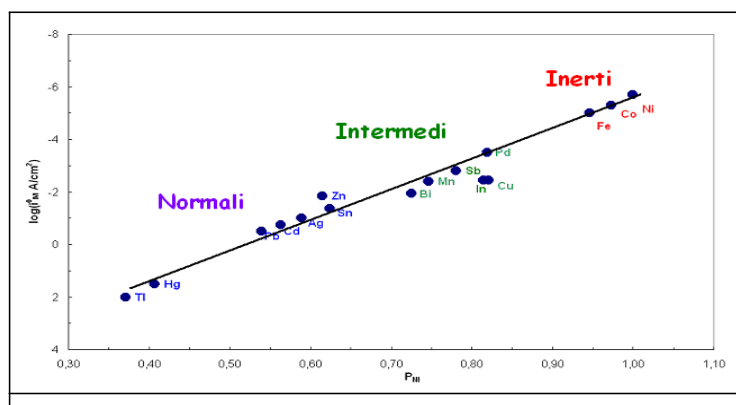


Fig. 9 - Corrente di scambio di ioni metallici e parametro di normalità-inerzia

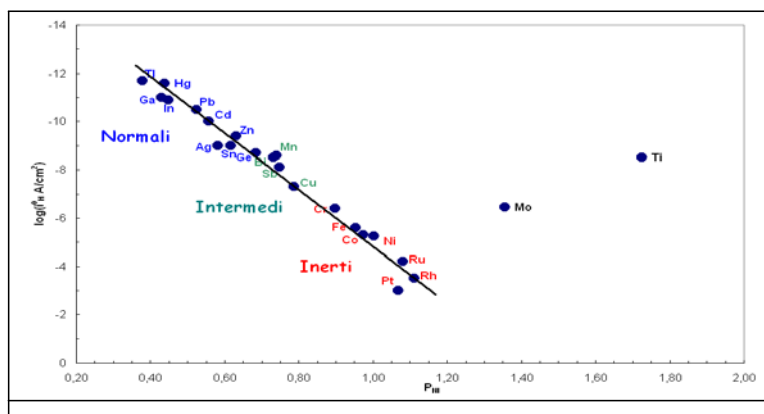


Fig. 10 - Corrente di scambio di idrogeno e parametro di normalità-inerzia

Cavallotti e Salvago<sup>29,30,31</sup> proposero un'interpretazione sul meccanismo della riduzione chimica del nichel con ipofosfito, il processo galvanico chiamato "electroless" che più si è sviluppato industrialmente negli ultimi anni, mettendo in evidenza come la reazione avvenisse in controllo di ossidazione dell'ipofosfito, e quindi il comportamento dei metalli era in questo caso opposto a quello osservato in elettrodeposizione. I metalli Inerti sono quelli che vengono ridotti con maggiore facilità, mentre i metalli Normali hanno comportamento inibitore e possono trovare impiego come stabilizzanti. Anche nella deposizione di leghe ternarie<sup>32</sup> si osserva comportamento opposto: cobalto, ferro e zinco che danno luogo alla elettrodeposizione anomala per cui il metallo più elettronegativo del nichel viene deposto preferenzialmente, nella deposizione chimica hanno comportamento normale o inibitore.

### Conclusioni

La Scuola di Elettrochimica del Politecnico di Milano con Piontelli ha acquisito dagli anni Cinquanta interesse ed importanza mondiale. I più importanti elettrochimici americani, E. Yeager, P. Delahay e C. Tobias espressero stima per Piontelli e la sua Scuola; vennero a visitare l'Istituto gli scienziati di maggior rilievo nel campo dell'elettrochimica e della chimica fisica dei metalli, Frumkin e Gorbunova dalla Russia, Prigogine dal Belgio, Valensi dalla Francia, Budevski dalla Bulgaria e molti altri. M. Pourbaix chiese a Piontelli di scrivere l'introduzione al suo libro sui diagrammi potenziale/pH. Questa fama ed importanza proseguirono con i successori di Piontelli: Bicelli in Chimica Fisica, Serravalle e Poli fondando nuove scuole di Elettrochimica, Mazza con il suo impegno sociale e lo sviluppo dei fondamenti dell'elettrochimica, Pedeferrì in Corrosione, Sinigaglia in Metallurgia, Lazzari nelle applicazioni energetiche, Cavallotti nelle finiture dei metalli. Né furono da meno Cigada nelle finiture per impieghi biologici, Lazzari nella protezione dalla corrosione, Ducati nell'elettrodeposizione in sali fusi e Salvago nell'evoluzione dei trattamenti di superficie. I giovani ricercatori della Scuola stanno crescendo in una prospettiva scientifica e tecnologica che riscopre l'elettrochimica come Scienza fondamentale per lo sviluppo anche industriale del futuro.

### Bibliografia

- <sup>1</sup>B.Mazza, Un ricordo dell'ing. O. De Nora, Dip. Chimica Fisica Applicata 1993-96, Politecnico di Milano, 1997, p. 13.
- <sup>2</sup>G.Serravalle, Un ricordo del prof. Roberto Piontelli, Dip. Chimica Fisica Applicata 1993-96, Politecnico di Milano, 1997, p. 9.
- <sup>3</sup>P.L. Cavallotti, *Trans. Inst Metal Finishing*, 2010, **88**(4), 178.
- <sup>4</sup>P. Pedeferrì, Un ricordo del prof. G. Bianchi, Dip. Chimica Fisica Applicata 1993-96, Politecnico di Milano, 1997, p. 15.
- <sup>5</sup>Un ricordo del prof. M. Lazzari, Dip. Chimica Fisica Applicata 1993-96, Politecnico di Milano, 1997, p. 11; Dip. Chimica Fisica Applicata 1983-91, Politecnico di Milano, 1991, p. 4.

- <sup>6</sup>R. Piontelli, *Electrochim. Metal.*, 1969, **IV**(4), 354.
- <sup>7</sup>R. Piontelli (Ed.), Proc. of the Symposium on Sulfamic Acid, Milan, May 1966, A.I.M., Milano, 1967.
- <sup>8</sup>R. Piontelli, Influence de l'anion sur le comportement électrochimique des métaux, Proc. II CITCE, Tamburini, Milano, 1965, p. 185.
- <sup>9</sup>R. Piontelli, Corrosione a umido, Enc. del Petrolio e del Gas Naturale, ENI, Vol. 3, p. 160-176, 1965.
- <sup>10</sup>R. Piontelli, Elementi della teoria della corrosione ad umido dei materiali metallici, Milano, Longanesi, 1961.
- <sup>11</sup>R. Piontelli, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1954, **31**, 74.
- <sup>12</sup>R. Piontelli, G. Serravalle, *Trans. Inst. Metal Finish.*, 1957, **34**, 293.
- <sup>13</sup>R. Piontelli, G. Serravalle, G. Poli, Progressi nei metodi e dispositivi per la misura delle sovratensioni di elettrodo, Rend. Acc. Naz. Lincei Serie VIII, 1958, **25**, 431.
- <sup>14</sup>R. Piontelli, G. Poli, G. Serravalle, A contribution to the study of the electrode behaviour of metallic single crystals, Trans. Symp. on Electrode Processes, E. Yeager (Ed.), J. Wiley, NY, 1961, p. 67.
- <sup>15</sup>R. Piontelli, *Electrochim. Metal.*, 1966, **I**, 5.
- <sup>16</sup>R. Piontelli, *Scientific Papers*, 4 Vol. Milano, 1974.
- <sup>17</sup>R. Piontelli, *Electrochim. Metal.*, 1966, **I**, 191.
- <sup>18</sup>R. Piontelli, B. Mazza, P. Pedferri, *Electrochim. Metal.*, 1966, **I**, 217.
- <sup>19</sup>R. Piontelli et al., *Electrochim. Metal.*, 1966, **I**, 279.
- <sup>20</sup>R. Piontelli et al., *Electrochim. Metal.*, 1967, **II**, 257 e 436.
- <sup>21</sup>R. Piontelli et al., *Electrochim. Metal.*, **III**, 171 e 343; **IV**, 20, 121 e 287.
- <sup>22</sup>R. Piontelli, *Metall. Ital.*, 1967, **59**, 893.
- <sup>23</sup>R. Piontelli, *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 288.
- <sup>24</sup>R. Piontelli, *Propriétés ioniques et réticulaires et comportement électrochimique des métaux*, Proc. of the II CITCE, Tamburini, Milano, 1951, p. 163.
- <sup>25</sup>R. Piontelli, *Zeit. für Elektrochem.*, 1951, **55**, 128.
- <sup>26</sup>P.L. Cavallotti et al., *Electrochim. Acta*, 1994, **39**, 1123.
- <sup>27</sup>P.L. Cavallotti et al., *Trans. Inst. Metal Finishing*, 2010, **88**, 28.
- <sup>28</sup>P.L. Cavallotti et al., *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**(2), 281.
- <sup>29</sup>P. Cavallotti, G. Salvago, *Electrochimica Metallorum III*, 1968, 239.
- <sup>30</sup>G. Salvago, P.L. Cavallotti, *Characteristics of the chemical reduction of nickel alloys with hypophosphite, Plating 1972*, **59**(7), 665.
- <sup>31</sup>P. Cavallotti, G. Salvago, Characteristics of electroless plating of nickel, cobalt and their alloys, in *Electrodeposition Technology Theory and Practice*, L. Romankiw, D.A. Turner (Eds.), ECS Proc. Series, Pennington, NJ, 1987, PV. 87-17, p. 327.
- <sup>32</sup>P.L. Cavallotti et al., *Electrochim. Acta*, 2013, in press.