



Marco Taddia

Gruppo Nazionale di Fondamenti e Storia della Chimica
marco.taddia@unibo.it

LE ONDE DA NOBEL DI JAROSLAV HEYROVSKÝ

Cent'anni fa, a Praga, nasceva la polarografia per opera di Heyrovský. Si impose rapidamente come tecnica elettrochimica di analisi e dominò a lungo il campo, non solo per la determinazione di specie metalliche ma anche organiche. Sviluppi successivi ne ampliarono le applicazioni a studi teorici.

Si sa che il ritratto fotografico di un personaggio può essere rivelatore oltre che dell'indole del protagonista, anche dell'ambiente in cui è vissuto e dell'opera compiuta. Gli scienziati non fanno eccezione e quello del cecoslovacco Jaroslav Heyrovský (Praga, 1890-1967), Nobel per la Chimica 1959, è forse **un esempio calzante**. Lo sguardo severo e determinato, ma nel contempo mite, dello studioso di vaglia, vissuto in un periodo oscuro della storia del proprio Paese, fa sì che l'osservatore si aspetti di incontrare un fine e metodico



Jaroslav Heyrovský (1890-1967)

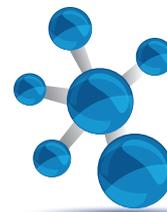
indagatore della materia che lavorava in condizioni non facili. Il nome di Heyrovský è ben noto anche in Italia, specialmente agli elettrochimici e ai chimici analitici cresciuti scientificamente in Scuole i cui fondatori avevano una speciale familiarità con i metodi polarografici di analisi. In questo breve articolo, dopo un conciso profilo dello scienziato, si ripercorreranno le fasi principali della scoperta, la sua introduzione in Italia e il suo sviluppo.

Breve profilo di Jaroslav Heyrovský

La biografia più completa, insieme all'elenco dei lavori, è forse quella riportata dal giornale della Royal Society, di cui era Fellow [1] anche se non mancano resoconti altrettanto utili per avere un quadro completo della sua figura [2-4]. Si sa che terminata la scuola

primaria, il giovane Heyrovský, figlio di un professore universitario di Diritto Romano, venne iscritto nel 1901 alla scuola secondaria ove mostrò particolare interesse per la matematica e la fisica. Superò la maturità nel 1909 e si immatricolò presso la facoltà filosofica dell'Università praghese. Durante il primo anno seguì corsi di chimica, fisica e matematica, avendo come insegnanti Brauner, Závíška e Kučera. Successivamente ebbe dal padre il permesso di continuare gli studi a Londra presso l'University College. Per quanto riguarda la chimica seguì le lezioni di William Ramsay e di William C.Mc. Lewis. Nel

1913 ottenne a Londra il titolo di B.Sc. In quell'anno a Ramsay subentrò F.G. Donnan, il chimico fisico che lo indirizzò verso l'elettrochimica. Heyrovský iniziò a collaborare con lui, dedicandosi al problema della determinazione del potenziale elettrodico dell'alluminio. Per contrastare il fenomeno della passivazione, fu Donnan che gli suggerì di ricorrere ad un amalgama diluito del metallo, facendolo fluire lentamente da un capillare. Il giovane, da quell'esperienza, si rese conto delle potenzialità degli elettrodi costituiti da un metallo allo stato liquido in grado di rinnovarsi continuamente. Rientrato a Praga a causa della guerra, fu associato all'Università e continuò le ricerche londinesi. Fece il servizio militare e, al ritorno, sostenne l'esame per il Ph.D., che conseguì nel settembre 1918. Intanto si applicò ad un problema che gli aveva sottoposto il



fisico Kučera, ossia la misurazione delle curve elettrocapillari. Fu durante questi studi che procedette a determinare il 'potenziale di deposizione' di alcuni ioni metallici. La svolta si verificò quando volle misurare la corrente che fluiva attraverso la soluzione. Ottenne in prestito un galvanometro e un potenziometro da Závíska, allestì una cella contenente la soluzione in cui sgocciolava il mercurio che fuoriusciva da un capillare, nel fondo pose del mercurio che fungeva da anodo e misurò la corrente che fluiva tra i due elettrodi in funzione del voltaggio applicato, dopo aver espulso l'ossigeno dalla soluzione (Fig. 1). Il catodo di mercurio, ritardando la scarica degli ioni idrogeno a causa della sovratensione, gli permetteva di ampliare la finestra di potenziale, cosicché poté misurare i 'potenziali di deposizione' di diversi metalli alcalini.

Nasceva così la polarografia [1, 3] e il suo scopritore ne riferì prima (1922) nella sua lingua [5], poi in inglese (1923) [6]. Qui troviamo i risultati delle misurazioni elettrocapillari confrontate con il primo polarogramma. Il termine polarografia venne introdotto nel 1925 da Heyrovský e Shikata [7]. Il termine 'onda' deriva dal fatto che, in corrispondenza della scarica dello ione sul catodo, la curva s'impenna e poi raggiunge un 'plateau' perché il processo, nella soluzione in stato di quiete, è governato dalla diffusione. L'altezza dell'onda o gradino, è proporzionale alla concentrazione dello ione, mentre la sua posizione (potenziale di semionda) dipende dal potenziale elettrochimico dello ione stesso.

La polarografia in Italia

Nel 1927, durante un soggiorno a Praga, Arturo Miolati (Mantova, 1869 - Roma, 1956), all'epoca professore di Chimica generale a Padova, prese contatto con Heyrovský. Tornato in Italia, fece acquistare uno dei primi polarografi e affidò al suo allievo Giovanni Semerano (Palmi, 1907 - Roma, 2003) una **tesi sull'argomento**. Fu il seme che fece germogliare in lui un vera e propria passione per questa tecnica e che lo portò a pubblicare la prima monografia ad essa dedicata [8]. Recatosi anche lui a Praga vi compì ricerche i cui risultati pubblicò in collaborazione con Ilkovič. Proseguì poi la sua formazione in Germania e a Londra. Nel 1938 vinse il posto di professore straordinario di

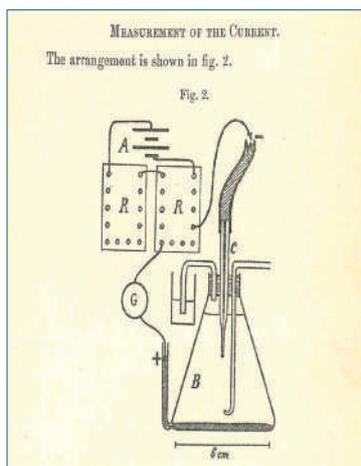


Fig. 1 - Apparato polarografico di Heyrovský (da [6], 1967)

chimica-fisica e fu chiamato a dirigere l'omonimo Istituto di Padova. Fu in questa sede che sviluppò una propria Scuola di Polarografia. Nel 1947 fondò il Centro di Polarografia del CNR curando, sotto la sua egida, la *Bibliografia polarografica (1922-1948)*. Gli allievi di Semerano, che nel 1961 si spostò a Bologna, si sparsero per l'Italia promuovendo nelle diverse sedi i **vantaggi della nuova tecnica**.

Sviluppi

Dai tempi di Heyrovský molta strada è stata fatta e sono nate altre versioni della polarografia, come quella in corrente alternata ed oscillografica, ad onda quadra, differenziale ad impulsi, ciclica ecc. La versione che presenta la maggior sensibilità è quella di ridissoluzione anodica (ASV). Elettrodi di carbone vetroso, metallici e microelettrodi hanno poi ampliato le applicazioni di un gruppo di tecniche che, oggi, hanno assunto la denominazione generale di voltammetrie, mentre 'polarografia' rimane per quella con elettrodi a goccia di mercurio. Nonostante siano attualmente disponibili tecniche di spettroscopia atomica particolarmente sensibili e selettive, alla portata anche di operatori non specializzati, si può dire che le tecniche voltammetriche di analisi non siano superate. Risultano preziose per la convalida dei metodi, mentre l'uso è facilitato dalla disponibilità di apparecchiature compatte e digitalizzate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.A.V. Butler, P. Zuman, Jaroslav Heyrovský (1890-1967), *Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society*, 1967, **13**, 167.
- [2] M. Heyrovský, *Reson*, 2004, **9**, 2.
- [3] J. Koryta, *J. Chem. Ed.*, 1972, **49**(3), 183.
- [4] A. Sella, *Chem. World*, 1 May 2018, <https://www.chemistryworld.com/opinion/heyrovsk%C3%BDs-drops/3008929.article>
- [5] J. Heyrovský, *Chemické Listy*, 1922, **16**, 256.
- [6] J. Heyrovský, *Phil. Mag.*, 1923, **45**, 6th series, Jan-Jun 1923, 303.
- [7] J. Heyrovský, M. Shikata, *Rec. trav. Chim.*, 1925, **44**, 496.
- [8] G. Semerano, *Il Polarografo, sua teoria e applicazioni*, Libreria Editrice A. Draghi, Padova, 1932.