ETTORE CURI (*)

Il dibattito tra elettrochimici e voltiani in Italia (1800-1860) [1]

Summary - In the first half of the XVIII century there was a large and lively debate thriughout the scientific Europe, about the origin of the electricity in the Volta's pile.

The debate developped between those who substained the chemical origin of the pile and those who attributed its origin to the simply contact.

All the important scientis fro H. Davy to Faraday, from J. Berzelius to Bequerel were involved.

In Italy the debate was particulary lively and concluded only at the very beginning of this century with Fermi's studies.

La scoperta della pila, da parte di Alessandro Volta, è avvenuta attraverso un lungo percorso di ricerca che può essere riassunto in quattro tappe fondamentali: la prima e forse la più importante fu raggiunta nel 1782, quando il comasco creò l'elettrometro condensatore, che[2] fu l'apparecchio che gli permise di percepire e misurare differenze di potenziali anche debolissime.

La seconda va individuata dieci anni dopo, quando nella disputa con Galvani, Volta ebbe la geniale intuizione che gli consentì di indicare nei muscoli della rana dei sensibilissimi elettroscopi che percepivano la piccola differenza di potenziale scatenata dall'arco bimetallico.[3]

(*) Accademia di Agricoltura, Scienze e Lettere di Verona.

[1] Relazione presentata al VII Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (L'Aquila, 8-11 ottobre 1997).

[2] A. Volta, *Del condensatore, ossia del modo di rendere sensibilissima la più debole elettricità sia naturale sia artificiale*, Phylosophical Transaction, t. 72, parte I, 1782.

[3] Si accenna spesso ad una priorità di G. Valentino Fabbroni nella osservazione di fenomeni di tipo galvanico ma lo stesso Fabbroni, fin dal 1792, attribuì i vari fenomeni ad una causa chimica e non ad *un agent presque inconnû tal que le feu electrique. Sur l'action chimique des differens metaux entr'eux, à la temperature commune de l'atmosphere, et sur l'explication de quelques phenomenes galvaniques*, Journal de Physique de la Mètherie, t. 49, 1799, p. 348.

Successivamente don Alessandro, convinto della teoria del contatto, misurò le deboli differenze di potenziale che si manifestavano al contatto di due metalli diversi e potè, così, compilare una vera e propria scala dei potenziali dei metalli fino ad allora conosciuti e che per Volta andava dallo zinco fino al carbonio.[4]

Infine il trionfale ritrovato di interporre tra le coppie dei metalli eterogenei un elettrolita, un conduttore che lui definiva di seconda classe: in tali condizioni gli *sbilanci*, come Volta indicava le differenze di potenziale tra i metalli, si sommavano, dando così, per numerose coppie di metalli, una differenza di potenziale apprezzabile e soprattutto continua.

Nacque così, nel dicembre del 1799, la celebre pila di Volta che divenne, a quei tempi, lo strumento più usato nei laboratori di chimici e fisici di tutto il mondo, ma anche il più studiato.

Ma se la pila fu accolta trionfalmente in tutti i laboratori d'Europa, non altrettanto avvenne per la giustificazione che Volta aveva dato del fenomeno ossia per la teoria del semplice contatto.

Secondo don Alessandro, infatti, il funzionamento della pila era dovuto al fatto che al contatto tra due metalli diversi si verificava uno sbilancio, per cui uno dei due metalli risultava caricato positivamente e l'altro negativamente; l'elemento base della pila era costituito, per Volta, da una coppia di metalli diversi mentre l'elettrolito interposto aveva la semplice funzione di conduttore, consentendo così agli sbilanci di varie coppie di sommarsi l'uno all'altro.

Tale teoria che prevedeva quindi il contatto tra due metalli diversi come origine dell'elettricità, fu appunto detta teoria del contatto o voltiana e voltiani furono chiamati tutti quei fisici e chimici che in tutta Europa accettarono tale teoria.

A chi gli domandava se non ritenesse che lo strato d'elettrolito fosse un elemento importante nella creazione dello sbilancio, Volta rispondeva che ... *si veramente ... ma così poco, trattandosi di acqua sia semplice sia impregnata di diversi sali ... che generalmente non è tale azione da paragonarsi per alcun conto a quella che dispiegasi tra due metalli assai diversi ...*[5]

E concludeva le sue sperimentazioni affermando che ... *Egli è pure evidente che tutto qui dipende dai metalli e sì dalla loro diversa qualità, necessario essendo per la riuscita delle sperienze di cui si tratta, che sieno due metalli dissimili: condizione soprattutto e assolutamente indispensabile. Anzichè dunque chiamarsi elettricità animale potrebbe dirsi a buon diritto elettricità metallica.*[6]

Tuttavia, rammentava don Alessandro, in una pila sono sempre necessari tre conduttori, indifferentemente di prima o di seconda specie, e mai due soli.

[4] La scala era costituita da Zn, Pb, Sn, Fe, Cu, Ag, Au, e C, a cui poi Volta stesso aggiunse vari composti, come il biossido di manganese e altri. Sarà proprio grazie alla pila che H. Davy scoprirà gran parte dei metalli del I° e del II° gruppo.

[5] *L'opera di A. Volta*, a cura di F. Massardi, Associazione Elettrotecnica Italiana e U. Hoepli, Milano, 1927, p. 257.

[6] T. Martini, *La teoria voltiana del contatto e le sue vicende*, Venezia, 1891, p. 10.

Ma subito vi furono dei forti dubbi sulla teoria del contatto e a cominciare dal Gautherot, si diede inizio ad una serie impressionante di esperimenti per saggiare la veridicità della teoria voltiana; lo stesso Gautherot concluse le sue esperienze affermando che ... *da queste esperienze noi apprendiamo ancora che i fenomeni del galvanismo appartengono meno alla Fisica che alla Chimica* ...[7] e da parte degli stessi Nicholson e Carlaisle, che nel 1800 ottennero, grazie alla pila appena scoperta, la scomposizione dell'acqua, e di numerosi altri scienziati, la teoria del contatto fu rifiutata preferendo attribuire ai processi galvanici un origine chimica.

Il mondo scientifico europeo si divise così in due gruppi nettamente distinti: i voltiani di cui fecero parte Ohm, Oersted, Helmhontz, Kirchoff, Biot, Pfaff, Poggendorf, von Marnum, Peclet, Jacobi, Peltier, e agli inizi lo stesso Davy e persino Becquerel; e gli elettrochimici con personalità come Davy, Faraday, Arago, Clausius, Ritter e De la Rive e poi Parot, Yelin, Barlow e molti altri.

Gli scritti e gli esperimenti per dimostrare la veridicità dell'una e dell'altra teoria furono infiniti e si protrassero per circa un quarantennio, principalmente sulle pagine della Bibliotheque Universelle de Geneve diretta dal De la Rive, sugli Annales de Chimie et Physique, sulle Memorie dell'Accademia di Francia e sulle Philosophical Transaction, mentre la pila, studiata e ristudiata sotto ogni aspetto assumeva connotati sempre diversi rispetto all'originale, per cui in quel periodo furono sperimentate almeno una decina di pile diverse tra le quali la celebre pila Daniel, per non parlare poi di una pila di zampe di rane, in cui i muscoli delle stesse venivano collegati con i nervi delle successive.[8]

Sembra oggi incredibile che un argomento come questo che per oltre mezzo secolo interessò quasi tutti i fisici ed i chimici d'Europa, analizzato attraverso migliaia di esperimenti descritti in centinaia di memorie e resoconti, sia del tutto scomparso non solo dalle analisi storico-scientifiche ma anche dalla odierna didattica.

Il grandissimo numero di esperienze e di prove portò spesso a dati confusi e a valutazioni contraddittorie per cui, ad esempio, non si riusciva più a determinare perfettamente quale polo emanava l'elettricità e di quale segno fosse quest'ultima; bisognerà attendere il 1836, quando de La Rive chiarì, una volta per tutte che ... *noi intendiamo le parole positivo e negativo in un senso indipendente dall'elettricità, cioè a dire nel senso assoluto della superiorità del corpo positivo sul negativo in ciò che riguarda la loro potenza elettro-motrice* ... ossia che positivo era il polo che emetteva elettricità e negativo quella che la riceveva, ammettendo

[7] Gautherot, *Recherches sur les causes qui developpent l'electricité dans les appareils galvaniques*, Journal de Physique de la Metherie, t. 56, anno XI, p. 436.

[8] Tra le più celebri quelle di J.F. Danniel (1836), di W.R. Grove (1838), di Bunsen (1842), di Mariè-David (1839), e di Leclanchè (1868). La pila a zampe di rana fu opera di Carlo Matteucci, Annales de chemie et de phisique, II° serie, t. 68, 1802, p. 49.

che ... *abbiamo trovato più comodo non cambiare la denominazione impiegata fin dall'origine.*

E fu così che per i fisici, da allora fino ai nostri giorni, per consuetudine, si afferma che l'elettricità va dal positivo al negativo, per poi subito avvisare che in realtà il senso è opposto.[9]

Subito al sorgere dei primi dubbi, le grandi istituzioni bandirono concorsi per premiare chi avesse dato la dimostrazione più evidente della veridicità di una delle due teorie, per cui al concorso bandito dall'Accademia di Francia e vinto dal voltiano Biot, rispose l'Accademia di Harlem premiando l'elettrochimico Perrot.

In Italia, patria di Alessandro Volta, il dibattito fu particolarmente acceso e diffuso con la partecipazione di tutti gli scienziati italiani di grido dagli elettrochimici Avogadro, Nobili, Botto, Dal Negro, Matteucci, Configliacchi, fino al Righi, ai convintissimi voltiani Marianini e Zamboni, mentre alcuni, quali Fusinieri e Zantedeschi preferirono restare in una posizione intermedia di dubbio.

In particolare il Marianini mostrò una fede incrollabile nella teoria voltiana che difese per decenni attraverso un'impressionante serie di esperimenti e di scritti. Il suo correttissimo ed educatissimo dibattito con il de La Rive è, a tutt'oggi, un bellissimo esempio di come due studiosi possano discutere per anni di un argomento mantenendo il massimo reciproco rispetto e la massima correttezza, pur restando ognuno delle proprie idee.

Amedeo Avogadro seppe subito elevarsi al di sopra dei termini della questione, preferendo spaziare sui grandi temi dei rapporti tra elettricità e materia, inserendosi a pieno titolo nel campo delle ricerche di Dalton, Gay-Lussac, Berzelius e Faraday, sulla costituzione della materia, dando il suo apporto decisivo con la distinzione tra molecole elementari e molecole integranti e stabilendo la celebre legge che porta il suo nome; ma non per questo rinunciò a dare il suo apporto, insieme al Michelotti, alla teoria elettrochimica.

Volta non prese granché parte al dibattito; all'inizio rispose minuziosamente alle obbiezioni di Nicholson, ma poi preferì defilarsi, accontentandosi di affidare a Pfaff e a von Marnum il compito di confermare la sua teoria, consigliando loro alcuni esperimenti; e i due scienziati stranieri confermarono che ... *i risultati di queste esperienze non sono per nulla favorevoli all'opinione che l'ossidazione come tale sia la causa principale dell'aumento dell'effetto di corrente delle pile ... e l'ossidazione dei metalli non vi contribuisce assolutamente per nulla ...*[10]

Il dibattito sulla pila in Italia si svolse principalmente sulle pagine delle Memorie della Reale Accademia delle Scienze di Torino, su quelle della Società Italiana delle Scienze e del Nuovo Cimento, oltre ai numerosi articoli comparsi

[9] A. de La Rive, *Traité d'Electricité*, t. II°, Parigi, 1856, p. 601.
[10] *Epistolario* di A. Volta, Vol. IV, lettera n° 1210, 29 novembre 1801.

sugli Annali delle Scienze del Regno Lombardo Veneto, negli Atti dell'Istituto Veneto e nei rendiconti delle varie Riunioni degli Scienziati Italiani.

In realtà, almeno nei primi decenni dell'ottocento la maggior parte dei fisici italiani propendeva per le idee del Volta e gli scritti degli elettrochimici furono rari. Ma quando cominciarono a giungere dall'estero le notizie sulle ricerche di Davy, di Faraday e di Berzelius, la questione elettrochimica acquisì forza e si cominciarono a pubblicare numerosi lavori di chimici che tendevano a dimostrare l'azione chimica nella pila.

Nel 1812 giunse la notizia della scoperta, da parte dell'abate veronese Giuseppe Zamboni,[11] della pila a secco, di una pila cioè costituita da migliaia di foglietti di carta stagnola dorata ed argentata, posti a diretto contatto tra loro; una pila che raggiungeva differenze di potenziale di qualche migliaio di volt ma che poi forniva correnti di pochi millampere. Un apparecchio insomma che sembrava convalidare definitivamente la teoria voltiana e che per di più godeva di una autonomia di parecchi decenni al punto che lo stesso Zamboni lo definì elettromotore perpetuo, persuaso che la sua durata sarebbe stata infinita; un congegno che se non aveva nessuna importanza da un punto di vista pratico, data la debolezza delle correnti erogate, ebbe tuttavia un'enorme importanza dal punto di vista teorico; se Galvani voleva escludere dal circuito i metalli e Volta le rane, l'abate veronese si illuse di poter escludere l'elettrolito.

Giuseppe Zamboni acquisì in quegli anni una fama vastissima e fu invitato nei più famosi laboratori d'Europa per ripetere le sue esperienze e giunse, come Volta, di cui fu sempre devotissimo sostenitore, a ripetere i suoi esperimenti all'Accademia di Francia, dove fu accolto con tutti gli onori.[12]

Finalmente le idee voltiane non erano più una teoria: la pila a secco era la prova più evidente che l'elettricità nella pila nasceva dal contatto tra metalli diversi e non vi era possibilità di ritenere che avvenissero processi chimici.

E se non bastassero le pile zamboniane, Peclet in Francia e Marianini in Italia dimostrarono l'esistenza della elettricità da contatto operando nel vuoto e misurando differenze di potenziali tra due metalli posti nel vuoto spinto, senza la partecipazione di alcun'altra sostanza chimica, nemmeno dell'aria e tanto meno dell'umidità dell'aria. La battaglia dei voltiani sembrava quindi vinta ed in maniera trionfale; la teoria poggiava su alcune dimostrazioni pratiche difficilmente attaccabili e che si possono così riassumere:

1) Nelle pile a secco il contatto avviene tra due metalli e non vi è elettrolito che possa condurre a pensare a qualsivoglia azione chimica. L'esilissimo

[11] Su Giuseppe Zamboni vedi E. Curi, *Il contributo di G. Zamboni nel dibattito tra voltiani ed elettrochimici*, in Atti del Convegno Giuseppe Zamboni, un fisico veronese dell'Ottocento, Accademia di Agricoltura, Scienze e Lettere di Verona, 1996.

[12] La grande fama a cui giunse Zamboni in tutta Europa non fu dovuta alla sua pila, ritenuta da tutti di scarsa applicazione, ma per il fatto che la pila zamboniana rappresentava per i più la stoccata finale e fatale agli elettrochimici.

foglietto di carta che sosteneva gli strati dei metalli non poteva certo essere considerato alla stregua dello strato d'elettrolito della pila di Volta. All'obbiezione che tale esile strato di carta poteva essere imbevuto dall'umidità dell'aria, Zamboni rispose ponendo le sue pile in vasi di vetro ermeticamente chiusi con ceralacche e mastici vari e le pile continuarono a funzionare benissimo.

2) Ciò che fa escludere, nelle pile a secco, qualsiasi azione chimica è la loro durata, ininterrotta, di decine e decine di anni; se vi fosse azione chimica lo stato delle sostanze, la loro stessa natura dovrebbe mutare e si dovrebbe constatare, se non altro, un affievolirsi della loro potenza; ed invece la loro azione decennale si svolse mantenendo costante la tensione.[13]

Erano argomentazioni in realtà solide e difficilmente impugnabili.

Eppure, sostenevano i chimici, era innegabile che durante l'erogazione della corrente la pila di Volta mostrasse il verificarsi di processi chimici, come l'ossidazione, che sempre si manifestava all'anodo di qualunque pila; e poi, come aveva fatto notare il Ritter, quella straordinaria identità tra la scala delle tensioni dei metalli di Volta e quella delle attività chimiche nelle soluzioni dei loro sali, non testimoniava forse, un identità di azione? E le leggi che Faraday andava scoprendo nell'elettrolisi non testimoniavano la proporzionalità tra quantità di sostanza chimica e quantità d'elettricità?

Del resto lo stesso Volta, che già nel 1802 aveva sperimentato una pila a secco con carte stagnate intrise di miele, bacchettava lo Zamboni facendogli ammettere ... *Ella saggiamente avverte che la mia macchinetta non è a tutto rigore ma può tuttavia denominarsi pila a secco* ... e che ... *l'umidità è sempre il vero conduttore del fluido elettrico da una in altra coppia di pila* ...![14]

Per anni quindi, la battaglia tra i due schieramenti, si sviluppò, con accenti a volte molto duri, come quando interveniva nella discussione il focoso Fusinieri e spesso sarcastici, negli scritti di Zamboni, ad esempio. Marianini e Configliacchi continuarono a ritenere responsabile del fenomeno una qualche azione meccanica, Dal Negro e Leopoldo Nobili a squilibri determinati da differenze di temperature, il Fusinieri e lo Zantedeschi[15] alla materia attenuata, come prevedeva la loro teoria.

[13] Presso il museo di Storia della Fisica dell'Università di Padova è conservato un pendolo con due pile Zamboni utilizzato nel 1830 dal prof. S. Dal Negro ed ininterrottamente funzionante fino al 1930; parimenti di oltre un secolo è la durata delle varie pile conservate presso il laboratorio del Liceo Classico S. Maffei di Verona, presso il quale Zamboni insegnò per quarant'anni circa.

[14] Carteggio Volta, lettera di Giuseppe Zamboni ad Alessandro Volta del 24 agosto 1812, f. 89.

[15] Su Francesco Zantedeschi sono in via di pubblicazione gli atti del Convegno su questa figura di sacerdote e scienziato che l'Accademia di Agricoltura, Scienze e Lettere di Verona ha organizzato nel novembre del 1997; vi si troverà anche un mio modesto contributo su F. Zantedeschi e la teoria della Dinamica molecolare.

Gli elettrochimici non riuscirono a presentare una teoria capace di giustificare le loro idee e si limitarono a contrapporre alle prove sperimentali dei voltiani tutta quella sequela di fatti teorici che gli studi dei grandi chimici europei andavano travasando in Italia; e reagivano ponendo forti dubbi sulla reale mancanza di umidità nelle carte delle pile a secco oppure sulla reale durata di queste che, Zamboni perseverava a definire perpetue.

Nel 1840 Michel Faraday pubblicò un suo scritto che fece presto giustizia di tutte le fumose teorie ed elucubrazioni che si andavano facendo sull'argomento.

Faraday mise per prima cosa l'accento sull'infinito numero di esperimenti e di prove che erano state fatte per dimostrare l'esattezza dell'una o dell'altra idea e pur riconoscendole per la maggior parte valide giunge alla conclusione che nessuna poteva considerarsi definitiva e che probabilmente sarebbe stato più importante affrontare l'argomento non dal punto di vista particolare, ma bensì generale. E subito espresse una considerazione tanto geniale quanto elementare: ... *La teoria del contatto suppone che una forza capace di vincere una resistenza energica possa sorgere dal nulla; o, in altri termini, essa ammette che senza cambiamento della sostanza operante, o spesa di forza generatrice qualunque possa essere prodotta una corrente, la quale vincerà una resistenza costante* ... ma ricorda il genio inglese ... *non v'ha potenza prodotta senza il corrispondente consumo di qualche forza che la mantenga e il moto perpetuo sarebbe vero in questo caso* ...[16] Questo signore insomma, dieci anni prima della enunciazione del principio di conservazione dell'energia, aveva già capito tutto ed intuito tutto.

Verso la metà del secolo, la teoria elettrochimica non era più messa in discussione perché corroborata, ormai, non solo da evidenti giustificazioni teoriche ma anche, grazie alle nuove scoperte e ai nuovi ritrovati tecnici, anche da un'abbondante documentazione sperimentale.

È notevole osservare che proprio negli anni in cui la teoria elettrochimica del Berzelius crollava di fronte all'impossibilità di giustificare i fenomeni della chimica organica nascente, la teoria elettrochimica della pila conquistava le menti anche dei più accesi sostenitori voltiani.

In particolare fu l'enunciazione del primo principio della termodinamica, nel 1850, che ammoniva che l'energia non può essere creata né distrutta ma solo trasformata, a far decadere ogni pretesa, ad esempio, di moto perpetuo, e quindi di elettromotore perpetuo; proprio la durata ultradecennale delle pile a secco, che Zamboni indicava come prova evidente di effetto da contatto, diventava, alla luce delle nuove scoperte l'ostacolo più insormontabile per giustificare la teoria voltiana; all'ormai vecchio abate veronese non rimase che scrivere un Trattato di conciliazione dei Elettrochimici coi Voltiani, tentando di salvare almeno l'idea del contatto.

[16] M. FARADAY, *Sull'origine del potere della pila voltiana*, Phylosophical Transaction, parte IIà, n°. 2071, anno 1840.

Nel 1867, l'allora Senatore del Regno d'Italia, Carlo Matteucci, esponeva, in una conferenza popolare la nuova visione dei fenomeni: *Cosa avviene nella pila?* si domandava l'illustre fisico, ... *in qual modo si genera nella pila una così grande quantità di forza motrice? Venti anni sono si poteva restar contenti della risposta che il Volta dava a queste questioni. Volta, senza impegnarsi a risolvere veramente queste questioni, come si può fare oggi, si contentò di dire che il contatto tra due metalli diversi è una sorgente continua d'elettricità. Ma oggi che non solo la meccanica, ma anche la fisica sperimentalmente hanno provato che il moto perpetuo è un sogno di fantasie malate; oggi che si sa come non vi è movimento generato se non da altro movimento trasformato, sarebbe impossibile di appagarsi della forza elettromotrice del Volta ... in tutti i fenomeni fisici e chimici noi dobbiamo vedere oggi delle trasformazioni di movimento. Di qui il canone fondamentale della filosofia naturale moderna che, cioè, in tutti i fenomeni fisici e chimici a cui assistiamo, non vi è mai perdita o distruzione né di materia né di forza ...*[17]

Alcuni anni dopo, nel 1898, finalmente, Nerst riuscì a ideare una teoria che giustificasse i processi chimici che avvenivano nelle pile voltiane.

Ma la cosa non finì così, perché la statistica applicata alla meccanica ondulatoria da Enrico Fermi nel 1927 dava perfettamente conto dell'esistenza dell'effetto Volta che venne confermato da esperienze termoioniche e fotoelettriche avvenute nel vuoto, lontane cioè, da ogni possibile effetto chimico. Millikan dimostrò che la differenza di potenziale esistente tra due metalli è pari alla differenza dell'energia di estrazione di un elettrone dagli stessi.[18] Nelle pile di tipo Danniel, Fermi e Orso Maria Corbino hanno dimostrato che il calore di dissoluzione dello zinco è quasi esattamente eguale al calore di condensazione del rame e la forza elettromotrice osservata è quindi quasi esclusivamente dovuta all'effetto Volta.[19]

È quindi il contatto tra due metalli che fa nascere la differenza di potenziale che innesca a sua volta il processo, mentre i fenomeni chimici susseguenti mantengono tale differenza di potenziale con sufficiente continuità, per cui dopo tante discussioni, esperimenti, dimostrazioni varie non resta che constatare insomma, che, nonostante i vari tentativi, specie da parte di studiosi francesi, di denigrare la scoperta della Pila, il vecchio don Alessandro aveva, ancora una volta visto giusto quando aveva sospettato che il contatto origina la corrente, essendone la causa, e le reazioni chimiche la mantengono.

[17] C. Matteucci, *La pila di Volta*, Firenze, Civelli, 1867.
[18] M. Harsinsky, *L'atomistica moderna e la chimica*, Hoepli, Milano, 1930, pp. 302-303.
[19] M. Harsinsky, *L'atomistica* ..., cit., p. 306.