

SOPRA LA TEORIA DELLA PILA

MEMORIA

DEL DOTTORE STEFANO MARIANINI

PROFESSORE DI FISICA NELL'I. R. LICEO DI VENEZIA

PRESENTATA

DAL SOCIO PIETRO CONFIGLIACHI

APPROVATA DAL SOCIO PROFESSOR

DON LIBERATO BACCELLI

Ricevuta adì 3. febbrajo 1830.

Non è raro nelle scienze fisiche il vedere che le scoperte alle quali dà occasione un sistema servano poscia a distruggere il sistema stesso. L'elettricità animale del Galvani offrì di ciò una luminosissima prova sulla fine del secolo scorso: imperocchè la scoperta degli sbilanci elettrici cagionati dal contatto di corpi eterogenei, e l'invenzione della pila che ne fu la più felice applicazione, mostrarono l'insussistenza dell'ipotesi galvanica. Molte fra le innumerevoli scoperte che mediante il meraviglioso apparato voltaico si fecero in pochi lustri, portano ora alcuni Fisici a credere che sia imminente per correre la stessa sorte anche il principio che servì di base a sì grande ritrovamento. „Egli è ben provato, dicono essi, che la condizione essenziale per la produzione delle correnti voltaiche si è che il liquido conduttore agisca chimicamente almeno sopra uno de' metalli che vi s'immergono. L'inten-

sità degli effetti cresce a misura che uno de' metalli è più intaccato dell'altro, e la corrente eccitata in virtù di quest'azione chimica differente si dirige nel liquido conduttore dal metallo il più intaccato a quello che lo è meno, qualunque sia d'altronde la natura d'entrambi. Il principio voltaico dell'eterogeneità dei metalli non figura più in questa classe di fenomeni, se non in quanto che si espongono così all'azione chimica dello stesso liquido due metalli che ne sono diversamente intaccati (1) ».

Tutte queste proposizioni vengono sostenute da non pochi fatti; e per verità 1.° l'azione della pila è sempre accompagnata più o meno da composizioni e decomposizioni chimiche: 2.° l'efficacia della medesima è tanto più grande, quanto è più forte l'azione del liquido sui metalli che la compongono: 3.° nelle chimiche combinazioni si ha quasi sempre sviluppo d'elettricità; 4.° finalmente i metalli zinco, piombo, ferro ec. che più facilmente sono intaccati dai conduttori liquidi si elettrizzano sempre in più quando vengono accoppiati a quelli che lo sono meno, come per esempio al rame, all'argento, al platino, all'oro: che se si accoppiano due pezzi d'uno stesso metallo alquanto eterogenei alla loro superficie, e s'immergono in un liquido, sempre si mostra elettrizzato in più quello sul quale l'azione del liquido è più energica. Non lo spirito di sistema o d'innovazione, ma questi fatti indussero un Parot un Yelin, un De la Rive, un Nobili ed altri a dipartirsi dalla teoria voltaica.

Con tutta la venerazione che ben si deve agl'illustri Fisici qui ricordati, io spero che mi si vorrà perdonare se oso proporre alcune osservazioni ed alcune esperienze le quali non

(1) Io non avrei saputo esprimere meglio ciò che era per dire in questo luogo, che riportando questo passo dell'interessante Memoria sopra la

natura delle correnti elettriche del chiarissimo Sig. Cavaliere Nobili inserita nel T.° 37. della *Bibliothèque universelle*, pag. 128.

molto sembrano accordarsi colle loro opinioni. Giovi per altro il dichiarare fino da questo momento che l'unico motivo che mi determina a sottoporre ai Fisici le mie osservazioni, egli è il desiderio di vedere più presto sgombrati i dubbj che ancora ci restano intorno ad uno de' più importanti punti della Fisica.

Dopo questa libera ed ingenua dichiarazione mi farò prima di tutto a domandare se sia necessaria l'azione chimica per avere trascorrimento di elettricità. Ognuno certamente darà risposta negativa, sapendo come il Franklin abbia insegnato a far circolare l'elettricità nelle macchine col cuscinetto isolato, e come nelle bottiglie di Leiden abbiavi trascorrimento di elettricità, senza che neppure possa sospettarsi ch'esso venga eccitato da una chimica azione.

Ma veniamo alle correnti voltaiche, ed osserviamo se, considerata la cosa in astratto, sia necessario ammettere un'azione chimica perchè esse abbiano luogo. Se due metalli, p. es. un pezzo di zinco ed uno di rame si pongono a contatto reciproco, il primo si elettrizza in più ed il secondo in meno, e senza l'intervento di alcun liquido conduttore: onde quella coppia costituisce come una bottiglia di Leiden carica ad un minimo grado: e siccome in questa portando le due armature a contatto d'uno stesso conduttore si dà luogo ad un trascorrimento di elettricità; così i due metalli della coppia voltaica messi in comunicazione con un liquido conduttore danno luogo ad un simile trascorrimento, trascorrimento che qui si ripete incessantemente finchè dura quello stato; giacchè non si tosto si ricompono l'equilibrio, che i metalli, per essere fra loro a contatto, rinnovano le elettrizzazioni reciproche, le quali danno luogo ai trascorrimenti successivi, e producono così una corrente continua di fluido elettrico, che nel liquido va dallo zinco al rame. Che se per avventura ad alcuno facesse difficoltà siffatto confronto, perchè nella coppia voltaica è necessario che il conduttore il quale chiude il circolo sia umido, basterebbe fargli riflettere, che se ciò si

i eseguisse con un metallo, attesa la relazione che il Volta trovò esistere fra i conduttori di prima classe, sarebbe come quando, avendo due bottiglie di Leiden cariche ugualmente, si ponessero in comunicazione le armature cariche di elettricità omologa, nel qual caso niuna scarica o circolo elettrico può aver luogo.

Questa in pochi termini è la teorica, mercè della quale il Volta spiegò l'azione de' suoi elettromotori, e contro la quale, considerata in astratto, sembra che nulla siavi ad obiettare, e che per conseguenza non sia necessario il ricorrere alle chimiche azioni dei liquidi sui metalli per comprendere come nelle pile abbiano luogo le correnti elettriche.

Ma che vale il comprendere come le correnti voltaiche possano avvenire senza l'azione chimica, quando poi in fatto senza di quest'azione non avvenissero? Esaminiamo adunque gli argomenti che oggidì si oppongono alla teoria del Volta.

1.° L'azione degli apparecchi voltaici è sempre accompagnata da combinazioni o decomposizioni chimiche. — Questo fatto è innegabile, ed io ne sono persuaso quanto chiunque altro, specialmente dopo d'aver veduto come le correnti elettriche più deboli valgono a portare in pochi istanti delle alterazioni notabili nella elettrometricità relativa dei metalli (1). Ma resta a vedersi se queste azioni chimiche sieno causa delle correnti voltaiche o effetti delle medesime. Che tali azioni chimiche sieno qualche volta, non causa, ma bensì effetto dell'elettricità, non v'ha chi ne dubiti, da che il Van

(1) Due piastre d'argento p. es. affatto omogenee, se si fanno attraversare dalla meschinissima corrente elettrica eccitata da una piastra di rame di poche linee quadrate di superficie accoppiata ad una simile di piombo, impiegando l'alcool per conduttore liquido, e facendo in modo che in una

delle piastre d'argento l'elettricità passi dal fluido al metallo, e nell'altra dal metallo al fluido; esse divergono eterogenee al segno di far deviare di parecchi gradi l'ago d'un moltiplicatore, qualora messe a contatto cogli estremi del filo si tuffino in un'acqua leggerissimamente salata.

Marum ed il Wollaston hanno decomposto l'acqua colla corrente eccitata dall'ordinaria macchina elettrica. E poichè oggigiorno è sì ben dimostrato che le correnti eccitate colle antiche macchine sono d'egual natura di quelle delle pile; se le prime sono atte a produrre azioni chimiche, tanto meglio dovranno esserlo le seconde, perchè dove le correnti delle macchine sono interrotte e discontinue, quelle della pila sono continue, e pressochè indeficenti. Anzi io credo non esservi alcuno che metta in dubbio che le decomposizioni degli alcali, dei sali, dell'acqua ec. che si ottengono da un elettromotore composto sieno veramente effetti della corrente voltaica, giacchè se a quelle sostanze si sostituisce un metallo per chiudere il circolo, la corrente, in vece di scemare, diviene più energica.

Che poi queste chimiche azioni sieno talvolta non causa, ma effetto delle correnti voltaiche eccitate da un elettromotore semplice, ne offrirà una prova il seguente sperimento.

Abbiassi un piccolo parallelepipedo di zinco colle sue faccie tutte egualmente polite, e sia stato preparato già da qualche tempo, sicchè non abbia tutto quanto lo splendore metallico di cui è suscettibile. Si lasci questo cadere al fondo d'un recipiente pieno d'acido solforico allungato da 25. o 30 parti d'acqua, e si vedrà che o non avranno luogo, o solo in un grado debolissimo lo sviluppo dell'idrogeno e l'ossidazione del metallo. Ma se, ripetendo la prova o con lo stesso pezzo o con altro simile, prima di tuffarlo nel liquido si sfreggerà alquanto una delle facce colla lima o con altro corpo duro, la decomposizione dell'acqua non tarderà a manifestarsi (1).

Sapendosi dopo le esperienze da me pubblicate nel 1825 che messi a contatto due pezzi d'uno stesso metallo disu-

(1) Questo sperimento che non sempre riesce per la difficoltà di avere i pezzi di zinco dotati precisamente dello stesso polimento in tutte le facce,

io ebbi l'onore d'istituirlo alla presenza de' chiarissimi signori Bellani e Bizio nel settembre del 1827.

gualmente ossidati, quello che è meno ossidato si elettrizza positivamente, e quello che lo è in maggior grado si elettrizza negativamente, parmi doversi dire che nell'esperimento ora descritto, intanto ha luogo la decomposizione chimica quando una delle facce è meno ossidata delle altre, in quanto che essa si costituisce elettrica in più, e le altre in meno, e viensi a stabilire una corrente elettrica la quale nel liquido va dalla superficie più lucida a quella che è più ossidata: e tale corrente eccita l'azione dell'acido sul metallo. In questo esperimento adunque si scorge, che l'azione chimica procede dall'elettricità, non questa da quella.

Se adunque è indubitato che l'elettricità delle macchine e della pila può essere cagione di azioni chimiche, e che in qualche caso queste medesime azioni sono effetti di correnti elettriche messe in moto da un elettromotore semplicissimo; sembra molto probabile che le combinazioni o decomposizioni dalle quali è accompagnata l'azione degli elettromotori, sieno sempre effetti delle correnti voltaiche.

2.° L'energia della pila è tanto più grande, quanto più il liquido conduttore che s'impiega intacca i metalli. — Ma quali sono i fenomeni, per i quali la pila si mostra più energica quando l'azione del liquido sui metalli è più forte? Le scosse, gli arroventamenti e le fusioni de' metalli, la magnetizzazione, e tutti que' fenomeni in somma, i quali dipendono principalmente dalla rapidità con cui l'elettrico trascorre: ed i liquidi che più intaccano i metalli sono appunto quelli che più velocemente traducono l'elettricità. Ma nei fenomeni puramente elettrici, in quelli cioè ne' quali la rapidità della corrente non influisce, nulla ha che fare l'azione de' liquidi sui metalli, ma sono soltanto relativi al grado di tensione in cui si pongono i metalli eterogenei quando sono a contatto. Se lo sbilancio elettrico che ha luogo in una coppia di rame e zinco è di un grado, la tensione di una pila di dieci coppie della stessa natura sarà di gradi dieci: si monti essa coll'acido nitrico allungato, che fra gli acidi è il più potente conduttore dell'e-

lettricità, si monti coll'acido idrocianico che è il più debole, si monti coll'acqua distillata, o, come io feci più d'una volta, collo spirito di vino che punto non intacca i metalli, o finalmente si supplisca al conduttore umido con dei dischi di nitrato di potassa fusi al fuoco, siccome ha fatto il celebre Biot, e la tensione sarà sempre uguale, e sempre decupla di quella d'una coppia sola. Che se talvolta si osservano delle piccole differenze, non essendo queste per nulla proporzionali all'energia delle azioni chimiche operate dai liquidi sui metalli, non possono essere attribuite alle azioni medesime, ma è da credersi che provengano piuttosto o dalla elettromotricità de' liquidi stessi, o dalle alterazioni che essi portano nella facoltà elettromotrice relativa dei metalli. Se l'azione chimica fosse quella che sviluppa l'elettricità, perchè mai l'alterare l'energia di quell'azione non avrebbe ad alterar eziandio la tensione elettrica?

3.° Le combinazioni e decomposizioni chimiche eccitano delle correnti elettriche: le esperienze del Becquerel e del Nobili non lasciano più il menomo dubbio su tale proposito. Ma che prova egli questo argomento contro la teorica del Volta? In tali operazioni chimiche noi abbiamo corpi eterogenei che si portano a mutuo contatto, e quindi è del tutto consentaneo ai principj del Volta che esse abbiano ad eccitare delle correnti elettriche. Anzi io sono d'avviso, come altre volte feci conoscere, che in ciascun elemento della pila possano aver luogo delle correnti parziali dipendenti o dalle eterogeneità che presentano le varie parti delle piastre immerse nel liquido, o dalle stesse azioni chimiche esercitate dal liquido sul metallo, ma che nulla influiscono sulla corrente ordinaria dell'elettromotore, se non in quanto possono esse alterare l'elettromotricità relativa dei metalli.

Per mettere fuori di ogni dubbio, che sulle piastre delle coppie elettromotrici possono aver luogo delle correnti parziali nel tempo stesso della corrente ordinaria, ho montato un apparato di dodici coppie di rame e zinco, ciascuna delle qua-

li aveva un pezzetto di rame di pochi millimetri quadrati di superficie saldato sulla piastra di zinco. E questo apparato mostrò una tensione, positiva al polo zinco, negativa al polo rame, forte presso a poco quanto quella d'un altro simile apparato, le cui piastre di zinco non portavano quel pezzetto di rame.

In altre dodici coppie voltaiche feci saldare un pezzetto di zinco sopra ciascuna piastra di rame. La tensione che questo apparato mostrava a suoi poli era sì piccola, che non potei rilevare mediante il condensatore dove fosse positiva, dove negativa; ma facendo comunicare gli estremi del filo d'un moltiplicatore coi poli medesimi, vidi che il polo zinco era positivo, l'altro negativo.

La differenza notabilissima fra le tensioni che si osservano in quest'ultimo esperimento, e quelle del precedente proviene da ciò che la quantità di elettrico che mette in movimento una piccola piastra elettro-positiva con una grande elettro-negativa, differisce pochissimo da quella che mette in circolo l'elettromotore nel quale e l'una e l'altra piastra hanno la superficie di quest'ultima: laddove sono molto differenti fra di loro le quantità di elettrico messe in circolo da due elettromotori in uno de' quali le piastre sieno eguali, e nell'altro sia molto più piccola la piastra elettro-negativa (V. Saggio d'esperienze elettrometriche §§. 19, 129, 136, 131.).

Da questi esperimenti pertanto è provato, che un elettromotore può far circolare l'elettricità dall'uno all'altro de' suoi poli, mentre ciascuna piastra la fa circolare tra le sue parti eterogenee che presenta a contatto del liquido.

Che se alcuno dubitasse ancora se quelle due sorta di correnti, parziali ed ordinarie, sieno veramente simultanee, potrà aver sott'occhio al tempo stesso la prova delle une e delle altre istituendo il seguente semplicissimo esperimento.

All'estremità d'una lastra di zinco d'alcuni centimetri quadrati di superficie si faccia saldare un pezzetto d'argento di pochi millimetri quadrati di superficie, si accoppi poscia

ad una lastra di rame mediante il filo d' un galvanometro, e s'immerga insieme con essa in una soluzione di solfato di rame. La deviazione dell' ago magnetico dimostrerà che vi è una corrente elettrica la quale procede nel liquido dallo zinco al rame; ed il coprirsi di rame il pezzetto d' argento, e l'annerirsi che farà la piastra di zinco, dimostreranno che v'è un' altra corrente elettrica, la quale nel liquido medesimo procede dallo zinco all' argento attaccato ad esso (1).

Oltre a tutto questo, a chi oppone alla dottrina del Volta, che nelle chimiche operazioni si hanno correnti elettriche, si potrebbe fors'anco rispondere che nei circuiti termo-elettrici del Seebeck, e nell'idro-termo-elettrici del Nobili abbiamo correnti elettriche senza operazioni chimiche.

4.° Relativamente al quarto argomento, che da ultimo suolsi opporre alla teoria del Volta, a quello cioè che i metalli i più intaccati dai liquidi conduttori sono sempre i più positivi, addurrò le esperienze che passo a descrivere brevemente.

Riempito un bicchiere di acido solforico allungato ed un altro di acqua distillata, posi in comunicazione i due liquidi mediante un piccolo sifone pieno d'acqua pur distillata: una piastra di ferro comunicante con un'estremità del filo del galvanometro l'introdussi nell'acqua acida, ed una piastra di zinco ben levigata comunicante coll'altra estremità del filo la tuffai nell'acqua distillata. La declinazione dell'ago dimostrò che lo zinco si elettrizzò in più, quantunque incomparabilmente meno intaccato dall'acqua pura di quello che fosse il ferro dall'acqua acida.

(1) Il solfato di rame viene decomposto facilmente anco da correnti elettriche molto deboli. Se si pone una goccia della sua soluzione sovra una piastra d'oro, o d'argento, o di stagno, o di

piombo, e si tocchi poi la goccia stessa con un pezzetto di zinco il quale sia in contatto colla piastra, vedesi in pochi istanti annerirsi lo zinco e depositarsi il rame sull'altro metallo.

Alla piastra di ferro sostituii una piastra di piombo, e l'ago declinò ancora dalla stessa parte. Lo stesso ottenni con una piastra di ottone e con una di rame accoppiate colla piastra di zinco.

Ripetuti siffatti esperimenti tenendo immersa nell'acqua distillata una piastra di piombo invece di quella di zinco, il galvanometro mostrò sempre che il piombo si elettrizzava positivamente, e che si elettrizzavano in meno il ferro, l'ottone ed il rame, sebbene fosse manifesta l'azione chimica che l'acido esercitava sopra di essi.

All'acido solforico allungato ho sostituito l'acido nitrico, e con un filo di platino misi in comunicazione questo liquido coll'acqua pura. Un grosso filo d'argento applicato ad un estremo del filo del galvanometro fu immerso nel detto acido, mentre una piastra di rame applicata all'altro estremo si fece pescare nell'acqua pura. La deviazione dell'ago magnetico dimostrò che il rame e non l'argento si elettrizzava positivamente in questa coppia. Sostituito al rame un altro metallo, di quelli che il Volta vide elettrizzarsi in più a contatto dell'argento, cioè il ferro, il piombo, lo stagno, lo zinco, sempre le declinazioni mostrarono che l'argento si elettrizzava in meno, sebbene, com'è noto, sia molto forte l'azione che l'acido nitrico esercita sull'argento, ed assai debole quella che ha luogo tra l'acqua pura e gli altri metalli testè nominati.

Ho accoppiato mediante il filo del galvanometro una piastra di ferro alquanto ossidata ad una di stagno dotato di tutto il polimento di cui è suscettibile questo metallo, e le immersi contemporaneamente nell'acido solforico allungato, ed il galvanometro indicò che la corrente elettrica entro il fluido procedeva dallo stagno al ferro, sebbene il chimico non dubiti che l'acido solforico intacchi di gran lunga più il ferro, che non lo stagno. Ma lo stagno nella scala graduata del Volta è più positivo del ferro, e quindi a malgrado dell'azione chimica più debole, che l'acido esercita su di esso, lo

vediamo elettrizzarsi in più e non in meno, come vorrebbero le nuove dottrine.

E non solo sembra che l'azione chimica non sia la cagione delle correnti voltaiche, ma v'hanno de' fatti, i quali c'indurrebbero a credere che essa non abbia su queste la menoma influenza diretta: eccone alcuni.

Ho messo in un bicchiere dell'acido solforico allungato da sei parti d'acqua, ed in un altro dell'acqua distillata, e feci comunicare fra loro i due liquidi mediante una striscia di carta ben inzuppata d'acqua distillata, avendo riguardo che il livello dell'acqua fosse più alto di quello dell'acido, acciocchè per l'azione capillare non passasse qualche poco d'acido a mescolarsi coll'acqua pura. Una piastra di zinco fu accoppiata ad una di platino mediante il filo del galvanometro, e poscia ho immerso contemporaneamente lo zinco nell'acido, ed il platino nell'acqua: la deviazione dell'ago fu di undici gradi. Dopo che le piastre furono bene asciugate, e che l'ago fu tranquillo, replicai la prova, ma immergendo il platino nell'acido e lo zinco nell'acqua distillata, e la deviazione fu ancora di undici gradi. Replicai più volte l'una e l'altra di queste prove, e sempre collo stesso risultato, sebbene ogni volta che immergeva lo zinco nell'acido vi avesse una vivissima effervescenza, e non vi fosse alcun indizio di azione chimica allorchè nell'acido immergeva il platino.

All'acido solforico ho sostituito l'acido nitrico, ed alla coppia di platino e zinco una coppia di argento e zinco; e le declinazioni furono sempre di sei gradi, tanto quando immergeva lo zinco nell'acido, come quando lo immergeva nell'acqua distillata. Le coppie formate di carburo di ferro e zinco, di rame e zinco, di ottone e zinco, di ferro e zinco diedero de' risultati affatto analoghi ai precedenti (1).

(1) Con esperimenti simili a questi si dimostra eziandio che la corrente voltaica non procede sempre dal metallo

o dal liquido più caldo al meno caldo, come accade nell'esperimento del chiarissimo Cavaliere Nobili descritto

Se l'azione chimica ha influenza nella produzione della corrente voltaica, perchè mai mostra questa la stessa forza e quando quell'azione è molto energica, e quando non è neppure percettibile?

Ma vi ha di più. Egli non è difficile istituire degli esperimenti, ne' quali si vede che la corrente voltaica è più energica appunto quando l'azione chimica lo è meno.

Una piastra di zinco avente un pezzetto d'argento saldato alla estremità destinata ad immolarsi nel liquido, la ho accoppiata ad una di rame col mezzo del solito filo galvanometrico, poscia immolai l'una e l'altra in una soluzione di solfato di rame; la declinazione dell'ago fu di circa dieci gradi, e l'argento si copri di rame come nell'esperimento superiormente descritto. Ho ripetuto la prova dopo d'aver ben intonacato di cera il pezzetto d'argento, ed allora la deviazione dell'ago fu di quindici gradi. Eppure in questo secondo caso non vi era certamente un indizio sì manifesto della decomposizione del sale, come vi fu nel primo.

Questa differenza di energia nella corrente elettrica si spiega assai facilmente colla teorica del Volta; imperocchè quando l'argento è nudo, una parte dello zinco è impiegata a far circolare l'elettricità fra esso e l'argento, e quindi ne circola in minor quantità fra lo zinco stesso ed il rame; ed allorchè l'argento è coperto di cera, tutto lo zinco che si trova a contatto del liquido è impiegato a far circolare l'elettricità fra esso stesso ed il rame.

Dopo il fin qui detto io ardisco sperare che si vorrà pren-

nella citata Memoria a pag. 13c. Se l'acqua calda d'un recipiente si fa comunicare colla fredda che si trova in un altro mediante una striscia di carta bagnata, si vede che la corrente

elettrica va dal liquido caldo al freddo ovvero da questo a quello, secondo che la piastra elettro-positiva d'un elemento voltaico s'immerge nel liquido caldo, ovvero nel freddo.

dere in qualche considerazione i miei dubbj sulle nuove dottrine elettriche, innanzi di rigettare quei principj, dalla meditazione de' quali il Volta fu condotto alla più bella scoperta della nostra età.