

LUCIO FREGONESE\*

## **Gli studi recenti sulla chimica di Alessandro Volta\*\***

### **Recent studies on Alessandro Volta's chemistry**

**Summary** – In this article numerous recent studies on Alessandro Volta's chemical work are evaluated. Four different phases are distinguished: two «phlogistic» ones (1776-1784), one of difficult confrontation with Lavoisier's new chemistry (1784-1801), and one characterised by various contributions in the field of electrochemistry (1802-1812). The image obtained for the first two phases is particularly clear and consonant. Although less in detail, there is agreement also on various general traits of the third phase. Disagreement remains on the fourth phase, but the recognition given to Volta's electrochemical work is a fundamental result. All the studies agree on the importance of the theoretical components in all the phases and on their integration with the experimental components and with the chemical instruments invented by Volta. Stress is put on the contrast of this unitary image with the dichotomous one for the theory-experiment relationship which prevails in the interpretation of Volta's electrostatics. Volta's chemical quantification is also considered, with an emphasis on the fact that it preceded his electrostatic quantification, on which scholars usually focus attention.

### *1. Introduzione*

Le recenti celebrazioni per il bicentenario dell'invenzione (1799) della pila hanno dato origine a un notevole numero di nuovi studi sulla figura e i contributi scientifici di Alessandro Volta (1745-1827).

In questo articolo si considerano gli studi dedicati al lavoro chimico di Volta e si avanzano alcune valutazioni complessive sui risultati ottenuti e sul loro contributo all'avanzamento della storiografia voltiana.

Una delle prime iniziative per commemorare l'invenzione della pila voltiana è

\* Università di Pavia, Museo per la Storia dell'Università.

\*\* Relazione presentata al X Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Pavia, 22-25 ottobre 2003).

stata il workshop internazionale «Alessandro Volta between Natural Philosophy, Chemistry and Physics», organizzato a Pavia nel dicembre del 1998, con la partecipazione di una ventina di importanti studiosi italiani e stranieri. Gli articoli presentati al workshop sono stati sottoposti a discussione ed elaborati quindi in una seconda stesura che è stata pubblicata nei primi quattro numeri della serie *Nuova Voltiana: Studies on Volta and his Times*.<sup>1</sup> Un gruppo di cinque articoli più strettamente connessi alla chimica voltiana sono stati raccolti nel secondo numero di *Nuova Voltiana*.<sup>2</sup> Questi articoli non ricoprono interamente il lavoro chimico di Volta e riguardano solo il periodo compreso tra il suo esordio in questo settore (1776) e la strategia che mise in atto (1784) di fronte all'annuncio della sintesi dell'acqua da parte di Antoine-Laurent Lavoisier. Nonostante questa limitazione cronologica, che lascia fuori il lungo e sofferto confronto di Volta con la nuova chimica lavoisieriana e i suoi interventi in campo elettrochimico dopo l'invenzione della pila, gli articoli del secondo numero di *Nuova Voltiana* costituiscono senza dubbio il più rilevante contributo recente alla chimica voltiana in virtù dell'importanza del periodo 1776-1784 e della molteplicità di prospettive con cui gli autori lo hanno affrontato.

Un importante capitolo nel periodo considerato fu la definizione, a partire dal 1777, di nuovi metodi eudiometrici basati sull'uso dell'«aria infiammabile metallica» ( $H_2$ ). Vari aspetti di questo nuovo capitolo sono stati affrontati in due degli articoli<sup>3</sup> del secondo numero di *Nuova Voltiana* e in altri due articoli, apparsi successivamente nel volume collettivo *Gli strumenti di Alessandro Volta: Il Gabinetto di Fisica dell'Università di Pavia*,<sup>4</sup> in cui si inquadrano i nuovi metodi eudiometrici di Volta nell'ambito più generale delle sue ricerche sulla combustione e su tale base si riconsiderano le apparecchiature che egli produsse.<sup>5</sup>

Le fasi della chimica voltiana successive al periodo 1776-1784 sono state esaminate in vari articoli<sup>6</sup> che sono apparsi più o meno in contemporanea con quelli pub-

<sup>1</sup> FABIO BEVILACQUA, LUCIO FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana: Studies on Volta and his Times*, voll. 1 (2000), 2 (2000), 3 (2001), 4 (2002), Milano, Hoepli.

<sup>2</sup> F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 2, cit.

<sup>3</sup> MARCO BERETTA, *Pneumatics vs. «Aerial Medicine»: Salubrity and Respirability of Air at the End of the Eighteenth Century*, in F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 2, cit., pp. 49-71. FREDERIC L. HOLMES, *Pblogiston in the Air*, *ivi*, pp. 73-113.

<sup>4</sup> GIULIANO BELLODI, FABIO BEVILACQUA, GIANNI BONERA, LIDIA FALOMO (a cura di), *Gli Strumenti di Alessandro Volta: Il Gabinetto di Fisica dell'Università di Pavia*, Milano, Hoepli, 2002.

<sup>5</sup> L. FREGONESE, *Le pistole ad aria infiammabile e il cammino verso gli eudiometri*, in G. BELLODI et al. (a cura di), *Gli Strumenti di Alessandro Volta*, cit., pp. 56-69; ID. *Apparecchi per l'infiammazione delle arie ed eudiometri ad aria infiammabile*, *ivi*, pp. 73-83.

<sup>6</sup> RAFFAELLA SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica (1783-1800)*, in FERDINANDO ABBRI e MARCO CIARDI (a cura di), *Atti dell'VIII Convegno Nazionale di Storia e Fondamenti della Chimica, Arezzo, ottobre 1999*, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL, 1999, pp. 87-98; PIETRO PEDEFERRI, *L'inconsistenza di molte critiche a Volta elettrochimico «vittoriosamente*

blicati nella serie *Nuova Voltiana* e che considereremo più avanti nel corso di questo studio. Seppure più a grandi linee rispetto a quello ottenuto per il periodo precedente, il quadro che emerge apre altri squarci importanti sulla chimica voltiana.

Prima di affrontare gli studi menzionati, diamo qualche informazione ulteriore sulla serie *Nuova Voltiana* e sulle sue relazioni con la chimica. Oltre ai quattro numeri menzionati sopra, la serie comprende un quinto numero<sup>7</sup> con un gruppo di articoli variamente connessi a Volta apparsi precedentemente, insieme ad altri, negli atti<sup>8</sup> del convegno internazionale «Volta and the History of Electricity», svoltosi a Como nel settembre 1999. Un numero rilevante dei trentuno articoli complessivamente contenuti nei numeri di *Nuova Voltiana* che accompagnano il secondo riguarda lo sviluppo tecnologico e i dibattiti teorici connessi alla pila ed è pertanto di interesse per gli storici della chimica. Si segnalano inoltre i molti titoli di rilevanza chimica nella bibliografia<sup>9</sup> di circa 1.400 opere di letteratura voltiana primaria e secondaria apparsa nel quarto numero di *Nuova Voltiana*.

## 2. *Le prime due fasi della chimica pneumatica voltiana (1776-1784)*

Nell'articolo di apertura<sup>10</sup> del secondo numero di *Nuova Voltiana*, Ferdinando Abbri richiama l'attenzione sulla grande importanza del lavoro chimico di Volta e sul carattere secondario che gli è stato invece attribuito (e si continua purtroppo ad attribuirgli anche negli studi più recenti) nella valutazione del suo programma di ricerca. A questo proposito, Abbri sottolinea giustamente il grave problema storiografico costituito dal fatto che l'*Edizione Nazionale*<sup>11</sup> delle opere di Volta è organizzata in modo tematico anziché cronologico, con la chimica relegata in pratica ai

*dimostrata con nuove osservazioni*», in *Omaggio a Volta, 1799-1999*, Dipartimento di Chimica Fisica Applicata del Politecnico di Milano, 1999, pp. 23-52; ID., *Humphry Davy, Alessandro Volta and the cathodic protection*, «Quaderni di Storia della Fisica», n. 6, 2000, pp. 57-61; ID., *Paralipomeni voltiani: La polemica sulla teoria della pila e altre cose*, in ANGELO STELLA e GIANFRANCA LAVEZZI (a cura di), *Esortazione alle storie*, Milano, Cisalpino, 2001, pp. 673-701; ID., *Priorità elettrochimiche di Alessandro Volta mai a lui attribuite e altre poco note*, in ADELE ROBBIATI BIANCHI (a cura di), *Alessandro Volta 1792-1799, Atti del Convegno Internazionale, 15-16 aprile 1999*, Milano, Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, 2002, pp. 257-272; M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana*, in A. STELLA e G. LAVEZZI (a cura di), *Esortazione alle storie cit.*, pp. 703-718.

<sup>7</sup> F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana: Studies on Volta and his Times*, vol. 5, Milano, Hoepli, 2003.

<sup>8</sup> FABIO BEVILACQUA, ENRICO A. GIANNETTO (eds.), *Volta and the History of Electricity*, Milano, Hoepli, 2003.

<sup>9</sup> GEORGIA SANTANGELO, CARLA GARBARINO, *General Bibliography on Alessandro Volta*, in F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 4, cit., pp. 117-180.

<sup>10</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories: The First Two Phases*, in F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 2, cit., pp. 1-14.

<sup>11</sup> A. VOLTA, *Le opere di Alessandro Volta, Edizione Nazionale, sotto gli auspici della R. Accademia dei Lincei e del R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere*, Milano, Hoepli, 1918-1929, 7 voll.

marginari di un percorso di tipo eminentemente fisico.<sup>12</sup> I nuovi contributi che ci accingiamo a discutere dimostrano invece il ruolo rilevante della chimica e la sua piena integrazione con gli altri settori del programma voltiano.

Con pennellate brevi ma estremamente efficaci, Abbri traccia un quadro generale della chimica pneumatica italiana nel periodo 1770-1789 (cioè tra l'esplosione della chimica pneumatica e la pubblicazione del *Traité élémentaire de chimie* di Lavoisier) e delinea successivamente i caratteri salienti del lavoro chimico di Volta nel periodo 1776-1784 (gli anni corrispondenti come già indicato all'esordio chimico di Volta e alla sua reazione all'ipotesi lavoisieriana della sintesi dell'acqua). Abbri divide il periodo 1776-1784 in due differenti fasi, definite entrambe «flogistiche» per l'adesione di Volta all'idea del *flogisto* e collocate rispettivamente nei periodi 1776-1782 e 1783-1784.

Pur non trattandola, Abbri definisce poi una terza fase, caratterizzata dal difficile confronto che Volta instaurò con la chimica antiflogistica di Lavoisier tra il 1784, quando appunto l'annuncio della sintesi dell'acqua lo costrinse a prenderla seriamente in considerazione, e il 1798, quando senza grande entusiasmo e nutrendo ancora riserve ne ammise apertamente la validità.<sup>13</sup>

Dall'analisi di numerose fonti primarie italiane del periodo in questione, Abbri conferma su scala locale la tesi generale da lui già formulata in altra sede<sup>14</sup> che, almeno fino ai primi anni 1780, Joseph Priestley e non Lavoisier fu il principale punto di riferimento della chimica pneumatica europea. In linea con questa tendenza, gli studiosi italiani ebbero in vista soprattutto la chimica pneumatica priestleyana e i suoi sviluppi nel contesto inglese.<sup>15</sup>

Il test dell'«aria nitrosa» (NO), ideato da Priestley per saggiare il grado di respirabilità dell'aria atmosferica, ebbe in particolare vasta risonanza in Italia, tanto da dare origine a un ricco filone di ricerche eudiometriche che furono sviluppate soprattutto da Marsilio Landriani, da Felice Fontana e dallo stesso Volta.<sup>16</sup> Nonostante fossero note, le opere in cui negli anni 1770 Lavoisier elaborava la sua nuova chimica antiflogistica non ebbero risonanza particolare in Italia, ove il confronto fu semmai visto tra la scuola chimica inglese ispirata da Priestley e quella svedese facente capo a Carl Wilhelm Scheele.<sup>17</sup> Fino al 1789, il maggiore chimico francese agli occhi degli studiosi italiani non fu Lavoisier, ma Pierre-Joseph Macquer, ancora legato all'idea del *flogisto*.<sup>18</sup>

<sup>12</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., p. 1.

<sup>13</sup> *Ivi*, pp. 4 e 10.

<sup>14</sup> F. ABBRI, *Le terre, l'acqua, le arie: La rivoluzione chimica del Settecento*, Bologna, Il Mulino, 1984.

<sup>15</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., pp. 2-3.

<sup>16</sup> *Ivi*, p. 3.

<sup>17</sup> *Ibid.*

<sup>18</sup> *Ibid.*

Abbri argomenta che, in sintonia con il trend generale, nelle prime due fasi flogistiche del proprio lavoro chimico Volta diresse lo sguardo soprattutto verso Priestley e verso la chimica pneumatica inglese. Qui di seguito si cerca di esporre i tratti salienti della ricostruzione effettuata da Abbri.

Per facilitare la comprensione del lettore, le differenti arie saranno indicate con una notazione ibrida che abbina la formula stechiometrica moderna con una rappresentazione simbolica della costituzione delle arie come immaginata da Priestley e da Volta. La notazione stechiometrica moderna aiuta a individuare facilmente le sostanze di cui si parla. La notazione «storica» abbinata a quella moderna ha invece lo scopo di evidenziare, oltre alla composizione attribuita alle differenti arie, anche il modo in cui le reazioni chimiche relative erano concepite. Come apparirà evidente, la simbologia introdotta mette in risalto il mutare delle idee sulla composizione delle arie e sulle loro reazioni ed è quindi utile per seguire la complessa e veloce evoluzione delle filosofie chimiche che esamineremo.

### 2.1. *La prima fase (1776-1782)*

Secondo Abbri, i volumi degli *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*<sup>19</sup> di Priestley influenzarono notevolmente Volta sul piano sperimentale e concettuale. In particolare, Volta derivò da Priestley la nozione della *flogisticazione*<sup>20</sup> come processo fondamentale nella spiegazione delle proprietà delle arie e delle loro reazioni chimiche.

Nella chimica pneumatica di Priestley, le differenti arie sono costituite da una *base* materiale associata a quantità variabili di flogisto. Le proprietà specifiche delle arie derivano dalla *quantità* di flogisto e dal *modo* con cui esso si unisce alla base materiale. Priestley ammetteva una sorta di scala graduata, con le differenti arie ordinate secondo il contenuto crescente di flogisto. Ecco alcuni punti significativi di questa scala. All'estremo inferiore c'è l'«aria deflogisticata» ( $O_2$ ), priva o quasi del tutto priva di flogisto. Segue l'aria atmosferica comune, mediamente ricca di flogisto. Si passa poi all'«aria flogisticata» (aria atmosferica ripetutamente respirata o residua della combustione in un recipiente chiuso), molto ricca di flogisto. Si procede poi con l'«aria infiammabile metallica» ( $H_2$ ), ancor più ricca di flogisto. Si giunge infine all'estremo superiore della scala, ove Priestley colloca l'aria nitrosa (NO) che interviene nel suo test di respirabilità dell'aria atmosferica.

La combustione nell'aria atmosferica risulta secondo Priestley da un passaggio di flogisto dai corpi combustibili, molto ricchi di tale sostanza, verso l'aria atmosferica. Operando la combustione in un recipiente chiuso, l'aria atmosferica si flogistica e non consente più il transito flogistico che dà origine alla combustione.

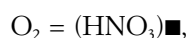
<sup>19</sup> JOSEPH PRIESTLEY, *Experiments and Observations on Different Kinds of Air*, London, J. Johnson, voll. 1 (1774), 2 (1775), 3 (1777).

<sup>20</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., p. 4.

Essendo molto povera o priva di flogisto, l'aria deflogisticata consente un elevato transito flogistico e la combustione si svolge con maggiore intensità e più a lungo.

Come Abbri sottolinea, l'aria deflogisticata, l'aria infiammabile metallica e l'aria nitrosa, con i relativi schemi priestleyani della flogisticazione, ebbero un ruolo particolarmente importante nella prima fase della chimica voltiana.<sup>21</sup>

Seguendo Priestley, nella *Terza lettera sull'aria infiammabile* (novembre 1776) Volta assume<sup>22</sup> che l'aria deflogisticata sia composta da «acido nitroso» (HNO<sub>3</sub>) combinato chimicamente con una «terra»:



in cui il simbolo ■ rappresenta la terra, legata a ciò che precede, come normalmente si intende nella notazione stechiometrica odierna. Priestley aveva stabilito questa costituzione dell'aria deflogisticata su basi puramente *qualitative* e conviene accennare al modo in cui lo fece per avere un'idea delle modalità di ragionamento che influenzerono Volta.

Priestley aveva verificato innanzi tutto che si possono ottenere grandi quantità di aria deflogisticata facendo reagire opportunamente l'acido nitroso con vari tipi di terra (soprattutto le calci metalliche). Nel processo vi era solitamente diminuzione sia della terra che dell'acido e da ciò egli aveva concluso che una certa quantità terra e di acido entravano a far parte dell'aria deflogisticata ottenuta. L'osservazione qualitativa della diminuzione è sufficiente per stabilire l'inferenza e Priestley non procede al controllo ponderale *quantitativo* previsto invece da quello che oggi viene chiamato il metodo «*balance sheet*»<sup>23</sup> di Lavoisier.

Nella stessa lettera, Volta considera l'aria infiammabile metallica (H<sub>2</sub>) secondo schemi molto simili a quelli di Priestley.<sup>24</sup> Solitamente, l'aria infiammabile metallica si otteneva facendo reagire metalli specifici con «acido vetriolico» (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o «acido marino» (HCl) diluiti. Per capire il tipo di composizione che Volta attribuisce all'aria infiammabile metallica, è necessario premettere due informazioni relative ai metalli e agli acidi liquidi. Nella chimica dell'epoca, i metalli erano considerati corpi molto ricchi di flogisto. L'osservazione che gli acidi concentrati sviluppano vapori acidi (anidridi) aveva poi dato origine all'idea comunemente accettata che gli acidi liquidi fossero costituiti da corrispondenti «arie acide» disciolte in acqua.<sup>25</sup> Seguendo queste concezioni, Volta assumeva che l'aria infiammabile metallica fosse costituita da un'aria acida combinata chimicamente con il flogisto del

<sup>21</sup> *Ivi*, pp. 5-7.

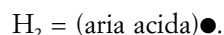
<sup>22</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., p. 5.

<sup>23</sup> F.L. HOLMES, *Phlogiston in the Air* cit., p. 85.

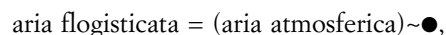
<sup>24</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., p. 5.

<sup>25</sup> R. SELIGARDI, *Volta and the Synthesis of Water: Some Reasons for a Missed Discovery*, in F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 2, cit., p. 36.

metallo su cui l'acido era stato fatto agire per ottenere l'aria infiammabile metallica. Indicando il flogisto con il simbolo ●, risulta quindi secondo Volta:



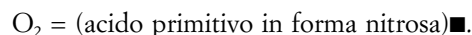
Sempre nella stessa lettera, Volta stabilisce la costituzione dell'aria flogisticata ricorrendo al concetto priestleyano del modo di unione del flogisto. Volta distingue due tipi differenti di unione del flogisto alla base materiale delle arie: un legame più energico simile a quello chimico e un legame più debole che determina una semplice «aggiunta» di flogisto alla base materiale.<sup>26</sup> In quest'ordine di idee, l'aria flogisticata è costituita secondo Volta da aria atmosferica con una certa dose di flogisto semplicemente aggiunto:



in cui il simbolo ~ rappresenta il concetto dell'aggiunta di flogisto.

Abbri segnala<sup>27</sup> l'influsso di un altro assunto fondamentale della chimica priestleyana su quella di Volta. Si tratta dell'idea che una sostanza chimica possa subire una *trasmutazione* per effetto di variazioni della quantità o del modo di combinazione del flogisto.

Un concetto di trasmutabilità degli acidi sta alla base della proposta che Volta fece (luglio 1777) per neutralizzare le implicazioni di un risultato di Landriani che contraddiceva la composizione  $O_2 = (HNO_3)\blacksquare$  stabilita da Priestley per l'aria deflogisticata. Landriani aveva in effetti trovato che in alcuni casi si può produrre aria deflogisticata usando l'acido vetriolico al posto di quello nitroso. Volta ricondusse questo risultato in ambito priestleyano ipotizzando l'esistenza di un «acido primitivo», di cui i vari acidi sono trasmutazioni particolari. In questo modo, si può sempre assumere che l'acido nitroso sia contenuto nell'aria deflogisticata anche quando la si produce mediante l'acido vetriolico:



Volta intervenne presto (1775) nei vivaci dibattiti eudiometrici che si svilupparono in Italia a partire dal test di respirabilità dell'aria atmosferica ideato da Priestley. In relazione a questo, Volta fu naturalmente condotto a considerare gli aspetti empirici e l'interpretazione teorica della reazione tra l'aria nitrosa e l'aria atmosferica che sta alla base del test priestleyano. Questo coinvolgimento di Volta ebbe conseguenze che andarono al di là del caso specifico perché, come Abbri sottolinea,<sup>28</sup> la reazione tra l'aria nitrosa e l'aria atmosferica gli servì da modello *analogico*

<sup>26</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., p. 5.

<sup>27</sup> *Ivi*, p. 6.

<sup>28</sup> *Ibid.*

per interpretare la combustione dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria atmosferica o all'aria deflogisticata. Dal primo tipo di combustione, cioè quella dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria atmosferica, Volta derivò i suoi già menzionati nuovi metodi eudiometrici basati sull'uso dell'aria infiammabile metallica. Gli studi di Volta sulla combustione dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria deflogisticata posero invece la reazione tra queste due arie al centro dell'attenzione e costituirono in questo modo un'importante premessa per la scoperta della sintesi dell'acqua.

Lasciando volutamente da parte il capitolo eudiometrico, Abbri considera soprattutto le indagini di Volta sulla combustione dell'aria infiammabile metallica, rimarcando appunto le analogie che egli stabilì tra questo fenomeno e la reazione dell'aria nitrosa nel test priestleyano.

Per capire più precisamente le elaborazioni analogiche di Volta, conviene a questo punto aggiungere qualche dettaglio in più sul test priestleyano dell'aria nitrosa.

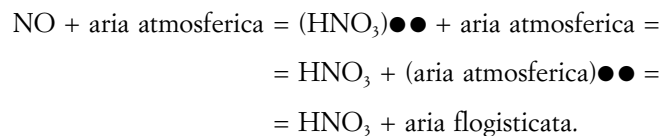
Nel 1772, Priestley aveva ottenuto l'aria nitrosa facendo agire l'acido nitroso su metalli specifici. Per analogia con la reazione che fornisce aria infiammabile metallica a partire da un acido e da un metallo, Priestley aveva concluso che l'aria nitrosa è composta da acido nitroso combinato con il flogisto sottratto al metallo:



in cui il raddoppio del simbolo del flogisto rappresenta il fatto già segnalato che per Priestley l'aria nitrosa possiede un contenuto molto elevato di flogisto.

Priestley aveva poi trovato che l'aria nitrosa reagisce insieme all'aria atmosferica spontaneamente e con sviluppo di calore. Facendo avvenire questa reazione dentro un vaso capovolto sull'acqua, si verificava inoltre che il volume della miscela gassosa diminuiva in proporzione alla maggiore o minore respirabilità dell'aria atmosferica impiegata. Sfruttando questo effetto, Priestley ebbe l'idea notevole di assumere la diminuzione di volume come misura *quantitativa* della respirabilità dell'aria atmosferica.

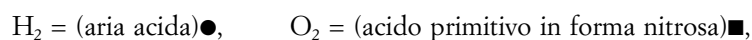
Per quanto riguarda l'interpretazione della reazione, Priestley assume che si tratti di un processo di flogisticazione analogo a quello della combustione, con il flogisto dell'aria nitrosa che passa a flogisticare l'aria atmosferica come si suppone avvenga durante la combustione. In corrispondenza alla flogisticazione dell'aria atmosferica, si ha una deflogisticazione dell'aria nitrosa e questo suggerisce che l'acido nitroso costituente si liberi e compaia sotto forma di precipitato:





La prima analogia che Volta ravvisa (1777) tra la reazione dell'aria nitrosa con l'aria atmosferica e la combustione dell'aria infiammabile metallica con l'aria deflogisticata è la diminuzione di volume che la miscela gassosa subisce. Nel caso della combustione tra l'aria infiammabile metallica e l'aria deflogisticata la diminuzione è anzi molto più marcata e da ciò Volta conclude che *entrambe* le arie subiscono una forte diminuzione di volume.

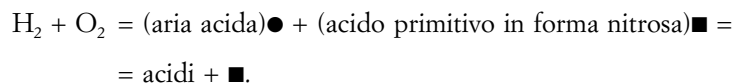
Per quanto riguarda la costituzione dell'aria infiammabile metallica e dell'aria deflogisticata, Volta adotta a questo stadio il seguente schema:



in cui probabilmente anche l'aria acida presente nell'aria infiammabile metallica viene considerata una determinazione particolare dell'acido primitivo che egli ammetteva in questa fase.

Per analogia con la reazione tra aria nitrosa e aria atmosferica, Volta è naturalmente portato ad assumere che la combustione dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria deflogisticata si produca con deflogisticazione dell'aria infiammabile metallica e con liberazione del suo costituente acido. Poiché l'aria deflogisticata subisce una diminuzione di volume analoga a quella dell'aria infiammabile metallica, è abbastanza naturale ipotizzare che anche il suo costituente acido si liberi e che in seguito a ciò vi sia una precipitazione della terra a cui era precedentemente legato. In varie occasioni, Volta tentò di rivelare i costituenti acidi previsti dalla teoria e indicò esplicitamente la possibile presenza di un precipitato di natura terrosa.

Raccogliendo gli elementi emersi, possiamo compendiare il punto di vista di Volta sulla reazione tra aria infiammabile metallica e aria deflogisticata nel seguente modo:



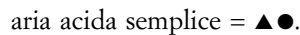
Come si vede, questi schemi concettuali non prevedono la formazione di acqua e ciò conferma l'indicazione di Abbri<sup>29</sup> che fu soprattutto per ragioni teoriche che Volta non riuscì a individuarne la presenza negli esperimenti di combustione dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria deflogisticata.

## 2.2. La seconda fase (1783-1784)

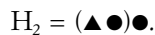
Nella seconda fase flogistica della chimica voltiana, Abbri individua due tappe fondamentali.

<sup>29</sup> *Ivi*, p. 7.

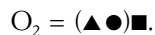
In una serie di lezioni, tenute all'Università di Pavia nel 1783, Volta propose<sup>30</sup> una teoria generale delle arie basata su tre principi elementari: sale, flogisto e terra. Le differenti arie risultano dalla combinazione di questi tre principi in differenti modi e proporzioni. La nozione di un principio salino elementare, che indicheremo nel seguito con il simbolo ▲, può essere considerata uno sviluppo a un livello di maggiore astrazione e generalità del concetto dell'acido primitivo precedentemente usato da Volta. Le arie acide semplici sono costituite secondo Volta dal sale elementare combinato con una certa quantità di flogisto, grazie al quale permangono nello stato aeriforme:



Nel caso dell'aria infiammabile metallica, la precedente composizione generica  $H_2 = (\text{aria acida})\bullet$  viene quindi specificata nella forma:



Nel caso dell'aria deflogisticata, una base acida del tipo ▲● prende il posto dell'acido primitivo in forma nitrosa che Volta aveva precedentemente ammesso:



Volta specifica anche la composizione dell'«aria fissa» ( $CO_2$ ), allora particolarmente studiata per i suoi collegamenti con la respirazione e con la combustione. Il progenitore dell'aria fissa è l'aria deflogisticata di cui c'è bisogno affinché la respirazione e la combustione possano avere luogo. Volta assume che il flogisto del combustibile si combini preliminarmente con una parte della terra contenuta nell'aria deflogisticata. In seguito a questo, l'aria acida contenuta nell'aria deflogisticata precipita e si ricombina con un po' della terra residua e con dell'altro flogisto fornito dal combustibile. Il prodotto così ottenuto è l'aria fissa, che risulta quindi avere composizione simile a quella dell'aria deflogisticata, ma con meno terra e più flogisto. Volta non lo specifica, ma continua probabilmente a ritenere che l'aria acida proveniente dall'aria deflogisticata continui a sussistere nell'aria fissa:



in cui ■ è stato rimpicciolito per indicare che il contenuto di terra è minore rispetto a quello dell'aria deflogisticata.

Nonostante i cambiamenti, gli assunti di base della filosofia chimica di Volta

<sup>30</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., p. 7.

non subiscono mutazioni sostanziali rispetto alla fase precedente. I nuovi schemi implicano ad esempio che, essendo meno ricca di terra, l'aria fissa debba essere più leggera dell'aria deflogisticata, ma per Volta non è una priorità sottoporre questa previsione a un controllo ponderale in stile *balance sheet*. Come risulta subito evidente confrontando tra loro le formule dell'aria deflogisticata e dell'aria fissa, Volta continua ad adottare un concetto di trasmutabilità tra le sostanze chimiche per effetto soprattutto del flogisto.

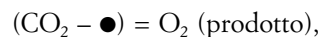
L'altra tappa significativa individuata da Abbri<sup>31</sup> nella seconda fase della chimica voltiana ebbe inizio nel 1783, principalmente sotto l'influsso di importanti ricerche di Richard Kirwan sull'aria fissa e del giudizio favorevole con cui Priestley le accolse. Attraverso questi due autori, l'aria fissa venne ad occupare una posizione centrale nella chimica pneumatica di Volta.

Kirwan aveva trovato che, se sottoposte a un forte riscaldamento in un recipiente chiuso contenente aria fissa, alcune calci metalliche possono essere *ridotte*, cioè ritrasformate nel metallo da cui sono state ottenute. In corrispondenza a questo processo, si ottiene aria deflogisticata nel recipiente in cui l'operazione è stata condotta.

Nella chimica flogistica si assume che i metalli siano sostanze di tipo terroso combinate con il flogisto. Se un metallo viene sottoposto a combustione, il suo flogisto si separa e la parte terrosa compare sotto forma di calce. La riduzione è il processo inverso che riporta la calce allo stato metallico mediante un'aggiunta di flogisto.

Nella concettualizzazione di Volta, l'aria fissa viene ora considerata l'unica aria che esiste allo stato naturale nei corpi. Se riscaldate opportunamente, le terre calcari (carbonati) forniscono ad esempio aria fissa e Volta assume che ciò avvenga per semplice liberazione di aria fissa già presente al loro interno. Egli introduce il termine specifico «edotto»<sup>32</sup> per indicare una sostanza che, come in questo caso, si suppone esca immutata da un corpo in cui era già presente.

La riduzione della calci metalliche in presenza di aria fissa consiste secondo Volta in una flogisticazione della calce metallica a spese del flogisto contenuto nell'aria fissa. L'aria fissa cede una parte del proprio flogisto, che si combina con la calce metallica, riportandola così allo stato metallico. In corrispondenza alla deflogisticazione subita, l'aria fissa si manifesta secondo Volta sotto forma di aria deflogisticata, denominata ora «prodotto»<sup>33</sup> per indicare che si tratta di una sostanza che non esisteva come tale prima della reazione:

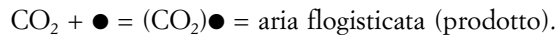


<sup>31</sup> *Ibid.*

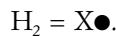
<sup>32</sup> *Ivi*, pp. 8-9.

<sup>33</sup> *Ibid.*

Con lo stesso tipo di argomentazioni, Volta stabilisce inoltre che l'aria flogisticata si ottiene per flogisticazione dell'aria fissa e assume analogamente che essa sia un prodotto che non esisteva come tale prima della reazione:



Allontanandosi da Kirwan, Volta rifiutò l'identificazione stretta che egli aveva proposto tra l'aria infiammabile metallica e il flogisto.<sup>34</sup> Volta adottò invece una composizione simile a quella  $\text{H}_2 = (\blacktriangle\bullet)\bullet$  ammessa poco prima, ma con  $(\blacktriangle\bullet)$  sostituito da una base materiale X di natura indeterminata:



Quanto visto porta a concludere che la trasmutazione flogistica continua a giocare un ruolo centrale nella chimica pneumatica di Volta. Lui stesso percepì bene questa caratteristica e, con un'espressiva metafora, affermò che l'aria fissa è un vero e proprio «Proteo»,<sup>35</sup> che inclina verso gli estremi dell'aria deflogisticata o dell'aria flogisticata a seconda che subisca privazione o aggiunta di flogisto. Anche il controllo ponderale in stile *balance sheet* continua a non far parte della metodologia chimica di Volta.

Per quanto riguarda la reazione tra aria infiammabile metallica e aria deflogisticata, la composizione che Volta adotta a questo stadio:



non suggeriva certo la produzione di acqua e permanevano quindi forti motivazioni di ordine teorico che lo ostacolavano nella possibile individuazione di questa sostanza.

Volta rimase indeciso sulla natura delle sostanze fornite dalla reazione. È probabile che pensasse alla precipitazione della base indeterminata X e di una o più sostanze Y provenienti da  $(\text{CO}_2 - \bullet)$ :



ma non si pronunciò conclusivamente in merito e ciò rivela lo stato di notevole tensione a cui era giunta la sua teoria chimica. I tentativi sperimentali compiuti da Volta erano d'altra parte rimasti infruttuosi ed egli non aveva potuto ripeterli, come si era augurato, in scala maggiore e sopra il mercurio, capace grazie alla sua elevata densità di far galleggiare i prodotti della reazione.

<sup>34</sup> *Ivi*, p. 9.

<sup>35</sup> *Ibid.*

Verso la fine del 1783, Volta ebbe notizia che Lavoisier aveva ottenuto semplice acqua dalla reazione tra aria infiammabile metallica e aria deflogisticata e questo lo obbligò a una netta riformulazione della propria teoria chimica. Le sue nuove vedute apparvero a stampa nel 1784, in una nota aggiunta alla voce «Volatilità» nella traduzione italiana della seconda edizione (1778) del *Dictionnaire de chymie*<sup>36</sup> di Macquer, promossa a Pavia dal suo collega Giovanni Antonio Scopoli.<sup>37</sup> Per questa stessa opera, Volta scrisse varie altre note per le voci relative alle differenti arie e tre nuove voci intitolate «Calore», «Eudiometro» e «Vapore».

Abbri delinea<sup>38</sup> i tratti essenziali della strategia con cui Volta mantenne la vecchia idea dell'acqua come elemento semplice contro la nuova ipotesi di Lavoisier che essa risulti dalla sintesi dell'aria infiammabile metallica con l'aria deflogisticata. Volta raggiunge il suo scopo grazie a una ridefinizione radicale della composizione delle due arie. Egli assume ora che l'aria infiammabile metallica e l'aria deflogisticata siano costituite rispettivamente da acqua più flogisto e da acqua più un fluido di natura ignea diverso dal flogisto. Durante la combustione, le due arie si decompongono, liberando l'acqua e i rispettivi fluidi imponderabili che, Volta ipotizza, reagiscono insieme dando origine alla fiamma che accompagna la combustione. L'acqua fornita dalla reazione è così interpretabile come semplice precipitato presente sin dall'inizio nelle due arie, anziché come nuova sostanza che si produce grazie alla loro sintesi.

Riprendendo le indicazioni di Abbri, Raffaella Seligardi approfondisce<sup>39</sup> in modo ampio e originale la riconcettualizzazione chimica messa in atto da Volta contro l'idea lavoisieriana della sintesi dell'acqua.

Seligardi sottolinea in particolare l'importante ruolo giocato in tale riconcettualizzazione dagli studi che Volta aveva dedicato poco prima a svariati fenomeni chimico-fisici connessi al calore. Soprattutto negli articoli «Calore» e «Vapore», scritti per la versione italiana del dizionario di Macquer, Volta si era occupato di fenomeni quali la respirazione e la formazione del vapore acqueo. In questo ambito, egli aveva discusso<sup>40</sup> la teoria del calore di Adair Crawford e accettato la spiegazione che questi aveva dato dello sviluppo di calore durante la combustione. Secondo Crawford, esiste un «fuoco elementare», diverso dal flogisto, che è abbondantemente contenuto nell'aria deflogisticata. Nel corso della combustione, il

<sup>36</sup> PIERRE-JOSEPH MACQUER, *Dictionnaire de chymie, contenant la théorie et la pratique de cette science, son application à la physique, à l'histoire naturelle, à la médecine et aux arts dépendans de la chymie*, 2<sup>me</sup> ed., 2 voll., Paris, Impr. de Monsieur, 1778.

<sup>37</sup> P.-J. MACQUER, *Dizionario di chimica del Signor Pietro Giuseppe Macquer tradotto dal francese e corredato di note, e di nuovi articoli da Giovanni Antonio Scopoli*, Pavia, Stamperia del R.I. Monastero di S. Salvatore per Giuseppe Bianchi, 1783-1784.

<sup>38</sup> F. ABBRI, *Volta's Chemical Theories* cit., pp. 9-10.

<sup>39</sup> R. SELIGARDI, *Volta and the Synthesis of Water: Some Reasons for a Missed Discovery* cit.

<sup>40</sup> *Ivi*, pp. 39-40.

flogisto del combustibile si trasferisce sull'aria deflogisticata e nel fare ciò provoca la fuoriuscita del fuoco elementare che essa contiene, dando così origine agli effetti termici che accompagnano la combustione.

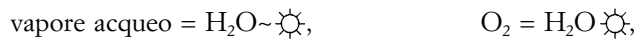
Nell'articolo «Vapore» Volta aveva elaborato una teoria generale in cui il vapore acqueo e l'aria deflogisticata sono visti come forme differenti che l'acqua assume a seconda della quantità e del tipo di legame con un fluido termico denominato «fluido calorifico» oppure «fuoco elementare». <sup>41</sup> Se il fuoco elementare è semplicemente aggiunto <sup>42</sup> all'acqua, si ottiene il vapore acqueo, privo di elasticità permanente e riducibile quindi allo stato liquido se sottoposto a compressione. Se il fuoco elementare è invece strettamente combinato con un legame di tipo chimico, <sup>43</sup> si ottiene l'aria deflogisticata, dotata di elasticità permanente e non riducibile pertanto allo stato liquido mediante la sola compressione.

Come abbiamo visto, le idee della semplice aggiunta e della stretta combinazione del flogisto era già stata sfruttata in passato da Volta, ad esempio nelle ipotesi relative alla costituzione dell'aria deflogisticata e dell'aria infiammabile metallica:



con il flogisto  $\bullet$  semplicemente aggiunto nel primo caso e strettamente combinato nel secondo.

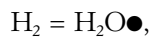
Se rappresentiamo il fuoco elementare di Volta con il nuovo simbolo  $\odot$ , possiamo schematizzare le sue inferenze circa il vapore acqueo e l'aria deflogisticata nel seguente modo:



con il fuoco elementare  $\odot$  semplicemente aggiunto nel primo caso e strettamente combinato nel secondo.

In pratica, Volta attua un trasferimento al caso del calore degli schemi priestleyani che riconducono le proprietà delle sostanze aeriformi ai modi di flogisticazione. Il ricorso ad analoghi modi di «calorificazione» serve ora a Volta per spiegare le diverse forme che l'acqua può assumere. Per semplice aggiunta calorifica, essa si manifesta sotto forma di vapore acqueo, mentre la combinazione calorifica la porta ad assumere la veste di aria deflogisticata.

Adottando inoltre per l'aria infiammabile metallica la composizione:

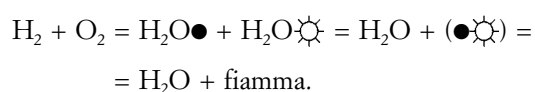


<sup>41</sup> *Ivi*, p. 40.

<sup>42</sup> *Ivi*, pp. 40-41.

<sup>43</sup> *Ivi*, pp. 41-42.

Volta può contrapporre all'idea lavoisieriana della sintesi dell'acqua un'interpretazione che mantiene la nozione tradizionale dell'acqua come elemento semplice. In base alla nuova definizione della composizione dell'aria infiammabile metallica e dell'aria deflogisticata, la combustione tra le due arie può essere interpretata come un processo di separazione del flogisto e del fuoco elementare dalle rispettive dosi di acqua. La fiamma che compare durante il fenomeno deriva poi secondo Volta dal «conflitto e unione»<sup>44</sup> del flogisto con il fuoco elementare:



Vale la pena osservare che, se si assume che la somma delle quantità d'acqua contenute nelle due arie sia uguale alla quantità totale fornita dalla loro combustione, il nuovo schema di Volta rispetta il *balance sheet* ponderale di Lavoisier.

Nonostante i cambiamenti, le elaborazioni di Volta continuano a fondarsi sugli usuali schemi della modalità di flogisticazione, trasferiti ora anche al calore, a cui infatti vengono associati analoghi meccanismi di «calorificazione». In queste elaborazioni voltiane, Seligardi sottolinea soprattutto la feconda osmosi intervenuta tra le problematiche di tipo chimico e quelle di ordine più propriamente fisico che Volta si trovò ad affrontare nello studio dei fenomeni termici.

### 3. Ortodossia e autonomia nella chimica pneumatica voltiana

L'articolo di Frederic L. Holmes<sup>45</sup> considera le prime due fasi flogistiche della chimica pneumatica di Volta, soffermandosi soprattutto sulla prima. Ampi raffronti tra gli approcci chimici di Priestley e Lavoisier offrono inoltre un quadro generale del periodo e forniscono utili strumenti per una contestualizzazione significativa del lavoro chimico di Volta.

Holmes aderisce pienamente alla tesi di Abbri che, almeno fino ai primi anni 1780, il leader indiscusso della chimica pneumatica in Europa e in Italia fu Priestley e non Lavoisier. Viene evidenziato d'altra parte come Priestley abbia tenuto in grande considerazione il lavoro chimico di vari studiosi italiani, tra cui Landriani, Fontana, Fabbroni e lo stesso Volta, e solo parzialmente quello di Lavoisier. A partire da questi risultati, Holmes critica le impostazioni storiografiche di ispirazione kuhniana, che riconducono gli eventi a una vittoria rivoluzionaria del nuovo paradigma antiflogistico lavoisieriano nei confronti del vecchio paradigma fondato sul flogisto.

Considerando il lavoro e gli scambi tra Priestley e Lavoisier nel periodo 1773-1777, Holmes fa emergere aspetti rilevanti dei loro modi di affrontare la chimica

<sup>44</sup> *Ivi*, p. 42.

<sup>45</sup> F. L. HOLMES, *Phlogiston in the Air* cit.

pneumatica ed evidenzia i complessi e spesso inaspettati fattori che hanno contribuito a determinarli. L'adozione da parte di Lavoisier del *balance sheet* ponderale viene ad esempio legato non solo a motivazioni di ordine teorico, ma ricondotto in buona misura anche alla grande abilità sperimentale che egli aveva sviluppato in questo genere di operazioni. L'usuale immagine che vede in Priestley soprattutto un abile sperimentatore viene analogamente rovesciata, mettendo in evidenza come la sua mancata adozione del *balance sheet* ponderale di Lavoisier, possibile in linea di principio, fu determinata anche dall'incapacità di mettere a punto tecniche sperimentali di raffinatezza paragonabile a quelle del collega francese.

L'analisi di Holmes sulla prima fase della chimica pneumatica voltiana ribadisce quanto visto sopra e offre in aggiunta una ricostruzione fine degli eventi. Viene confermata l'adesione di Volta ai due cardini portanti della chimica pneumatica priestleyana, cioè alla prassi di stabilire la composizione delle sostanze a partire dalle caratteristiche qualitative delle reazioni da cui si ottengono e alla spiegazione delle loro proprietà in base alla quantità e al modo di legame del flogisto. L'autore ci fa ripercorrere i veloci mutamenti che le concezioni di Volta sulla costituzione dell'aria infiammabile metallica e dell'aria deflogisticata subirono nell'ambito di questi schemi generali.

Holmes arricchisce il quadro attirando l'attenzione su vari elementi di originalità e autonomia che Volta mantenne pur rimanendo nell'orbita priestleyana. Viene sottolineato il maggiore interesse di Volta rispetto a Priestley per gli aspetti teorici e a questo proposito Holmes si spinge fino ad affermare che in molte occasioni «il ragionamento teorico [di Volta] fu più sostenuto e cercò maggiore coerenza teorica di quanto Priestley facesse usualmente nelle sue congetture frammentarie». <sup>46</sup> Viene anche fatto notare che in varie occasioni Volta dissentì su punti importanti delle dottrine di Priestley e che non esitò a manifestarglielo direttamente. Volta rifiutò ad esempio l'assunto priestleyano che l'aria nitrosa sia in assoluto la più ricca di flogisto e sostenne che l'aria infiammabile metallica doveva contenerne di più. <sup>47</sup> Holmes evidenzia come Volta sia giunto a una simile conclusione eseguendo valutazioni quantitative del flogisto contenuto nelle arie che presuppongono «uno stile di ragionamento *balance sheet*, più vicino nello spirito al modo di pensare di Lavoisier che non a quello di Priestley». <sup>48</sup> Questo parziale parallelismo con i metodi quantitativi di Lavoisier conferma che Volta non si appiattì passivamente sulle posizioni di Priestley e fu capace di notevoli sviluppi autonomi.

Holmes dedica considerevole attenzione ai nuovi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica anziché nitrosa che Volta espose nel contesto di due lettere dirette a Priestley nel settembre 1777 e nel gennaio 1778. Vengono opportunamente distinti due metodi eudiometrici differenti. Il primo metodo si basa sul con-

<sup>46</sup> *Ivi*, p. 101.

<sup>47</sup> *Ivi*, pp. 98-99 e 104.

<sup>48</sup> *Ivi*, p. 98.



teggio del numero di bolle di aria atmosferica che è necessario aggiungere a una data miscela di aria infiammabile metallica mista con l'aria atmosferica da testare per raggiungere il punto di infiammabilità. Il secondo metodo si basa sulla misura della diminuzione di volume che la combustione induce in un'opportuna miscela di aria infiammabile metallica mista con l'aria atmosferica da testare. Il secondo metodo fu sviluppato da Volta in modo quantitativo e Holmes individua qui un'altra linea di divergenza rispetto a Priestley e di parziale convergenza verso Lavoisier «nella realizzazione di strumenti migliori e nella ricerca di adeguatezza quantitativa».<sup>49</sup>

Pur non ripercorrendola con il dettaglio dedicato alla prima fase, Holmes giunge allo stesso tipo di conclusioni generali anche sulla seconda fase della chimica pneumatica voltiana. Volta mantenne una certa autonomia rispetto a Priestley ed elaborò metodi quantitativi affini per certi versi a quelli di Lavoisier, ma continuò d'altra parte a essere guidato dai precetti basilari della chimica priestleyana e in particolare dall'idea dei modi di flogisticazione. Nonostante il suo incontro con Lavoisier a Parigi nel 1782, Volta non adottò il *balance sheet* ponderale e i criteri dell'*analisi* e della *sintesi* su cui il collega francese stava edificando il suo nuovo sistema chimico. Lo sguardo di Volta continuò a essere rivolto verso Priestley e verso i suoi seguaci inglesi, tra cui principalmente Kirwan.<sup>50</sup> Su questo punto, Holmes riprende esplicitamente le tesi precedentemente formulate da Abbri.

#### 4. I punti di vista di Macquer e di Volta sulla chimica pneumatica

Bernadette Bensaude-Vincent fa emergere<sup>51</sup> differenze significative tra i punti di vista di Macquer e di Volta sulla chimica pneumatica attraverso un'analisi comparata di alcuni loro scritti. Il confronto viene più precisamente effettuato tra gli articoli sull'aria infiammabile e l'aria deflogisticata contenuti nella seconda edizione (1778) del *Dictionnaire de Chymie*<sup>52</sup> di Macquer e le note che Volta appose (1783) a questi stessi articoli nella traduzione italiana<sup>53</sup> dell'opera. Vista la collocazione cronologica delle note di Volta, l'analisi riguarda principalmente la prima metà di quella che per Abbri costituisce la seconda fase flogistica della sua attività chimica.

Bensaude considera la questione da tre angolazioni differenti: le opinioni di Macquer e di Volta su chi fosse da considerare l'iniziatore della chimica pneumatica, l'importanza relativa attribuita ai vari studiosi coinvolti nello sviluppo di questa scienza e le questioni teoriche ed epistemologiche poste al centro dell'attenzione.<sup>54</sup>

<sup>49</sup> *Ivi*, p. 105.

<sup>50</sup> *Ivi*, p. 109.

<sup>51</sup> BERNADETTE BENSAUDE-VINCENT, *Pneumatic Chemistry Viewed from Pavia*, in F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 2, cit., pp. 15-31.

<sup>52</sup> P.-J. MACQUER, *Dictionnaire de chymie* cit.

<sup>53</sup> P.-J. MACQUER, *Dizionario di chimica del Signor Pietro Giuseppe Macquer tradotto dal francese e corredato di note e di nuovi articoli da Giovanni Antonio Scopoli*, Venezia, L. Baseggio, 1784-1785.

<sup>54</sup> B. BENSAUDE-VINCENT, *Pneumatic Chemistry* cit., p. 17.

Sul primo punto, viene dimostrato che, seppure con sfumature diverse, vi fu pieno accordo tra Macquer e Volta nell'individuare in Priestley il padre del nuovo settore delle arie. Questo conferma ancora una volta la tesi di Abbi che, fino ai primi anni 1780 Priestley, fu il vero leader della chimica pneumatica e che non vi fu pertanto alcuna percezione di uno scontro paradigmatico con la chimica di Lavoisier.

Un confronto a campione tra gli articoli di Macquer sull'aria infiammabile e l'aria deflogisticata e le corrispondenti note di Volta porta l'autrice a risultati estremamente interessanti sul secondo punto. Macquer e Volta prospettano due geografie scientifiche molto diverse. Pur riconoscendo l'importante ruolo di Priestley, Macquer presenta infatti la chimica pneumatica come una scienza in larga misura francese e sviluppata soprattutto in seno all'*Académie des Sciences* di Parigi. Lavoisier compare in posizione significativa, ma non prominente rispetto agli altri autori francesi considerati da Macquer.<sup>55</sup> Nella prospettiva di Volta, Parigi non è la capitale della chimica pneumatica e vi sono invece due poli di importanza paragonabile: l'Inghilterra e l'Italia, con Priestley e lo stesso Volta nel ruolo di dominatori.<sup>56</sup> L'autopromozione di Volta viene ricondotta dall'autrice alla particolare concezione settecentesca della traduzione scientifica come luogo di interpretazione attiva e di completamento dei testi tradotti.<sup>57</sup> Nel solco di questa tradizione, Volta colse l'occasione per esporre i propri contributi alla chimica pneumatica e per rimarcare più in generale la sua convinzione circa il buon livello della partecipazione italiana, grazie anche al lavoro dei colleghi Landriani e Fontana.

Le conclusioni di Bensaude sui fattori di ordine teorico ed epistemologico riconfermano i principali elementi emersi nel corso della precedente analisi e aggiungono nuovi aspetti interessanti.

Tra le riconferme, troviamo l'adesione di Volta ai principi generali della chimica flogistica di Priestley e contemporaneamente la sua capacità di prenderne le distanze e di sviluppare all'occorrenza «le proprie vedute teoriche».<sup>58</sup> Emerge ancora una volta che la chimica voltiana è sostanzialmente di tipo trasmutatorio e viene sottolineato in particolare come la possibilità di ammettere la trasformazione reciproca tra le differenti arie renda incerta la determinazione della loro *identità* specifica.<sup>59</sup> Viene parallelamente fatto osservare come Lavoisier fosse riuscito a risolvere il problema dell'identità chimica delle sostanze abbandonando la trasmutazione a favore dei criteri dell'analisi e della sintesi.

Nuovi elementi ci vengono offerti confrontando i differenti atteggiamenti di Macquer e di Volta di fronte a questioni di nomenclatura chimica. Macquer aveva

<sup>55</sup> *Ivi*, pp. 19-21.

<sup>56</sup> *Ivi*, pp. 18-19.

<sup>57</sup> *Ivi*, pp. 15-17.

<sup>58</sup> *Ivi*, p. 25.

<sup>59</sup> *Ivi*, pp. 26-27.

sviluppato una lucida consapevolezza sul fatto che l'uso del termine «aria» nella designazione delle molteplici sostanze aeriformi che erano state isolate creava un ambiguo riferimento all'aria atmosferica. Per eliminare questa ambiguità, egli suggeriva l'adozione del termine neutro «gas». <sup>60</sup> Volta non dimostrò alcun interesse per questo tentativo di razionalizzazione della nomenclatura chimica e non mise in discussione né il termine «aria» né i nomi tradizionalmente attribuiti alle differenti arie. <sup>61</sup>

Particolarmente rilevanti sono le conclusioni che Bensaude trae sul problema dei confini disciplinari e sull'importanza della teoria. Sul primo punto, viene fatto osservare come Volta non abbia costretto lo studio delle arie entro confini disciplinari rigidamente assegnabili alla fisica o alla chimica, ma lo abbia anzi affrontato in una prospettiva molto ampia e con la mobilitazione di «tutte le risorse possibili: esperimenti chimici, test fisiologici e in particolare l'elettricità». <sup>62</sup> Sull'altro punto, l'autrice giudica che tanto per Macquer quanto per Volta «gli scopi cognitivi prevalsero sulle applicazioni», <sup>63</sup> nonostante i forti interessi di entrambi per gli aspetti sperimentali e applicativi.

##### 5. Il potere egemonico della teoria

Anche l'articolo di Marco Beretta <sup>64</sup> si basa su un esame comparativo, incentrato sulle ricerche eudiometriche di Landriani, di Volta e di Lavoisier. Attraverso questo tipo di analisi, Beretta giunge a conclusioni simili a quelle di Bensaude sull'importanza degli aspetti teorici. Seppure in modi diversi, i tre autori considerati proiettarono secondo Beretta forti contenuti teorici nei rispettivi programmi eudiometrici e ciò costituisce a suo giudizio un esempio emblematico «di quanto ampio fu il ruolo della teoria nella pratica sperimentale del diciottesimo secolo». <sup>65</sup>

Beretta fa vedere che il lavoro eudiometrico di Landriani fu ampiamente sostenuto da aspettative e finalità di tipo medico. Nel 1775, Landriani realizzò un nuovo strumento basato sulla reazione tra l'aria nitrosa e l'aria atmosferica scelta da Priestley per valutare in modo quantitativo la respirabilità dell'aria atmosferica. Rispetto alle procedure di Priestley, lo strumento di Landriani consentiva una misura più agevole della riduzione volumica che la miscela gassosa subisce, e che si prende come indice quantitativo della respirabilità dell'aria atmosferica saggiata.

Riformulando il programma di Priestley, Landriani riteneva che il suo nuovo strumento, denominato *eudiometro* dal greco *eudios* (bontà dell'aria) e *metron* (misura), potesse indicare la maggiore o minore «bontà» dell'aria atmosferica,

<sup>60</sup> *Ivi*, p. 23.

<sup>61</sup> *Ivi*, pp. 24-25.

<sup>62</sup> *Ivi*, p. 28.

<sup>63</sup> *Ivi*, p. 27.

<sup>64</sup> M. BERETTA, *Pneumatics vs. «Aerial Medicine»* cit.

<sup>65</sup> *Ivi*, p. 49.

intesa nel senso medico dell'assenza o della presenza in essa di agenti di malattia. Come Beretta sottolinea, Landriani estese questo genere di aspettative sino al punto di prospettare la nascita di un genere completamente nuovo di «medicina aerea».<sup>66</sup>

Passando al caso di Volta, Beretta mette in evidenza<sup>67</sup> la sua netta opposizione all'eudiometria medica di Landriani. Secondo Volta, il nuovo eudiometro realizzato dal collega misura soltanto il maggiore o minore grado di flogisticazione di un'aria e può quindi dare indicazioni solo sul suo grado di maggiore o minore respirabilità. Nel giudizio di Volta, gli agenti di insalubrità delle arie sfuggono al test dell'aria nitrosa e l'eudiometro di Landriani non può svolgere la funzione medica che il suo costruttore voleva a tutti i costi assegnargli.

I suoi interessi e lo stato ancora incerto dell'eudiometria, di cui la mancanza di accordo sui temi della respirabilità e della salubrità è un indice significativo, indussero plausibilmente Volta a non concentrare subito le proprie energie in questo settore. A partire dal 1776, egli si dedicò così ad altre ricerche, tra le quali figura soprattutto uno studio approfondito della combustione delle arie infiammabili. Come Beretta richiama, queste indagini lo condussero<sup>68</sup> all'importante idea di produrre l'accensione delle miscele infiammabili mediante la scintilla elettrica e all'invenzione della pistola ad aria infiammabile che sfrutta questo tipo di accensione. Volta sviluppò poi questo genere di ricerche nelle già menzionate lettere a Priestley del settembre 1777 e del gennaio 1778, nelle quali espone i suoi nuovi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica.

Coerentemente con i suoi interessi per gli aspetti teorici, Beretta non affronta i dettagli degli strumenti e dei metodi quantitativi sviluppati da Volta nelle due lettere a Priestley e sottolinea<sup>69</sup> piuttosto come egli fosse guidato dagli schemi teorici sulla composizione e la flogisticazione delle arie. La combustione delle arie infiammabili insieme all'aria atmosferica o all'aria deflogisticata viene visto da Volta come un processo flogistico accompagnato da diminuzione volumica e le misurazioni che egli esegue di questo effetto sono finalizzate soprattutto alla comprensione delle modalità di flogisticazione e della composizione delle arie che reagiscono insieme. In quest'ottica, la combustione tra l'aria infiammabile metallica e l'aria atmosferica è un processo flogistico analogo a quello che ha luogo tra l'aria nitrosa e l'aria atmosferica ed è su questa analogia che Volta fonda i suoi nuovi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica.

A favore di questi nuovi metodi eudiometrici, Volta indicava soprattutto la velocità della combustione<sup>70</sup> dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria atmosferica, e quindi della connessa diminuzione volumica, rispetto alla lentezza dell'a-

<sup>66</sup> *Ivi*, p. 51.

<sup>67</sup> *Ivi*, p. 54.

<sup>68</sup> *Ivi*, pp. 55-57.

<sup>69</sup> *Ivi*, pp. 57-58.

<sup>70</sup> *Ibid.*

naloga diminuzione nel caso della reazione spontanea tra l'aria nitrosa e l'aria atmosferica. In accordo con le sue precedenti conclusioni, Volta continuava a limitare le proprie pretese alla valutazione della sola respirabilità dell'aria atmosferica, escludendo che si potessero ottenere indicazioni reali sulla sua salubrità nel senso inteso da Landriani.

Nella prospettiva teorica adottata da Volta, le applicazioni mediche dell'eudiometria continuavano dunque a essere escluse e l'unica estensione per lui accettabile fu di tipo geografico-meteorologico, con i test eudiometrici sfruttati per valutare la respirabilità dell'aria atmosferica al variare della quota altimetrica.<sup>71</sup>

Nelle ricerche eudiometriche condotte da Lavoisier nel periodo 1777-1791, Beretta evidenzia una molteplicità di piani teorici e sperimentali che presentano alcune analogie ma anche differenze significative rispetto ai casi di Landriani e di Volta.

Come Landriani, Lavoisier fu sostenuto da forti aspettative di tipo medico e non cessò in questo senso di credere che l'eudiometria potesse avere applicazioni mediche concrete. In quest'ordine di idee, Lavoisier si adoperò attivamente per un utilizzo delle indicazioni eudiometriche nella progettazione e nella valutazione della salubrità degli edifici pubblici. In questo genere di ricerche, egli si servì prevalentemente dell'eudiometro ad aria nitrosa di Landriani.

Stimolato dalle ricerche di Volta, Lavoisier si occupò della combustione dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria deflogisticata, sfruttando in questo settore anche le nuove apparecchiature realizzate dal collega italiano. A differenza di Volta, Lavoisier fu però in grado di abbandonare gli usuali schemi flogistici per inquadrare i fenomeni nella sua nuova concettualizzazione chimica basata sui metodi dell'analisi e della sintesi e sulla reinterpretazione dell'acqua come sostanza composta.

Nei tardi anni 1780, Lavoisier dedicò notevoli energie allo studio della respirazione umana. Per questo genere di ricerche, sfruttò un nuovo tipo di eudiometria, ispirata probabilmente dal suo assistente Armand Seguin e basata sull'uso del fosforo al posto dell'aria nitrosa. La reazione del fosforo insieme all'ossigeno atmosferico è molto più veloce della corrispondente reazione tra l'aria nitrosa e l'ossigeno atmosferico e il nuovo metodo consente così di ridurre i tempi delle misurazioni a valori compatibili con quelli della respirazione. L'apertura di Lavoisier all'utilizzo di molteplici tecniche eudiometriche è indicativa del notevole pragmatismo con cui egli portò avanti le proprie ricerche e i propri interessi teorici.

#### *6. Gli apparecchi per la combustione delle arie, gli eudiometri ad aria infiammabile e la quantificazione pneumatica di Volta*

Le ricerche eudiometriche di Volta sono state affrontate anche da chi scrive nei due citati articoli apparsi nel volume *Gli strumenti di Alessandro Volta: Il Gabinetto di Fisica dell'Università di Pavia*. In questi articoli si ripercorrono le ricerche

<sup>71</sup> *Ivi*, p. 59.

di Volta sulla combustione delle arie infiammabili e si analizza l'emergere in questo contesto dei suoi nuovi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica. Viene dedicata particolare attenzione all'evoluzione della strumentazione e all'atteggiamento di Volta sull'importante tema della quantificazione delle misure. I risultati dello studio condotto sugli strumenti vengono infine sfruttati per interpretare e riconsiderare i pezzi di chimica pneumatica presenti nella collezione di strumenti voltiani originali sopravvissuti a Pavia.

Nel primo articolo,<sup>72</sup> si considera la chimica pneumatica voltiana nel periodo compreso tra l'agosto del 1775 e il maggio del 1777. Si tratta di due date significative, coincidenti nell'ordine con la reazione negativa di Volta all'eudiometria di Landriani e con la realizzazione di apparecchiature che incorporano qualitativamente i nuovi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica che Volta avrebbe proposto ufficialmente di lì a poco.

Si inizia considerando la reazione negativa di Volta di fronte al programma eudiometrico che Landriani presentò nel 1775. Come già indicato, Volta sostenne che il test dell'aria nitrosa sfruttato da Landriani poteva rivelare solo la respirabilità dell'aria atmosferica e non la sua salubrità in senso medico. Si argomenta<sup>73</sup> che questa lucida consapevolezza dello stato ancora incerto dell'eudiometria indusse Volta ad abbandonare per il momento questo campo per concentrare l'attenzione sui processi di produzione spontanea di arie nel mondo naturale. La sua scoperta (1776) dell'«aria infiammabile nativa delle paludi» ( $\text{CH}_4$ ) viene inquadrata in questa linea di ricerca e si suggerisce<sup>74</sup> che l'infiammabilità di quest'aria condusse naturalmente Volta a uno studio approfondito della combustione delle arie infiammabili.

Uno dei primi risultati che Volta ottenne seguendo questa nuova linea di indagine fu l'accensione delle arie infiammabili mediante la scintilla elettrica. Questo metodo si rivelò in seguito particolarmente utile quando Volta decise di utilizzarlo per produrre la combustione delle arie infiammabili in recipienti chiusi.

Il carattere esplosivo della combustione dell'aria infiammabile metallica suggerì poco dopo a Volta l'idea di utilizzare quest'aria mescolata con l'aria atmosferica o, meglio ancora, con l'aria deflogisticata al posto della polvere da sparo in un nuovo tipo di armi. Questa linea di pensiero<sup>75</sup> lo condusse a realizzare diversi tipi di «moschetti» e «pistole» ad aria infiammabile metallica, con l'accensione elettrica applicata in particolare a un tipo di pistola che Volta denominò «elettrico-flogopneumatica». La figura 1 mostra uno schizzo originale (aprile 1777) dello strumento. In basso, sono visibili i due elettrodi usati per produrre l'accensione elettrica. In fondo alla canna, si distingue la pallottola.

Ripercorrendo il lavoro di Volta, si fa vedere come egli abbia abbandonato le

<sup>72</sup> L. FREGONESE, *Le pistole ad aria infiammabile* cit.

<sup>73</sup> *Ivi*, p. 60.

<sup>74</sup> *Ivi*, pp. 62 e segg.

<sup>75</sup> *Ivi*, pp. 63-65.

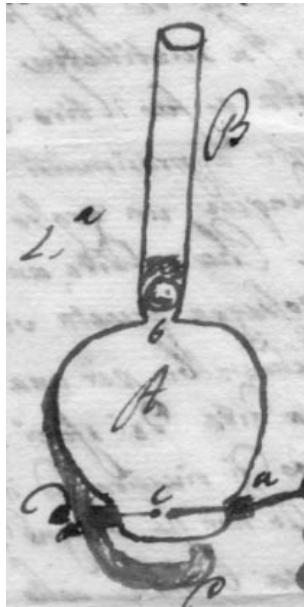


Fig. 1. Schizzo originale della pistola elettrico-flogopneumatica realizzata da Volta nel 1777 (Istituto Lombardo, Accademia di Scienze e Lettere, Cart. Volt. E1).

iniziali velleità di impiego bellico per impegnarsi in un serio programma di riconversione *filosofica*<sup>76</sup> delle sue armi ad aria infiammabile. Il primo passo importante in questa direzione fu la scelta di realizzare (aprile 1777) il corpo della pistola elettrico-flogopneumatica in vetro, anziché in metallo, in modo tale da rendere visibili i particolari della combustione. Nella figura 2 si vede l'esemplare di pistola elettrico-flogopneumatica in vetro<sup>77</sup> che è sopravvissuto nella collezione di strumenti voltiani pavesi. Un impiego filosofico definito già a questo stadio fu l'uso della pistola per dimostrare che la combustione determina una forte diminuzione di volume nella miscela infiammabile.<sup>78</sup> Importantissima nella stessa direzione di riconversione filosofica fu poi la procedura di raccogliere senza perdite l'aria residua della combustione sparando il colpo sott'acqua e raccogliendo l'aria residua con un imbuto all'interno di un vaso capovolto sull'acqua.<sup>79</sup>

Si fa notare poi come, appena un mese dopo, Volta abbia descritto un sistema

<sup>76</sup> *Ivi*, pp. 64-67.

<sup>77</sup> Su questo strumento e sulla mutazione filosofica delle pistole ad aria infiammabile, si veda anche la mia scheda *Pistola elettrico-flogopneumatica*, in G. BELLODI ET AL. (a cura di), *Gli Strumenti di Alessandro Volta* cit., pp. 52-53.

<sup>78</sup> *Ivi*, p. 65.

<sup>79</sup> *Ivi*, p. 67.

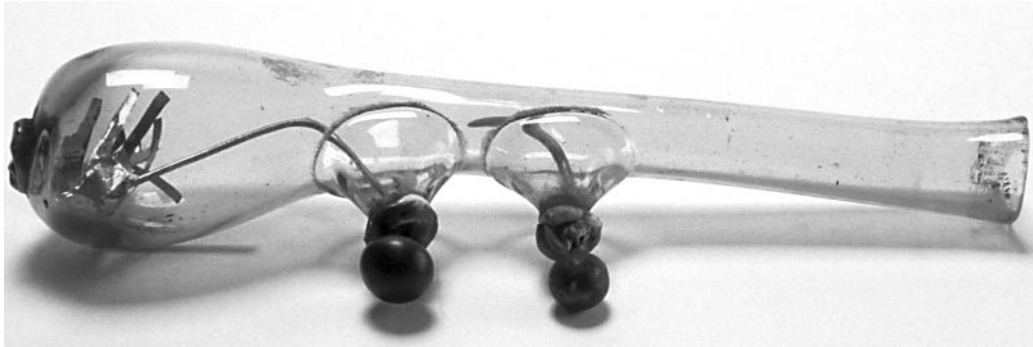


Fig. 2. Pistola elettrico-flogopneumatica di Volta appartenente alla collezione pavese di strumenti voltiani (Museo per la Storia dell'Università di Pavia).

molto più semplice per raccogliere l'aria residua della combustione e per valutare approssimativamente la diminuzione di volume subita della miscela infiammabile. Il metodo consiste nel produrre l'inflammazione elettrica in un robusto cannello di vetro, tuffato nell'acqua e con uno degli estremi sigillato da un turacciolo a tenuta stagna. Togliendo il turacciolo dopo la combustione, l'acqua entra nel cannello in quantità pari alla diminuzione di volume della miscela gassosa e si può così procedere a una stima approssimativa dell'effetto.<sup>80</sup> Si sottolinea come in questo modo Volta avesse già definito il principio di funzionamento dell'eudiometria ad aria infiammabile metallica che avrebbe annunciato a Priestley nella lettera del settembre 1777.<sup>81</sup>

Lo studio effettuato ha permesso di riconsiderare uno degli strumenti eudiometrici della collezione voltiana pavese (figura 3). Al momento, non si conoscono descrizioni originali corrispondenti esattamente a questo apparecchio. L'oggetto più simile è la pistola riprodotta nello schizzo della figura 1, simile in tutto allo strumento pavese ma priva del tappo a vite che quest'ultimo possiede sull'imboccatura. Con il tappo avvitato, lo strumento pavese può essere fatto funzionare come il cannello a chiusura ermetica discusso sopra e può quindi essere visto come una prima versione degli apparecchi eudiometrici che di lì a qualche mese Volta avrebbe presentato a Priestley. Con il tappo svitato e rimosso, lo strumento può essere caricato con una pallottola come nello schizzo della figura 1 e fatto quindi funzionare come pistola elettrico-flogopneumatica. Lo strumento sembra dunque avere una collocazione intermedia tra la pistola elettrico-flogopneumatica e i successivi eudiometri ad aria infiammabile metallica e questo è stato evidenziato sostituendo il nome «eudiometro» che gli veniva tradizionalmente attribuito nella collezione pavese con la

<sup>80</sup> *Ivi*, pp. 67-68.

<sup>81</sup> *Ivi*, p. 68.





Fig. 3. Pistola-eudiometro di Volta custodita nel Museo per la Storia dell'Università di Pavia (Museo per la Storia dell'Università di Pavia).

nuova denominazione di «pistola-eudiometro».<sup>82</sup> Oltre a sottolineare la doppia anima dello strumento, il nuovo nome rimanda ai suoi possibili usi anche come pistola in dimostrazioni spettacolari, che Volta continuò a non disdegnare nonostante il forte impegno per la riconversione filosofica delle sue armi ad aria infiammabile.

Nel secondo articolo,<sup>83</sup> si esaminano le due lettere a Priestley del settembre 1777 e del gennaio 1778. Si argomenta che l'obiettivo primario di queste lettere non è l'eudiometria, come erroneamente suggerito dal titolo scelto<sup>84</sup> dai curatori dell'*Edizione Nazionale* delle opere di Volta, ma lo studio di svariati aspetti della

<sup>82</sup> *Ivi*, p. 68. Ho discusso questa mia proposta di ridenominazione con Giuliano Bellodi e Paolo Brenni, i maggiori studiosi della collezione voltiana pavese, che si sono dichiarati d'accordo e l'hanno accettata. Su questo strumento, si veda anche la mia scheda *Pistola-eudiometro*, in G. BELLODI et al. (a cura di), *Gli Strumenti di Alessandro Volta* cit., pp. 54-55.

<sup>83</sup> L. FREGONESE, *Apparecchi per l'infiammazione delle arie*, cit.

<sup>84</sup> «Due lettere a Giuseppe Priestley riguardanti esperienze eseguite sull'aria infiammabile con un nuovo eudiometro», in A. VOLTA, *Le opere di Alessandro Volta, Edizione Nazionale* cit., vol. 6, p. 171.

combustione delle miscele gassose infiammabili, tra cui soprattutto la decomposizione e la perdita di volume delle arie, come significativamente ribadito dal titolo originario proposto da Volta per la traduzione francese delle lettere in oggetto.<sup>85</sup> Si fa poi vedere che due tipi diversi di eudiometria, e non uno come suggerito sempre dal titolo dell'*Edizione Nazionale*, emergono gradualmente come rami secondari dal tronco principale degli studi che Volta dedica alla combustione delle miscele gassose infiammabili.

Nella prima lettera a Priestley Volta studia dettagliatamente le proprietà della combustione dell'aria infiammabile metallica insieme all'aria atmosferica al variare della proporzione in cui le due arie sono mescolate insieme. Tra le altre cose, queste ricerche lo portano a verificare che un volume costante di 4 misure di aria infiammabile metallica si accende insieme all'aria atmosferica solo se il volume di quest'ultima è compreso tra  $2^{1/4}$  e  $53^{7/9}$  misure. Si stabilisce quindi in pratica che esiste una scala di infiammabilità con un limite inferiore (rapporto  $2^{1/4} : 4$  tra i volumi di aria atmosferica e aria infiammabile metallica) e un limite superiore (rapporto  $53^{7/9} : 4$ ) al di sotto e al di sopra dei quali l'infiammazione non avviene.<sup>86</sup>

È solo a questo punto delle sue ricerche che Volta introduce un nuovo metodo eudiometrico basato sulle proprietà del limite inferiore di infiammabilità. Si prepara innanzi tutto una miscela costituita da  $2^{1/4}$  volumi dell'aria atmosferica da testare e da 4 volumi di aria infiammabile metallica. Se la respirabilità dell'aria atmosferica è inferiore al normale, l'accensione non avviene, ma può essere ottenuta aggiungendone una certa quantità alle due arie miscelate nella proporzione  $2^{1/4} : 4$ . L'idea di Volta è di prendere questa quantità aggiuntiva di aria atmosferica come indice del grado di irrespirabilità dell'aria atmosferica messa alla prova.<sup>87</sup> Il metodo di misurazione adottato prevede l'aggiunta graduale e il conteggio del numero di bolle di aria atmosferica necessarie affinché la miscela delle due arie raggiunga il punto di infiammabilità. Nell'articolo, si analizzano dettagliatamente i sistemi e gli apparecchi che Volta utilizza per introdurre le bolle.<sup>88</sup>

In merito alla precisione del proprio metodo eudiometrico, Volta manteneva una posizione equilibrata. A differenza di Landriani che aveva rivendicato un'elevata precisione per il proprio strumento, Volta dichiarava da parte sua di non «garantire una estrema esattezza e sensibilità in questo strumento, considerato come Eudiometro». <sup>89</sup> Considerazioni analoghe valgono anche per le misurazioni

<sup>85</sup> «Lettres sur l'inflammation de l'air inflammable mêlé à l'air respirable dans des vaisseaux fermés (en continuation de celles sur le Pistolet): sur sa décomposition, perte entière de son volume et de sa forme aérienne: et sur la diminution qu'il entraîne de l'air respirable lui même, en conséquence de la décharge qu'il y fait du phlogistique», in A. VOLTA, *Le opere di Alessandro Volta*, Edizione Nazionale cit., vol. 6, p. 173.

<sup>86</sup> L. FREGONESE, *Apparecchi per l'infiammazione delle arie* cit., p. 76.

<sup>87</sup> *Ivi*, pp. 76-77.

<sup>88</sup> *Ivi*, p. 77.

<sup>89</sup> A. VOLTA, tratto da L. FREGONESE, *Apparecchi per l'infiammazione delle arie* cit., p. 77.

dei volumi e delle diminuzioni di volume nei vari esperimenti di combustione che Volta esegue sulle arie. Le infiammazioni sono prodotte in un recipiente cilindrico (figura 4) con una graduazione che non consente di spingere troppo in alto la sensibilità delle misurazioni di volume.

Passando alla lettera successiva, si fa vedere che anche in questo caso il centro dell'indagine è la combustione delle miscele gassose infiammabili. Solo alla fine, Volta riprende l'eudiometria, definendo un nuovo metodo che opera nel punto 1 : 1 della scala di infiammabilità, cioè con l'aria infiammabile metallica e l'aria atmosferica mescolate in volumi uguali.<sup>90</sup> Lo schizzo originale nella figura 5 mostra il tipo di apparecchiature utilizzate per questo genere di eudiometria. La miscela infiammabile viene introdotta nella camera di combustione sferoidale *A* e la diminuzione di volume viene valutata sulla scala tracciata sul cannello *ABC* mediante opportune procedure. Il volume aereo residuo è visibile nella parte superiore del cannello nella zona priva di tratteggio. Le parti tratteggiate sono invece occupate da acqua, utilizzata per riempire lo strumento con la miscela infiammabile e per eseguire le misure del volume aereo residuo.<sup>91</sup> Va notato che i volumi della camera di combustione e del cannello sono calcolati in modo tale da operare nel punto 1 : 1 della scala di infiammabilità.

Come si sottolinea proseguendo nell'analisi, Volta indica nella «comparabilità» il pregio principale<sup>92</sup> del nuovo sistema eudiometrico rispetto a quello precedente a bolle. L'impossibilità di realizzare apparecchi in grado di produrre bolle sempre uguali rende in pratica impossibile eseguire confronti tra le misure ottenute da diversi sperimentatori. Con il nuovo metodo, basta invece misurare accuratamente i volumi di aria infiammabile metallica e di aria atmosferica che si fanno reagire insieme e graduare il cannello in modo tale che il volume unitario scelto sia suddiviso nello stesso numero di parti sottomultiple. In questo modo, sperimentatori che operano con apparecchiature non esattamente uguali e in luoghi lontani possono realmente «comparare» le loro misure. Si suggerisce<sup>93</sup> che questo importantissimo passo di Volta sulla strada della *standardizzazione* delle misure sia stato favorito dal «viaggio letterario» che intraprese nel periodo compreso tra le due lettere dirette a Priestley e dalla nutrita serie di contatti scientifici che allora instaurò. In un simile contesto, sorge naturalmente la necessità di eseguire confronti univoci tra le misure eudiometriche ottenute in luoghi lontani e da differenti sperimentatori.

Anche se brevemente, si considera poi l'articolo «Eudiometro», composto da Volta nel 1783 per la traduzione italiana del dizionario di chimica di Macquer, e si rileva<sup>94</sup> come in questo scritto siano presenti importanti linee di continuità con le ela-

<sup>90</sup> L. FREGONESE, *Apparecchi per l'infiammazione delle arie* cit., p. 78.

<sup>91</sup> *Ivi*, pp. 78-79.

<sup>92</sup> *Ivi*, p. 79.

<sup>93</sup> *Ibid.*

<sup>94</sup> *Ivi*, pp. 80-81.

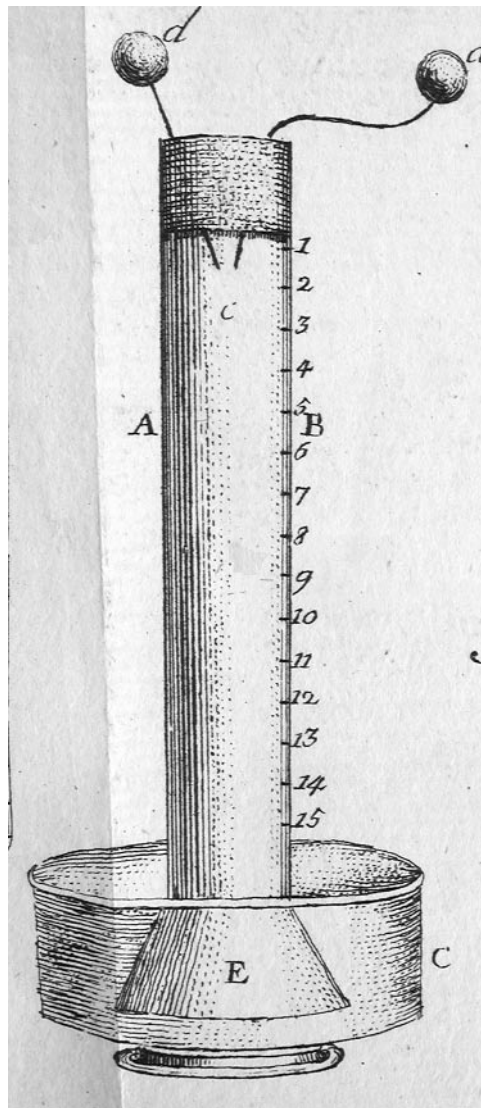


Fig. 4. Apparecchio per lo studio della combustione delle arie e per eudiometria ad aria infiammabile metallica, descritto da Volta nella lettera a Priestley del settembre 1777 («Scelta di opuscoli interessanti raccolti dalle varie lingue», 34, 1777).

borazioni precedenti. Volta mantenne ad esempio l'idea di una netta distinzione tra i concetti di respirabilità e salubrità dell'aria e contrastò così nuovamente le concezioni eudiometriche di Landriani. Anche sulla precisione, non cambiò rotta e mantenne posizioni di equilibrio analoghe a quelle espresse nelle precedenti lettere a Priestley.

Focalizzando successivamente l'attenzione su una lunga memoria del 1790 in cui Volta presentò una sorta di sistematizzazione finale del proprio lavoro eudiometrico, si fa notare come, accanto a forti linee di continuità rispetto alle elaborazioni precedenti, vi sia stato un mutamento importante sul tema della precisione.

Come nel passato, Volta ribadisce sin dal titolo<sup>95</sup> la collocazione dei suoi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica come capitolo particolare dei suoi studi sulla combustione delle miscele gassose infiammabili. Anche la struttura di base della strumentazione non subisce mutazioni fondamentali e Volta utilizza in pratica due tipologie, riconducibili rispettivamente al cilindro graduato (figura 4) descritto nella lettera a Priestley del settembre 1777 e all'eudiometro «comparabile» (figura 5) con camera di combustione sferoidale e cannello di misura descritto nella lettera a Priestley del gennaio 1778. Una serie di accessori descritti nella nuova memoria rende più agevole l'utilizzo degli strumenti, senza peraltro mutarli nella sostanza.

Per quanto riguarda la precisione, si fa osservare<sup>96</sup> come nella memoria del 1790 Volta abbia abbandonato le precedenti cautele per passare a una decisa sottolineatura di questo aspetto. Dopo aver seguito alcune delle sofisticate procedure che egli descrive per aumentare al massimo la sensibilità delle apparecchiature e la precisione delle misure, si suggerisce che questi sforzi erano molto probabilmente invalidati dalla non perfetta purezza con cui l'aria infiammabile metallica usata nei test poteva essere preparata. Si avanza l'ipotesi, da sottoporre al vaglio di ulteriori indagini, che il nuovo atteggiamento di Volta sia derivato dall'adeguamento a un'ideologia della precisione presente ora con maggiore forza negli ambienti scientifici rispetto all'epoca dei suoi precedenti scritti eudiometrici.

Sfruttando gli studi compiuti, si propone anche un'interpretazione degli altri due pezzi eudiometrici (figura 6) sopravvissuti nella collezione voltiana pavese.<sup>97</sup> Le analogie con la figura 5 portano a identificarli entrambi come camere di combustione del tipo di eudiometro comparabile che Volta introdusse nel gennaio 1778 e che perfezionò poi nel 1790. Il piede a forma di imbuto nel pezzo di sinistra compare nella stessa identica forma nella memoria del 1790 e serve per introdurre le

<sup>95</sup> «Descrizione dell'eudiometro ad aria infiammabile il quale serve inoltre di apparato universale per l'accensione al chiuso delle arie infiammabili d'ogni sorta mescolate in diverse proporzioni con aria respirabile più o meno pura; e per l'analisi di quelle e di queste», in A. VOLTA, *Le opere di Alessandro Volta, Edizione Nazionale* cit., vol. 7, p. 173.

<sup>96</sup> L. FREGONESE, *Apparecchi per l'infiammazione delle arie* cit., pp. 82-83.

<sup>97</sup> *Ivi*, p. 79. Si veda anche la mia scheda *Eudiometri ad aria infiammabile (incompleti)*, in G. BELLODI ET AL. (a cura di), *Gli Strumenti di Alessandro Volta* cit., pp. 70-72.

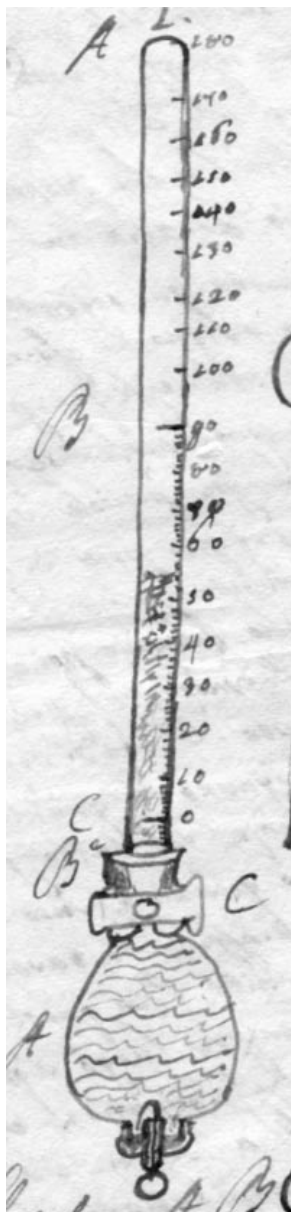


Fig. 5. Schizzo dell'eudiometro «comparabile» descritto da Volta nella lettera a Priestley del gennaio 1778 (Istituto Lombardo, Accademia di Scienze e Lettere, Cart. Volt. G6).



Fig. 6. Camere di combustione dell'eudiometro «comparabile» appartenenti alla collezione pavese di strumenti voltiani (Museo per la Storia dell'Università di Pavia).

arie dal di sotto nella camera di combustione sferoidale senza che vi siano perdite. Questo collegamento con la memoria del 1790 porta a interpretare i due cimeli eudiometrici in esame come camere di combustione della forma più raffinata che l'eudiometro comparabile descritto già nel 1778 assunse a partire dal 1790. L'oggetto più piccolo in primo piano è un tappo munito di elettrodo a uncino e applicabile a vite su una delle imboccature della camera di combustione. Confrontando con la figura 5, si vede che nel 1778 Volta aveva già usato questo tipo di elettrodo per produrre l'inflammazione elettrica.

### 7. La terza fase della chimica voltiana (1784-1801)

Gli stadi più maturi della chimica voltiana sono stati affrontati recentemente da Raffaella Seligardi<sup>98</sup> e da Marco Ciardi.<sup>99</sup> I loro contributi hanno iniziato a fissare diversi punti importanti e a mostrare varie direzioni in cui muoversi per ricostruire il complesso itinerario chimico di Volta negli anni di affermazione della chimica di Lavoisier. Si cerca qui di seguito di dare un'idea degli aspetti principali messi in luce dai due autori.

Gli anni 1784 e 1801 qui scelti per delimitare la terza fase della chimica voltiana sono ripresi rispettivamente da Seligardi e da Ciardi. Seligardi inizia infatti la sua analisi dai pronunciamenti che, come abbiamo visto, Volta fece nel 1784 contro la nuova idea lavoisieriana della natura composta dell'acqua.<sup>100</sup> Ciardi spinge la sua indagine nell'altra direzione fino al giudizio di sostanziale fallimento che Volta diede nel 1801 sui tentativi di riforma della nomenclatura chimica intrapresi dal collega pavese Luigi Valentino Brugnatelli.<sup>101</sup>

A testimonianza del notevole prestigio di cui Volta godeva nella comunità chimica dell'epoca, Seligardi segnala<sup>102</sup> il fatto che nel 1787 Louis Bernard Guyton de Morveau incluse Volta tra i più importanti chimici d'Europa, accomunando strettamente le sue concezioni a quelle del chimico flogistista tedesco Lorenz Crell, direttore dell'importante rivista *Chemische Annalen*, a cui anche Brugnatelli si ispirò nella redazione dei suoi *Annali di Chimica*. Il parallelo diretto stabilito da Guyton de Morveau con la chimica di Crell suggerisce che Volta guardasse con particolare interesse alla chimica tedesca del periodo. L'analisi degli anni successivi indica che tale legame fu mantenuto e che Volta continuò a dirigere lo sguardo verso gli sviluppi della chimica nell'area tedesca.

Pur dimostrando una buona comprensione della nuova chimica lavoisieriana e un uso pertinente della sua nomenclatura, Volta continuò per molti anni a non trovare ragioni sufficienti per una scelta definitiva in favore della chimica di Lavoisier. Nel 1800 lo troviamo ad esempio con un atteggiamento ancora possibilista nei confronti dei tentativi di riforma della nomenclatura chimica che Brugnatelli stava portando avanti.<sup>103</sup>

Sul piano didattico, Volta portò avanti una strategia che si potrebbe chiamare della doppia verità, nel senso che prevedeva l'esposizione della vecchia chimica flo-

<sup>98</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit. Si veda anche la sezione «Le molte facce di una disciplina», pp. 87-96 in EAD., *Lavoisier in Italia: La comunità scientifica italiana e la rivoluzione chimica*, Firenze, Olschki, 2002.

<sup>99</sup> M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit.

<sup>100</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., pp. 87-88.

<sup>101</sup> M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., p. 718.

<sup>102</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., pp. 88-90.

<sup>103</sup> *Ivi*, p. 97.



gistica accanto alla nuova chimica antiflogistica di Lavoisier.<sup>104</sup> La motivazione ufficiale era quella di dare agli studenti la possibilità di conoscere entrambe le teorie, ma un tale modo di procedere pare senz'altro riconducibile alla mancanza di un intimo convincimento a favore della teoria lavoisieriana.<sup>105</sup>

Sopravvivono varie testimonianze del fatto che, verso la metà del decennio 1790, Volta si orientò verso autori e libri di testo che mettevano a confronto le due teorie chimiche o che tentavano in qualche modo di conciliarle.<sup>106</sup> Si nota anche in questo caso una forte tendenza verso la chimica di area tedesca. Per l'anno accademico 1794-95, Volta adottò ad esempio i *Grundriss der Naturlehre* di Friedrich Albrecht Carl Gren nell'edizione di Halle del 1793.<sup>107</sup> Nel 1795, Volta si espresse a favore della sesta edizione degli elementi di fisica di Johann Christian Polycarp Erxleben, annotati da Lichtenberg, in cui la vecchia teoria flogistica e la nuova teoria antiflogistica lavoisieriana venivano messe a confronto.<sup>108</sup> Per l'anno accademico 1795-96, Volta adottò come libro di testo la terza edizione degli elementi di fisica sperimentale di Giuseppe Saverio Poli, con annotazioni relative alla chimica lavoisieriana di Vincenzo Dandolo e Antonio Fabris.<sup>109</sup>

Gli studi di Seligardi e Ciardi danno indizi importanti sulle complesse motivazioni che trattenevano Volta dallo schierarsi a favore della nuova teoria lavoisieriana. Entrambi gli autori considerano in particolare due episodi, risalenti al 1795 e al 1798, dai quali si ricava che Volta giudicava la nuova teoria insufficiente nella trattazione dei fenomeni luminosi associati alle reazioni chimiche.

Nel 1795, Volta si schierò a favore<sup>110</sup> di una teoria di tipo flogistico proposta dal chimico tedesco Johann Friederich August Götting adducendo la ragione che, a differenza della teoria lavoisieriana che «non sembra quasi tener conto» della luce, la teoria di Götting «ne fa grand'uso, facendo per essa luce giuocare le *affinità doppie*, come fatto avea già Macquer; e pretende che stanzj nel fosforo, nel solfo e in tutti i combustibili, nei metalli e nell'aria detta già flogisticata da Priestley [...] nei corpi insomma già tenuti per *ricchi di flogisto* dagli Stahliani e da Macquer per *ricchi di luce fissa*, sinonimo secondo noi di flogisto».<sup>111</sup> Per Volta dunque, la teoria lavoisieriana trascura i fenomeni luminosi mentre la teoria di Götting mostra

<sup>104</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., p. 94; M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., pp. 713-714.

<sup>105</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., p. 95.

<sup>106</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., pp. 94-95; M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., pp. 713-714.

<sup>107</sup> M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., p. 713.

<sup>108</sup> *Ibid.*

<sup>109</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., p. 94; M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., pp. 713-714.

<sup>110</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., pp. 95-96; M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., pp. 714-716.

<sup>111</sup> A. VOLTA, tratto da R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., p. 95.

come tenerne adeguatamente conto. Oltre a questo, l'identificazione che Volta attua tra la luce e il flogisto indica come a questo stadio egli concepisse lo sviluppo della chimica nel senso di un raffinamento della vecchia teoria flogistica.

Sempre in base a considerazioni che coinvolgono la luce, nel 1798 Volta si dichiarò propenso ad accettare<sup>112</sup> una «correzione o aggiunta» alla teoria lavoisieriana proposta dai chimici tedeschi Rùther e Gren, i quali assumono infatti che «i combustibili non si ossidino solamente per effetto della combustione, non acquistino l'ossigeno solo per affinità semplice, ma che lo scambino con un altro principio che essi rilasciano e che costituisce la base della luce e che essi vorrebbero continuare a chiamare flogisto, per conciliare in qualche modo la vecchia teoria flogistica con la nuova pneumatica».<sup>113</sup> Come nel 1795, la luce compare dunque in posizione centrale, come sostanza plausibilmente identificabile con il flogisto. In questa prospettiva, Volta continua a vedere lo sviluppo della chimica come un raffinamento della vecchia teoria flogistica che si può rendere compatibile con la nuova teoria lavoisieriana. Ancora una volta, viene confermata la sua inclinazione a tenere in vista soprattutto le elaborazioni chimiche prodotte nell'area tedesca.

#### 8. *Volta elettrochimico, anche teorico (1802-1812)*

Il bicentenario dell'invenzione della pila ha dato occasione anche a diversi interventi incentrati sul problema dei rapporti tra Volta e l'elettrochimica. Vanno segnalati soprattutto alcuni articoli di Pietro Pedefferri che rivalutano il lavoro di Volta in questo settore e mettono così in discussione il luogo comune che egli se ne sia quasi completamente disinteressato.

Nella prospettiva storiografica adottata da Pedefferri, si notano almeno due punti di vista generali che plausibilmente non tutti gli storici della scienza condivideranno pienamente in quanto non immuni da problemi di anacronismo.

Come vedremo tra poco, la ricerca di «anticipazioni» da parte di Volta di effetti elettrochimici attribuiti ad altri costituisce indubbiamente un primo tratto caratteristico della visuale storiografica adottata da Pedefferri. La categoria del «precorrimiento» o della «priorità» non gode oggi di molta popolarità presso gli storici della scienza ed quindi prevedibile pensare a reazioni di perplessità. Va tuttavia sottolineato che l'analisi di Pedefferri sembra comunque condurre a vari risultati importanti e condivisibili a proposito del lavoro elettrochimico di Volta.

Più problematica appare invece la scelta di Pedefferri di giudicare numerosi eventi dal punto di vista di ciò che le teorie moderne affermano su di essi. In questo caso, i rischi di anacronismo sono ovviamente maggiori e un'ulteriore diffi-

<sup>112</sup> R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., pp. 91-92; M. CIARDI, *La chimica pavese e la rivoluzione lavoisieriana* cit., pp. 716-717.

<sup>113</sup> A. VOLTA, tratto da R. SELIGARDI, *Alessandro Volta e la nuova chimica* cit., p. 91, con traduzione mia dall'originale francese.

coltà nasce anche dal fatto che, come vedremo, su questioni fondamentali sembra ancora mancare un punto di vista comune tra tutti gli studiosi di elettrochimica.

Nonostante lo stato ancora problematico di vari punti, gli studi di Pedeferrì hanno l'indubbio merito di aver rotto una sorta di tabù, facendo vedere che Volta intervenne significativamente in campo elettrochimico e non fu totalmente inattivo come comunemente si afferma. Seppure a posteriori, il disaccordo che sembra rimanere tra gli elettrochimici moderni ci fornisce poi una lezione molto istruttiva sull'enorme complessità dei fenomeni che Volta e i suoi contemporanei si trovarono ad affrontare.

Pedeferrì attribuisce a Volta tre importanti priorità elettrochimiche, le prime due formulate nel 1802 e la terza in vari interventi compiuti tra il 1801 e il 1812.

In un brano, contenuto in una memoria diretta da Volta nel 1802 agli editori della rivista svizzera *Bibliothèque Britannique*, Pedeferrì individua<sup>114</sup> un'anticipazione dei principi basilari dell'effetto elettrochimico oggi noto con il nome di «protezione catodica». Questo effetto consente di proteggere un metallo dall'ossidazione mediante il semplice collegamento con un metallo meno nobile. Quest'ultimo si trasforma in anodo positivo e si ossida preferenzialmente al posto del metallo da proteggere, a cui si fa svolgere il ruolo di catodo negativo.

Pedeferrì richiama preliminarmente che la prima applicazione della protezione catodica viene oggi attribuita a Humphry Davy, che la formulò esplicitamente nel 1824, sostenendo però di averne individuato i principi di funzionamento già nel 1806.<sup>115</sup>

Nel brano voltiano del 1802, Pedeferrì segnala tre affermazioni<sup>116</sup> importanti a proposito dell'ossidazione di un metallo che scambia corrente con una soluzione elettrolitica. Nella prima di queste affermazioni Volta individua secondo Pedeferrì due cause concomitanti diverse per l'ossidazione del metallo: la corrente scambiata con la soluzione e il processo di corrosione che il metallo subisce da parte della soluzione. La seconda affermazione voltiana stabilisce poi che il tasso di ossidazione del metallo immerso nella soluzione aumenta se la corrente passa dal metallo alla soluzione. La terza affermazione stabilisce infine che il tasso di ossidazione del metallo diminuisce o addirittura si annulla se la corrente passa dalla soluzione al metallo.

Pedeferrì dà grande importanza alla distinzione che Volta opera tra l'ossidazione del metallo per effetto della corrosione da parte della soluzione elettrolitica e per effetto del passaggio di una corrente elettrica. Volta ebbe secondo Pedeferrì il merito notevole di considerare la corrente solo come una causa parziale dell'ossida-

<sup>114</sup> Si fa riferimento a P. PEDEFERRI, *Humphry Davy, Alessandro Volta and the cathodic protection* cit. Pedeferrì ha discusso questo punto in termini sostanzialmente simili anche in: ID., *L'inconsistenza di molte critiche a Volta elettrochimico* cit., pp. 45-46; ID., *Paralipomeni voltiani*, cit. pp. 689-690; ID., *Priorità elettrochimiche di Alessandro Volta* cit., pp. 257-261.

<sup>115</sup> P. PEDEFERRI, *Humphry Davy, Alessandro Volta and the cathodic protection* cit., p. 57.

<sup>116</sup> *Ivi*, p. 58.

zione del metallo, a differenza dei contemporanei che l'avrebbero attribuita interamente alla corrente elettrica.<sup>117</sup> La terza affermazione di Volta che l'ossidazione del metallo diminuisce fino a cessare del tutto per effetto di una corrente entrante nel metallo costituisce poi per Pedeferrì la prima formulazione, in anticipo di quattro anni rispetto a Davy, del principio di funzionamento della protezione catodica.<sup>118</sup>

La seconda priorità che Pedeferrì riconosce<sup>119</sup> a Volta, in una lettera da lui inviata nel 1802 al fisico olandese Martinus van Marum, è l'anticipazione di quella che oggi viene chiamata la «prima legge della stechiometria chimica». Si tratta anche qui di un effetto elettrochimico importante, la cui scoperta viene attribuita<sup>120</sup> a Faraday nel 1833, e che Volta avrebbe così anticipato di ben trentuno anni. Pedeferrì fa osservare come, tra le varie cose, Volta avesse proposto a van Marum un esperimento per stabilire l'identità tra l'elettricità della pila e l'elettricità ottenuta per strofinio. Van Marum aveva allora a disposizione la macchina a strofinio più grande del mondo ed è per questo che Volta si rivolge a lui per l'esperimento che dovrebbe dimostrare l'identità tra i due tipi di elettricità. Per stabilire questa identità, bisogna secondo Volta «tentare di ottenere [con la macchina] lo stesso sviluppo di gas idrogeno, e l'ossidazione rispettiva dei due fili metallici immersi nell'acqua ecc., che si produce per azione continua della pila».<sup>121</sup> Volta si dichiara convinto che si otterrà «la stessa quantità e nella stessa maniera e con lo stesso aspetto, se veramente la vostra grande e prodigiosa macchina è capace di fornire e di far passare entro conduttori senza fine tanto fluido elettrico in ogni istante o in un dato tempo quanto ne fornisce e ne fa passare la pila».<sup>122</sup> Oltre all'indicazione della perfetta identità tra l'elettricità fornita dalla pila e quella ottenuta per strofinio, in queste ultime affermazioni Pedeferrì individua appunto «l'anticipazione della prima legge di Faraday sulla stechiometria elettrochimica e [...] il suggerimento di applicarla per misura della quantità di elettricità attraverso la misura degli effetti chimici prodotti».<sup>123</sup>

La terza priorità che Pedeferrì attribuisce a Volta, in documenti risalenti agli anni 1801, 1802, 1803-1805 e 1812,<sup>124</sup> è l'indicazione che l'ossido nero di manganese è la sostanza più efficace nello «spingere il fluido elettrico» nei metalli e

<sup>117</sup> *Ivi*, p. 60.

<sup>118</sup> *Ibid.*

<sup>119</sup> Si fa riferimento a P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit. Pedeferrì ha discusso questo punto in termini sostanzialmente simili anche in: ID., *L'inconsistenza di molte critiche a Volta elettrochimico* cit., pp. 46-48; ID., *Priorità elettrochimiche di Alessandro Volta* cit., pp. 261-264.

<sup>120</sup> P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit., p. 691.

<sup>121</sup> *Ibid.*

<sup>122</sup> *Ibid.*

<sup>123</sup> *Ibid.*

<sup>124</sup> Si fa riferimento a P. PEDEFERRI, *Priorità elettrochimiche di Alessandro Volta* cit. Pedeferrì ha discusso questo punto in termini sostanzialmente simili anche in: ID., *L'inconsistenza di molte critiche a Volta elettrochimico* cit., pp. 48-49.

soprattutto nello zinco.<sup>125</sup> Nel 1812, Volta richiamò l'attenzione di Giuseppe Zamboni sulla particolare efficacia elettromotrice del manganese, dandogli così un elemento importante per migliorare la resa delle pile a secco che allora stava realizzando.<sup>126</sup> In questo modo, Volta avrebbe svolto un ruolo anticipatore anche nella realizzazione «della pila ancor oggi più diffusa cioè la pila zinco-biossido di manganese, più conosciuta come pila Leclanché».<sup>127</sup>

Nei suoi lavori, Pedeferrì si impegna in una strenua difesa di Volta su due questioni che hanno collegamenti importanti con l'elettrochimica. In entrambi i casi, il metro di giudizio è costituito in larga misura dalle risposte che la scienza moderna fornisce per le situazioni corrispondenti e vanno quindi richiamate a tale proposito le segnalazioni già fatte circa i rischi di anacronismo.

La prima difesa di Pedeferrì<sup>128</sup> è contro le «accuse» che nel libro *La rana ambigua* Marcello Pera muove a Volta di essere stato condotto dalla sua difesa a oltranza della teoria del contatto a «fraitendere» e a «omettere» i fenomeni chimici della pila. Le argomentazioni con cui Pedeferrì ribatte a Pera sono complesse e non è quindi possibile affrontarle dettagliatamente. A titolo di esempio, consideriamo qui solo un punto relativo alla discussione sul ruolo del liquido interposto tra le coppie bimetalliche della pila voltiana.

Come noto, Volta assegnò allo strato liquido interposto un ruolo di semplice conduttore dell'elettricità messa in moto dal contatto bimetallico. Secondo Pera, questo è un «fraitendimento» che nega il ruolo chimico della soluzione interposta, e ciò risulta particolarmente sorprendente poiché, già all'epoca dell'annuncio della pila, Volta si sarebbe trovato di fronte a «fenomeni chiaramente chimici», quando aveva ad esempio fatto osservare che «la lisciva e gli altri liquidi alcalini sono preferibili quando uno dei due metalli che deve essere immerso è lo stagno; l'acqua salata è invece preferibile quando sia lo zinco».<sup>129</sup> Secondo Pedeferrì, è invece Pera quello che fraintende poiché le preferenze di Volta per i liquidi alcalini o per l'acqua salata, a seconda che il metallo usato sia rispettivamente lo stagno o lo zinco, dipendono da «motivi cinetici per lo più legati all'intervento di processi locali di formazione di film e di corrosione» e non hanno pertanto «niente a che fare con la forza elettromotrice e quindi con la teoria del contatto».<sup>130</sup>

La seconda difesa di Pedeferrì riguarda la forza elettromotrice tra metalli dif-

<sup>125</sup> P. PEDEFERRI, *Priorità elettrochimiche di Alessandro Volta* cit., pp. 265-266.

<sup>126</sup> *Ivi*, pp. 266-268.

<sup>127</sup> *Ivi*, p. 268.

<sup>128</sup> Si fa riferimento a P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit. Pedeferrì ha discusso questo punto in termini sostanzialmente simili anche in: ID., *L'inconsistenza di molte critiche a Volta elettrochimico* cit., pp. 33-38.

<sup>129</sup> MARCELLO PERA, *La rana ambigua: La controversia sull'elettricità animale tra Galvani e Volta*, Torino, Einaudi, 1986, p. 176, tratto da P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit., p. 695.

<sup>130</sup> P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit., p. 695.

ferenti che Volta introdusse ed è condotta sulla base di corrispondenze con l'approccio elettrochimico formulato dal suo maestro Roberto Piontelli.<sup>131</sup>

Nella concettualizzazione di Piontelli, i vari elementi di una pila voltiana e del circuito ad essa collegato vanno considerati come altrettante fasi termodinamiche poste a contatto una di seguito all'altra. Nella catena termodinamica così definita, gli elettroni scambiati ai contatti intermetallici intervengono come vere e proprie «specie chimiche» soggette a forze di «affinità» intese nel senso della termodinamica chimica.<sup>132</sup> In una simile visuale, si è «indotti a considerare lo scambio di elettroni al contatto intermetallico come una parte essenziale della modificazione chimica della catena, ed a ritenerlo accompagnato da effetti energetici, i quali non solo non possono essere negletti aprioristicamente, ma, anzi, possono conferire al contatto intermetallico fondati motivi per aspirare ad essere considerato un'importante sede di f.e.m.».<sup>133</sup> Come lo stesso Piontelli riconosce, si presenta però una doppia difficoltà poiché, «da un lato, la grandezza, che si potrebbe assumere, quale misura del contributo di contatto alla f.e.m. di una catena, risulta, almeno finora, inaccessibile all'esperienza e al calcolo; mentre, dall'altro, la proprietà di contatto, che l'esperienza ci fornisce, è affetta da contributi spuri, pure indeterminati».<sup>134</sup> La prima grandezza, inaccessibile all'esperienza e al calcolo, è quella che nell'approccio seguito da Piontelli viene chiamata la «tensione Galvani».<sup>135</sup> L'altra grandezza è la cosiddetta «tensione Volta», identificabile operativamente con la tensione di contatto misurata da Volta, ma affetta da contributi spuri incontrollabili, dipendenti ad esempio da modificazioni accidentali dello stato superficiale dei vari conduttori presenti nella catena termodinamica.<sup>136</sup>

Le conclusioni a cui la teoria elettrochimica di Piontelli conduce sembrano dunque rivalutare a posteriori le misure di Volta sulla tensione di contatto, ma le ovvie obiezioni di anacronismo che si possono sollevare rendono difficile vedere come ciò debba essere fatto intervenire in sede di giudizio storico. Questo appare ancor più vero se si considera che l'approccio elettrochimico formulato da Piontelli e ripreso da Pedeferrì non sembra essere universalmente condiviso dagli studiosi del settore.

Con un riferimento implicito ma chiaramente individuabile nel bersaglio che vuole colpire, Sergio Trasatti afferma ad esempio: «È sorprendente scoprire che

<sup>131</sup> ROBERTO PIONTELLI, *Effetto Volta e teoria della pila*, «Giornale di Fisica», 3, 12, 1962. Ripubblicato in ADELE ROBBIATI BIANCHI (a cura di), *Alessandro Volta 1792-1799, Atti del Convegno Internazionale, 15-16 aprile 1999*, Milano, Istituto Lombardo Accademia di Scienze e Lettere, 2002, pp. 223-235. Nel seguito, si fa riferimento a questa riedizione dell'articolo di Piontelli.

<sup>132</sup> R. PIONTELLI, *Effetto Volta e teoria della pila*, in A. ROBBIATI BIANCHI (a cura di), *Alessandro Volta 1792-1799* cit., p. 231.

<sup>133</sup> *Ibid.*

<sup>134</sup> *Ivi*, p. 232.

<sup>135</sup> *Ivi*, p. 228.

<sup>136</sup> *Ivi*, p. 230.

alcuni pensano che la controversia sulla teoria della pila sia tuttora aperta. Ma lo è ancora di più quando si scopre che la difesa della teoria originale di Volta del contatto intermetallico è ancora condivisa da alcuni elettrochimici». <sup>137</sup> Trasatti non espone in modo puntuale i motivi del suo dissenso e contrappone semplicemente a quella di Pedeferrì una differente interpretazione teorica del contatto bimetallico che si basa sulla teoria quantistica delle bande di conduzione nei solidi e che lo porta a concludere che «l'elemento costituito da due metalli a contatto è assolutamente inattivo dal punto di vista del flusso elettronico». <sup>138</sup> La f.e.m. risultante deriva invece dalle reazioni elettrochimiche tra i metalli e le soluzioni elettrolitiche. Ad esempio, nel caso di un elettrodo di Ag e uno di Zn immersi in una soluzione elettrolitica, esiste una f.e.m. «originata e mantenuta dalle reazioni elettrochimiche diverse al contatto (nell'esempio) soluzione/Ag e soluzione/Zn». <sup>139</sup>

A più di due secoli di distanza, il contrasto tra la teoria del contatto e la teoria elettrochimica sembra dunque incredibilmente vicino al punto di partenza. Come già indicato, questo perdurante disaccordo testimonia indirettamente la grande complessità dei fenomeni in gioco ed è probabilmente la lezione più istruttiva che possiamo ricavare dall'intera vicenda. Ci sembra d'altra parte auspicabile un ulteriore approfondimento da parte di Pedeferrì e Trasatti, con un pronunciamento più esplicito sulle relazioni e la compatibilità o meno dei loro differenti approcci elettrochimici.

Nonostante le riserve che si possono esprimere su alcune delle posizioni di Pedeferrì, vanno senz'altro apprezzati i suoi tentativi di rivalutare il lavoro elettrochimico di Volta e di evidenziare i suoi contenuti teorici. Pedeferrì insiste ad esempio sul forte carattere teorico della nozione voltiana di forza elettromotrice. Quando, nel 1793, Volta concepì l'idea di creare «la tabella de' conduttori della prima Classe, che posseggono un diverso potere di spingere il fluido elettrico e cacciarlo avanti ne' conduttori umidi ossia di seconda Classe», <sup>140</sup> Volta si rivelò secondo Pedeferrì «un teorico grande quanto lo sperimentatore che l'ha realizzata come meglio non sapremmo fare oggi». <sup>141</sup>

## 9. Conclusioni

La rassegna che abbiamo fatto consente di formulare alcune conclusioni che riguardano ovviamente il lavoro chimico di Volta, ma che hanno anche implicazioni sul piano più generale dell'approfondimento e della caratterizzazione del suo programma scientifico.

<sup>137</sup> SERGIO TRASATTI, 1799: *La pila di Volta, nasce l'elettrochimica*, in A. ROBBIATI BIANCHI (a cura di), *Alessandro Volta 1792-1799* cit., p. 176.

<sup>138</sup> *Ivi*, p. 178.

<sup>139</sup> *Ibid.*

<sup>140</sup> A. VOLTA, tratto da P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit., p. 698.

<sup>141</sup> P. PEDEFERRI, *Paralipomeni voltiani* cit., p. 698.

Si può senz'altro dire che gli studi esaminati hanno condotto a un notevole chiarimento e rivalutazione del lavoro chimico di Volta nelle varie fasi che esso attraversò in un arco di tempo molto ampio. Seppure non con lo stesso dettaglio, l'analisi riguarda infatti una molteplicità di eventi che si collocano tra il 1776 e il 1812.

Particolarmente nitida è l'immagine che emerge sulle prime due fasi flogistiche della chimica voltiana.

Sul piano teorico, risultano chiari i debiti di Volta verso gli schemi priestleyani della flogisticazione e la sua concezione sostanzialmente trasmutatoria delle reazioni e del cambiamento chimico. Risulta evidente per contrasto la lontananza rispetto ai nuovi schemi chimici che Lavoisier stava contemporaneamente elaborando sulla base dell'analisi e della sintesi combinate con il *balance sheet* ponderale.

La nuova eudiometria ad aria infiammabile metallica che Volta introdusse in questo periodo è stata ricontestualizzata nell'ambito delle sue ricerche sulla combustione delle miscele gassose infiammabili e risulta più evidente che vi furono in realtà due differenti metodi eudiometrici sviluppati in rapida successione. L'esame dedicato all'atteggiamento di Volta sui temi della precisione e della comparabilità delle misure relative alla combustione della miscele infiammabili e ai connessi metodi eudiometrici ad aria infiammabile metallica indica le modalità specifiche con cui egli partecipò al «*quantifying spirit*»<sup>142</sup> che pervase più in generale la scienza nella seconda metà del Settecento. L'attenzione parallelamente rivolta alla strumentazione voltiana ha permesso anche di precisarne le principali tappe evolutive e di interpretare e in parte riconsiderare i pezzi eudiometrici della collezione pavese di strumenti voltiani.

Squarci importanti sono stati aperti anche sulla terza fase della chimica voltiana. Si scorgono in particolare alcune delle complesse ragioni del suo sofferto confronto con la chimica lavoisieriana, tra cui un'insoddisfazione per la trattazione dei fenomeni luminosi associati a quelli chimici, e del suo conseguente interesse per le nuove versioni in cui il paradigma flogistico continuava a essere rielaborato nell'area germanica.

Anche se sarà probabilmente necessario riprendere e approfondire diverse questioni tutt'altro che marginali, sono stati ottenuti risultati di rilievo pure sul lavoro elettrochimico di Volta. Il luogo comune che egli non abbia quasi toccato

<sup>142</sup> TORE FRÄNGSMYR, JOHN L. HEILBRON, ROBIN E. RIDER (eds.), *The quantifying spirit in the 18th century*, Berkeley-Oxford, University of California Press, 1990. John Heilbron ha successivamente sviluppato lo studio della quantificazione in HEILBRON, *Weighing imponderables and other quantitative science around 1800*, University of California Press, «Historical studies in the physical and biological sciences», suppl. vol. 24, p. 1, 1993. Dello stesso Heilbron è fondamentale per la quantificazione dell'elettricità anche la quinta parte «Quantification» (pp. 405-500) in ID., *Electricity in the 17th and 18th centuries: A study in early modern physics*, Berkeley, University of California Press, 1979. Heilbron ha poi affrontato specificamente la quantificazione nella scienza voltiana, unitamente all'uso di analogie, in ID., *Analogy in Volta's exact natural philosophy*, in F. BEVILACQUA, L. FREGONESE (eds.), *Nuova Voltiana*, vol. 1, cit.



questo campo è stato sicuramente messo discussione e sono ora visibili diversi suoi interventi significativi.

In una prospettiva più generale, emergono vari elementi importanti di cui bisognerà tenere conto nella valutazione complessiva del programma scientifico di Volta, che attualmente non dipende in misura apprezzabile o esclude addirittura l'ampio capitolo chimico che egli sviluppò.

Come abbiamo visto, c'è un accordo unanime tra tutti gli autori sulla grande importanza attribuita da Volta agli aspetti teorici connessi alle ricerche chimiche affrontate. Sembra appropriato parlare di una vera e propria «tensione teorica» da lui costantemente mantenuta lungo tutte le fasi del suo tragitto chimico. Per quanto riguarda poi il rapporto tra teoria ed esperimento, si nota poi una notevole integrazione tra i due piani, come risulta ad esempio dai riaggiustamenti teorici che Volta mise in atto per reinterpretare gli esperimenti di Lavoisier sulla sintesi dell'acqua senza rinunciare alla nozione tradizionale della natura elementare di questa sostanza. L'immagine che così si ricava della scienza e della metodologia di Volta è in notevole contrasto con quella che viene tradizionalmente proposta per le sue ricerche nel campo dell'elettrostatica. Si prospetta qui solitamente un passaggio discontinuo tra una «prima maniera», fortemente teorica, e una «seconda maniera», basata prevalentemente su pratiche e misure di laboratorio. Riprendendo la metafora della tensione, ci sarebbe dunque stata nel percorso elettrico di Volta una marcata caduta di tensione teorica con una conseguente transizione verso posizioni di stampo empirista. Nel caso della chimica, la situazione non si pone mai nei termini di una simile frattura e ciò invita naturalmente a riconsiderare l'usuale interpretazione dicotomica dell'elettrostatica voltiana.

A proposito della teoria, si assume anche che, nel passare dalla prima alla seconda maniera elettrica, Volta abbia sostanzialmente abbandonato una rappresentazione autonoma delle forze elettriche a favore del nuovo tipo di concettualizzazione introdotto alcuni anni prima da Aepinus. Date le affinità che esistono tra le forze elettrostatiche definite da Aepinus e quelle successivamente adottate da Coulomb, la posta in gioco è importante perché si afferma in pratica che Volta può essere collocato nella linea di sviluppo aepiniano-coulombiana dell'elettrostatica. Se si considera poi che questa linea rappresentò una deviazione radicale e per molti versi rivoluzionaria rispetto alle precedenti teorie elettriche, si finisce così per avallare l'idea di un Volta incline a seguire linee teoriche sovversive rispetto a quelle tradizionali. Anche in questo caso, il contrasto con l'immagine che si ricava dalla chimica voltiana è molto marcato. Come chiaramente emerso, Volta mantenne un atteggiamento conservatore, costantemente incline allo sviluppo dei vecchi schemi teorici anziché alla conversione alle novità di Lavoisier. Pur riservandosi, come è altresì emerso, notevoli margini di autonomia sul piano teorico, egli non volle mai abbandonare le linee guida della chimica priestleyana e gli schemi della flogistica. Questi elementi offrono spunti stimolanti per riconsiderare sotto una nuova

luce la continuità teorica ininterrotta che Volta rivendicò esplicitamente e ripetutamente alla base delle proprie ricerche elettrostatiche.<sup>143</sup>

È infine un dato molto importante che il notevole lavoro compiuto da Volta nella direzione della quantificazione e della standardizzazione delle misure eudiometriche precede gli analoghi sforzi che egli attuò nel campo delle misure elettrostatiche. Questo fatto non potrà ovviamente non agire nel senso di un riequilibrio del giudizio sul programma scientifico di Volta che attribuisca la giusta importanza al suo lavoro chimico.<sup>144</sup>

**Riassunto** – In questo articolo si valutano numerosi studi recenti dedicati al lavoro chimico di Alessandro Volta. Vengono distinte quattro fasi diverse: due di tipo «flogistico» (1776-1784), una di difficile confronto con la nuova chimica lavoisieriana (1784-1801), e una costellata da vari interventi in campo elettrochimico (1802-1812). Particolarmente nitida e concorde appare l'immagine ottenuta per le prime due fasi. Seppure più a grandi linee, anche sulla terza c'è un sostanziale accordo su vari aspetti generali. Rimangono divergenze sulla quarta, ma il riconoscimento dato al lavoro elettrochimico di Volta è un risultato fondamentale. Tutti gli studi concordano sull'importanza delle componenti teoriche in tutte le fasi e sulla loro integrazione con quelle sperimentali e con la strumentazione chimica ideata da Volta. Si sottolinea il contrasto tra questa immagine unitaria e quella dicotomica della relazione teoria-esperimento che prevale nell'interpretazione dell'elettrostatica voltiana. Si considera anche la quantificazione chimica attuata da Volta, sottolineando come essa abbia preceduto quella elettrostatica, su cui solitamente si concentra l'attenzione degli studiosi.

<sup>143</sup> Ho proposto un'interpretazione che dà credito a queste rivendicazioni di Volta e che mostra le importanti linee di continuità che esistono realmente nel suo programma elettrico in L. FREGONESE, *Volta: Teorie ed esperimenti di un filosofo naturale*, Milano, Le Scienze, «I grandi della Scienza», 11, 1999 e in ID., *Volta's Electrical Programme*, Tesi di Ph.D., Cambridge University, 1999.

<sup>144</sup> Ferdinando Abbri si è in parte già mosso in questa direzione, proponendo una raccolta antologica che presenta cronologicamente i principali scritti voltiani di elettricità e di chimica pneumatica nel periodo 1775-1778: F. ABBRI (a cura di), *Alessandro Volta: Elettroforo, condensatore e pistole elettriche*, Roma, Teknos, 1995.