

FRANCO CALASCIBETTA (*) - ANDREA LATINI (*)

«Work, Finish, Publish»: J. Heyrovský e l'ascesa della polarografia negli anni tra il 1922 e il 1939 ()**

**«Work, Finish, Publish»: J. Heyrovský and the Development of Polarography
in the Years between 1922 and 1939.**

Summary - It is well known that, for the Czech scientist J. Heyrovský, the discovery, on 10 February 1922, of the particular phenomena occurring during the electrolysis using a dropping mercury cathode was an event that changed his whole scientific life. Heyrovský immediately realized how important his discovery could be and, from then on, devoted his efforts to promoting all its imaginable applications in every sector of Chemistry and to making his methodology known by every possible means.

The main steps taken by Heyrovský to put his plan in effect were: creating a true research school around him, almost exclusively devoted to developing the full potential of polarography (as he started calling the technique in 1925, the year in which, together with the Japanese Scientist, M. Shikata, he produced the first polarograph, an automatic device for recording the experimental curves); giving hospitality to young researchers from all over the world; founding a scientific journal «Collection of Czechoslovak Chemical Communications», in English and French so that the results achieved in his school could be published promptly in a language understood by the international community. This program was nearly completed, by the eve of the Second World War.

Other important parts of the program were a series of journeys abroad by the Czech scientist, his attention to the publication of books and monographs on the new technique and, in particular, intensive research work conducted for years by himself and the members of his school, so as not to lose a single opportunity for finding new examples of applications of polarography.

This attitude, summed up by the words «Work, Finish, Publish», attributed to Faraday and adopted as its motto by the Prague school, sometimes led to hasty conclusions which subsequently had to be corrected or revised. One example of this is the note, published in «Nature» in 1925, which reported the finding in commercial manganese salts, by polarographic analysis, of traces of element 75, discovered a few months previously by the German scientists Noddack, Tacke and Berg.

Even though this matter of dvi-manganese (as Heyrovský, true to the Mendeleev tradition, proposed to call the element in question) turned out to be a false step, it still constituted a significant event for the work of the Czech scientist, aimed at making the new methodology and its undeniable potential known to the scientific community.

(*) Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Roma «La Sapienza».

(**) Relazione presentata al VI Convegno Nazionale di «Storia e Fondamenti della Chimica» (Cagliari, 4-7 ottobre 1995).

Introduzione

Come è noto il nome dello scienziato ceco Jaroslav Heyrovský (Fig. 1) fu indissolubilmente legato per tutta la vita alla scoperta della polarografia.¹ Il motto, attribuito a Newton, «A man must resolve either to produce nothing new or to become a slave to defend it», che Heyrovský fece suo riproducendolo tra l'altro in un cartello appeso su una parete dell'istituto da lui diretto, sicuramente può essere emblematico delle caratteristiche di ricerca dello scienziato ceco.² Veramente Heyrovský accettò di farsi «schiavo» della polarografia, dedicando l'intera sua vita scientifica al suo sviluppo in ogni possibile campo di applicazione e alla utilizzazione di tutti gli strumenti più idonei a divulgare tale metodologia e a favorirne il successo. I dati relativi agli articoli di polarografia pubblicati in alcune nazioni negli anni tra il 1922 e il 1929 (vedi Tabella 1) testimoniano una diffusione della tecnica sostanzialmente compiutasi alle soglie della seconda guerra mondiale, prologo questo del suo indubitabile successo negli anni '40-'60, che culminerà con l'attribuzione del Nobel allo stesso Heyrovský nel 1959. Ovviamente in questo successo pesarono anche le oggettive qualità del metodo, la sua sensibilità, soprattutto contestualizzata all'epoca in oggetto. Il

¹ Per i non chimici possiamo definire la polarografia come una sorta di elettrolisi effettuata utilizzando un catodo a goccia di mercurio. Variando la differenza di potenziale applicata e misurando la corrispondente intensità di corrente che passa nel circuito si ottiene un caratteristico andamento a gradini. Operando in opportune condizioni, si può legare l'altezza del gradino alla concentrazione della specie che si riduce al catodo. D'altro canto il valore del potenziale a cui la riduzione comincia può essere correlato con la natura della specie che si riduce. La polarografia può quindi essere utilizzata per determinazioni analitiche sia qualitative che quantitative. Inoltre essa può avere applicazioni in campo chimico-fisico, per la misura di potenziali di riduzione, di costanti di equilibrio sia in campo organico che inorganico, ecc. Fatta questa breve premessa, probabilmente necessaria data la attuale piuttosto limitata diffusione di tale metodologia, è comunque opportuno precisare che nel presente contributo non saranno trattati aspetti tecnici relativi alla polarografia, ma si soffermerà l'attenzione sul suo processo di diffusione a partire dalla sua scoperta nel 1922.

² Questa passione di Heyrovský per le frasi celebri, che dovevano fungere da guida della ricerca sua e dei suoi allievi, è ricordata ripetutamente nelle numerose biografie scritte in varie occasioni prima e dopo la sua morte. Tra esse ricordiamo: P. ZUMAN, *With the Drop of Mercury to the Nobel Prize*, in *Electrochemistry Past and Present* (J. Stock, M.V. Orna eds.), ACS Symposium Series 390, Washington, American Chemical Society, 1989, pp. 339-369; R. BRDIČKA, *To the Sixtieth Birthday of Professor J. Heyrovský*, «Collection Czechoslov. Chem. Commun.», 1950, 15, 691-698; J. KORYTA, *Discovery of Polarography*, «J. Chem. Ed.», 1972, 49, 183-185; M. TEICH, *J. Heyrovský*, in *Dictionary of Scientific Biography* (C.C. Gillispie ed.), Scribner's Sons, New York, 1972, V. 6, pp. 370-376. C'è da dire che in genere tutti questi contributi, scritti da allievi dello stesso Heyrovský, pur utili per il buon numero di notizie biografiche che contengono, sono da considerare quanto meno problematici dal punto di vista di una attendibile informazione storica, tesi più che altro a glorificare e a mitizzare la figura del caposcuola e a creare una sorta di storia «istituzionalizzata» della tradizione disciplinare polarografica.



Fig. 1 - Jaroslav Heyrovský (1890-1967) (Foto tratta da: I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Pub., New York, 1941, citato in nota 23).

nostro scopo in questa sede è però quello di sottolineare l'importanza assunta per la diffusione della polarografia dall'azione di propaganda svolta in varie forme dal suo scopritore in quello che è stato definito un consapevole e mirato «program of consciousness raising», intrapreso fin dal 1922.³ I passi principali attraverso i quali tale programma venne attuato furono i seguenti:

³ La definizione è del prof. P.J. Elving, ed è riportata in *A History of Analytical Chemistry* (H.A. Laitinen, G.W. Ewing eds.), York PA, A.C.S., 1977, p. 255.

TABELLA 1 - *Distribuzione degli articoli di polarografia per provenienza geografica negli anni tra il 1922 e il 1939* (Elaborazione a partire dai dati bibliografici riportati in: G. SEMERANO, *Bibliografia Polarografica*, Supplemento a «La Ricerca Scientifica», 1949, n° 19).

	1922	1923	1924	1925	1926	1927	1928	1929	1930
Cecoslovacchia	1	1	4	15	6	7	17	15	22
Francia	0	0	0	0	0	0	2	2	0
Germania	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Giappone	0	0	1	1	1	8	9	6	7
Gran Bretagna	0	0	0	0	0	1	1	0	3
Italia	0	0	0	0	0	0	0	0	0
U.R.S.S.	0	0	0	0	0	0	0	0	1
U.S.A.	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Altri	0	0	0	0	0	0	0	0	5
Totale	1	1	5	16	7	16	30	23	38

	1931	1932	1933	1934	1935	1936	1937	1938	1939
Cecoslovacchia	16	21	19	24	21	21	29	22	24
Francia	0	0	0	2	0	0	1	4	4
Germania	0	1	0	1	5	14	18	38	30
Giappone	10	7	5	8	5	4	6	12	7
Gran Bretagna	0	0	0	0	0	1	5	3	3
Italia	1	7	8	6	5	6	6	10	13
U.R.S.S.	1	0	0	1	4	5	20	20	21
U.S.A.	0	0	0	1	2	2	4	12	30
Altri	4	1	1	6	3	4	8	13	18
Totale	32	37	33	49	45	57	97	134	150

1) Immediata pubblicazione di articoli riguardanti la polarografia su riviste scientifiche di ampia diffusione quali il *Philosophical Magazine*, i *Comptes Rendues de l'Académie des Sciences*, *Nature* etc.;

2) Creazione in pochi mesi di una vera e propria scuola di ricerca polarografica;

3) Realizzazione e commercializzazione di un apparecchio automatico (il polarografo);

4) Ampia disponibilità ad accogliere presso l'Istituto di Chimica Fisica dell'Università di Praga giovani ricercatori provenienti da numerosi paesi stranieri;

5) Fondazione di una rivista di chimica ceca con articoli scritti in inglese e francese (Il «Collection of Czechoslovak Chemical Communications»);

6) L'effettuazione da parte di Heyrovský di un notevole numero di viaggi e seminari all'estero per diffondere la polarografia;

7) La pubblicazione di libri e monografie sul nuovo metodo.

Nel paragrafo successivo esamineremo con maggior dettaglio le varie fasi di questo programma, documentandole con materiale edito e inedito, proveniente quest'ultimo dall'Archivio dell'Accademia delle Scienze della repubblica ceca, in cui è conservata tutta la documentazione relativa ad Heyrovský.⁴

I passi del programma

Ovviamente uno dei primi passi compiuti da Heyrovský, dopo la sua scoperta del 1922, fu quello di pubblicizzare i suoi risultati pubblicandoli in riviste scientifiche internazionali di elevata diffusione e prestigio.⁵ A questo proposito furono importanti i contatti da lui stabiliti in precedenza, in Inghilterra e in Francia, grazie anche allo aiuto prestatogli dal grande chimico ceco Boruslav Brauner, vecchio amico di Mendeleev e tra i primi sostenitori e divulgatori del sistema periodico. Se in Inghilterra fu soprattutto Donnan ad appoggiare gli articoli proposti dal giovane Heyrovský al *Philosophical Magazine* e più tardi a *Nature*,⁶ in Francia fu G. Urbain a prendere sotto la propria importante prote-

⁴ *Osobní fond Jaroslava Heyrovského*, Ústřední Archiv Československé Akademie Ved, Praha, 1989.

⁵ Il primo articolo relativo alla propria scoperta fu scritto da Heyrovský in ceco: J. HEYROVSKÝ, *Elektrolýza se rtuťovou kapkovou katódou* (Elettrolisi con il catodo a gocce di mercurio), «Chemické Listy», 1922, 16, 256-304.

⁶ Heyrovský si era formato in Chimica Fisica a Londra negli anni tra il 1910 e il 1914, prima con W. Ramsay, e poi con F.G. Donnan, con cui compì ricerche di carattere elettrochimico, in particolare sulla misurazione del potenziale standard dell'elettrodo di alluminio. Il suo stretto legame con Donnan durò per molti anni, come documentato dalla corrispondenza che i due si scambiarono fino alla morte dello scienziato inglese, corrispondenza conservata nel fondo Heyrovský (cartone 8, inv. item 489). In alcune lettere di Donnan ad Heyrovský del 1924 e 1925, è appunto documentata l'opera di sostegno che lo stesso Donnan andava compiendo per facilitare la pubblicazione dei primi articoli polarografici di Heyrovský su riviste inglesi.

zione «il figlio intellettuale di Brauner».⁷

Dopo la pubblicazione di questi primi articoli, l'attività di Heyrovský, volta a sviluppare la nuova metodologia, fu diretta alla creazione di quella che diverrà in pochi anni la scuola polarografica di Praga. L'importanza che Heyrovský attribuì sin da subito alla propria scoperta lo portò infatti, a partire dall'autunno del 1922, a circondarsi di un non trascurabile numero di laureandi e giovani laureati che cominciarono a lavorare in polarografia sotto la sua direzione, costituendo immediatamente un gruppo di ricerca estremamente attivo, centrato sulla nuova metodologia, che veniva applicata con sistematicità ad un certo numero di cationi diversi. Risultarono inoltre presenti sin da questa prima fase accenni a possibili applicazioni in Chimica Organica, e tentativi di approfondimento degli aspetti teorici.

L'occasione del debutto ufficiale della scuola di Praga fu fornito nel 1925 dal 70° compleanno di Brauner, celebrato con un volume del «Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas» interamente dedicato ad articoli scritti in suo onore. Heyrovský ed i suoi allievi vi pubblicarono 11 articoli, per complessive 119 pagine,⁸ che illustravano tutti i risultati ottenuti con la polarografia. Tra questi articoli, per l'importanza che avrà ai fini della diffusione della metodologia, spicca il secondo, scritto da Heyrovský insieme con il giovane chimico giapponese Masuro Shikata. In tale articolo veniva descritto un apparecchio automatico, battezzato appunto polarografo, da cui verrà il nome da allora in poi assegnato alla tecnica, apparecchio che consentiva di registrare una curva polaro-

⁷ Vedi lettera di Urbain ad Heyrovský del 1 luglio 1924 (fondo Heyrovský, cartone 26, inv. item 2227). In essa il chimico francese esorta Heyrovský, pur senza trascurare gli articoli in inglese, a pubblicare nei Comptes Rendues riassunti delle proprie ricerche, cosa che Heyrovský si affrettò a fare pochi mesi dopo.

⁸ Gli articoli pubblicati furono i seguenti: J. HEYROVSKÝ, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part I. *General Introduction*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 488-495; J. HEYROVSKÝ, M. SHIKATA, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part II. *The Polarograph*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 496-498; J. HEYROVSKÝ, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part III. *A Theory of Over-potential*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 499-502; P. HERASYMENKO, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part IV. *Changes in Overvoltage with the Concentration of Hydriions*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 503-513; V. BAYERLE, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part V. *Deposition of Arsenic, Antimony and Bismuth*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 514-519; J. BREZINA, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part VI. *The Electro-Deposition of Manganese and the Complexity of Manganous Ions in Ammoniacal Solutions*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 520-527; N.V. EMELIANOVA, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part VII. *Nickel and Cobalt*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 528-548; E.B. SANIGAR, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part VIII. *The Electrolysis of Some Complex Cyanides*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 549-579; J. SMRZ, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part IX. *Tin*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 580-590; W. PODROUZEK, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part X. *Some Organic Bases*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 591-599; B.A. GOSMAN, *Researches with the Dropping Mercury Cathode*. Part XI. *Influence of Anions*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 600-607.

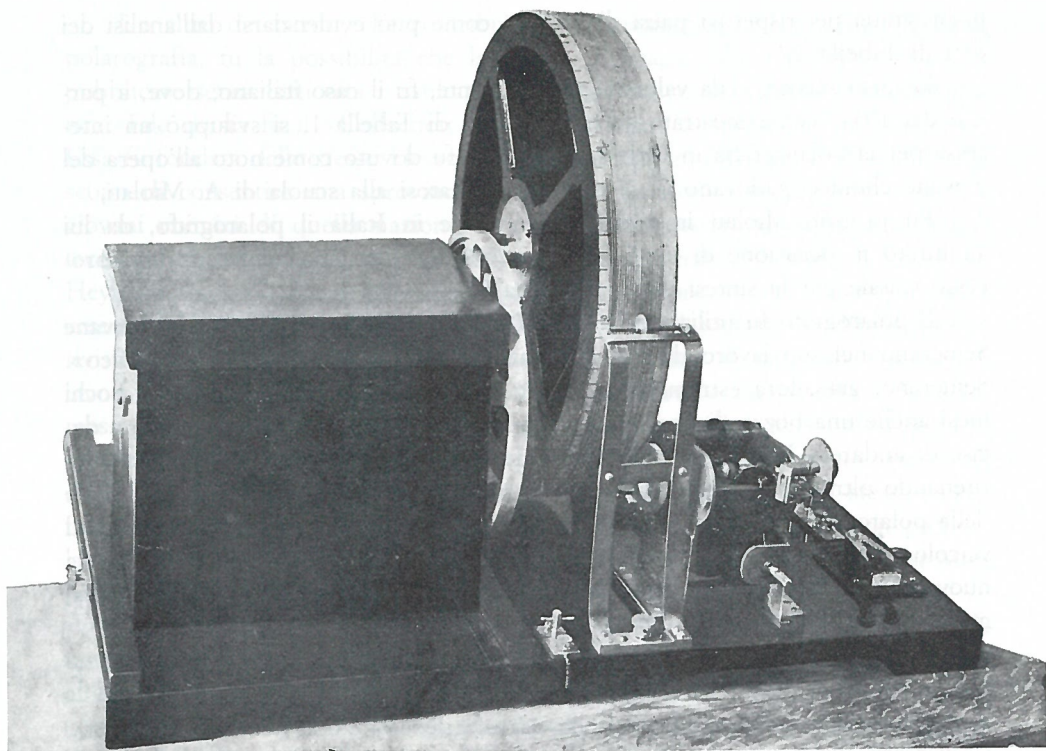


Fig. 2 - Il primo polarografo (Foto tratta da: J. HEYROVSKÝ, M. SHIKATA, *Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part II. The Polarograph*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 496-498, citato in nota 8).

grafica in pochi minuti (Fig. 2). Interessante notare come la macchina fosse costruita dal meccanico dell'istituto diretto da Heyrovský e potesse essere direttamente acquistata presso l'Università per 10 sterline, come veniva ricordato in una nota dell'articolo. Questa situazione si mantenne per anni, nel senso che fu lo stesso Heyrovský a tenere sotto il suo controllo la diffusione e la commercializzazione del polarografo. Solo più tardi egli consentirà la fabbricazione dell'apparecchio ad altre ditte, tra cui la Leybold di Colonia e, ormai all'inizio del conflitto mondiale, la statunitense Sargent.

Shikata fu il primo dei giovani stranieri ospitati nel laboratorio di Heyrovský, destinati poi a costituire nel proprio paese di origine il nucleo di sviluppo della polarografia. Altri esempi di questo pure importante passo del programma di diffusione della metodologia furono i soggiorni a Praga in quegli anni del polacco W. Kemula e della russa E. Varasova. C'è da dire che tali contributi non si tradussero per altro immediatamente nella nascita di una scuola nazionale di

polarografia nei rispettivi paesi di origine, come può evidenziarsi dall'analisi dei dati di Tabella 1.⁹

Diverso invece, e da valutare positivamente, fu il caso italiano, dove, a partire dal 1931, come mostrato ancora dai dati di Tabella 1, si sviluppò un interesse per la polarografia in varie sedi. Questo fu dovuto come noto all'opera del giovane chimico padovano G. Semerano, formatosi alla scuola di A. Miolati.

Fu proprio Miolati in realtà a far venire in Italia il polarografo, da lui ammirato in occasione di un suo viaggio a Praga per una conferenza sul processo Casale per la sintesi dell'ammoniaca.¹⁰

Il polarografo fu utilizzato a Padova per la prima volta proprio dal giovane Semerano nel suo lavoro di tesi, intitolato appunto «Il metodo polarografico». Semerano, già allora estremamente attivo e pieno di iniziativa, scrisse in pochi mesi anche una bozza di una monografia in italiano sul nuovo apparecchio e decise di andare a Praga a perfezionarsi. Heyrovský lo accolse con estremo favore ritenendo oltre tutto il libro di Semerano un importante strumento di diffusione della polarografia. Così fu infatti e, soprattutto grazie all'opera di Semerano e al veicolo costituito da tale monografia,¹¹ l'Italia vide il sorgere di interessi per la nuova metodologia sia in campo accademico che industriale non solo a Padova, ma anche a Pisa, Milano e Roma.¹²

⁹ Ricordiamo qui alcuni di questi primi lavori di Kemula e della Varasova: W. KEMULA, *Polarographic Studies with the Dropping Mercury Kathode*. Part XI. *Overpotential of Mercury Deposited from Mercuric Salt Solutions*, «Collection Czechoslov. Chem. Communs.», 1930, 2, 347-362; W. KEMULA, *Ueber Heyrovský's elektroanalytische «polarographische» Methode und ihre Anwendung in der theoretischen und praktischen Chemie*, «Zeit. Elektrochem.», 1931, 37, 779-795; J. HEYROVSKÝ, J. RASCH, B. RAYMAN, E. VARASOVA, *L'adsorbimento dell'ossigeno al catodo a goccia di mercurio in diverse soluzioni acquose*, (Relazione al VI Congresso in Praga degli Scienziati, Medici ed Ingegneri cecoslovacchi, 1928, in ceco); E. VARASOVA, *Polarographic Studies with the Dropping Mercury Kathode*. Part VIII. *Maxima of Current Due to Electro-reduction of Oxygen in Solutions of Strong Electrolytes*, «Collection Czechoslov. Chem. Communs.», 1930, 2, 8-30. Entrambi gli autori comunque rivestiranno in anni successivi un ruolo importante nella comunità polarografica e nella diffusione della polarografia nei loro rispettivi paesi.

¹⁰ Presso il prof. Semerano abbiamo potuto leggere al proposito una lettera di Heyrovský a Miolati, datata 12 febbraio 1929, a testimonianza della corrispondenza che i due si scambiarono in tale occasione. In questa lettera lo scienziato ceco ringrazia Miolati per le gentili parole con cui questi, in una precedente missiva, aveva voluto lodare la nuova rivista di chimica, diretta dallo stesso Heyrovský insieme a Votocek (il «Collection of Czechoslovak Chemical Communications», su cui torneremo tra poco) e assicura lo scienziato italiano dell'assoluta qualità del polarografo da loro commercializzato, del tutto identico a quello utilizzato da lui stesso e dai suoi collaboratori per la registrazione delle curve polarografiche pubblicate nel Collection ed in altri giornali.

¹¹ L'opera in questione è: G. SEMERANO, *Il Polarografo. Sua Teoria e applicazioni*, A. Draghi, Padova, 1932.

¹² C'è da dire che, pochi mesi prima della pubblicazione della monografia di Semerano, alcuni altri ricercatori italiani pubblicarono articoli concernenti la nuova tecnica (la stima di cui

Un altro dei fattori, che contribuì alla relativamente rapida diffusione della polarografia, fu la possibilità che la scuola di Praga ebbe dal 1929 in poi di pubblicare senza difficoltà i risultati delle proprie ricerche in una rivista scientifica. Tale rivista fu il «Collection of Czechoslovak Chemical Communications». Essa fu fondata dallo stesso Heyrovský insieme al chimico organico Votocek, allo scopo di consentire una sprovincializzazione della ricerca ceca, permettendo ai giovani chimici di quella nazione di pubblicare i propri lavori in una lingua facilmente accessibile alla comunità internazionale (erano gli stessi Votocek ed Heyrovský a sobbarcarsi nel caso l'opera di traduzione rispettivamente in francese ed in inglese). In realtà, nel caso della scuola polarografica di Praga, questa rivista consentì soprattutto l'immediata pubblicazione di un gran numero di lavori, senza dover sottostare in altre riviste alle riserve e alle obiezioni di «referees» magari poco al corrente delle effettive caratteristiche della nuova tecnica. Questa notevole quantità di lavori di polarografia fu un importante veicolo di diffusione della metodologia, grazie anche al grosso sforzo che gli stessi fondatori fecero per aumentare il numero dei propri abbonati stranieri, con particolare attenzione a figure prestigiose in campo internazionale, come gli stessi Miolati e Urbain.¹³

Altri passi importanti e decisivi per la diffusione della polarografia furono da un lato la pubblicazione di libri e monografie, dall'altro l'effettuazione di viaggi all'estero per propagandare il metodo attraverso seminari e cicli di conferenze.

Per la parte libri c'è da dire che Heyrovský colse ovviamente l'importanza di manuali che consentissero in un certo senso l'autoapprendimento nei confronti di una tecnica indubbiamente piuttosto complessa sia da un punto di vista delle conoscenze teoriche che da quello delle procedure sperimentali. Abbiamo già visto sopra il favorevole impatto che ebbe su di lui l'iniziativa di una monografia in italiano da parte di Semerano. In una lettera allo stesso Semerano del 2 dicembre 1934, si parla del viaggio appena compiuto negli Stati Uniti e della

Miolati godeva portò altri chimici del nostro paese a seguirne l'esempio e ad acquistare quindi un polarografo). Ci riferiamo in particolare ai seguenti articoli: A. MAZZUCHELLI, *La elettrolisi degli ossalati di cromo*, «Mem. reale accad. Italia», 1931, 2, 1-15; L. CAMBI, G. DEVOTO, *L'azione di alcune sostanze organiche nella deposizione elettrolitica dello zinco*, «Rend. Reale Accad. Nazionale Lincei», 1932, 15, 27-29; G. DEVOTO, A. RATTI, *L'azione di alcune sostanze organiche nelle deposizioni di ioni metallici sul catodo a goccia di mercurio*, «Gazz. chim. ital.», 1932, 62, 887-893. Tuttavia fu solo grazie a Semerano che in Italia nacque un diffuso e duraturo interesse per la nuova tecnica. Ricordiamo comunque che a Pisa presso Mazzucchelli si formò G. Sartori, a cui fu legata la prima diffusione della polarografia in area romana.

¹³ Nella nota 10 abbiamo già ricordato il riferimento al «Collection» nella lettera di Heyrovský a Miolati del 12 febbraio 1929. Anche Urbain fu tra i primi abbonati alla rivista. In una lettera, datata 12 gennaio 1930, a questi indirizzata (fondo Heyrovský, cartone 26, inv. item 2287), lo scienziato ceco descrive la notevole mole di lavoro da svolgere per la redazione della parte inglese della nuova rivista e per l'ampliamento del numero dei suoi abbonati e lettori.

consapevolezza da parte di Heyrovský della necessità di monografie che aiutassero a superare le difficoltà ancora incontrate dalla tecnica da lui scoperta in ambito anglosassone, tedesco e russo. Tuttavia il progetto di pubblicazioni preannunciato da Heyrovský in tale lettera non venne in effetti attuato.¹⁴

La prima monografia in lingua ceca sulla polarografia era stata pubblicata da Heyrovský nel 1933¹⁵ e fu in seguito aggiornata più volte. Essa venne tradotta in lingua russa nel 1937. Per questa traduzione Heyrovský si avvale dell'aiuto di una sua collaboratrice di nazionalità sovietica, la già citata E.N. Varasova, presente a Praga fin dai primi anni che seguirono la scoperta. Il libro seguiva di alcuni anni il viaggio che Heyrovský aveva fatto nel 1934 in Russia e precisamente a Leningrado, dove era stato invitato in occasione del centenario della nascita di Mendeleev. Il viaggio e il libro rappresentarono un'occasione unica per informare i chimici russi sulla nuova tecnica emergente e per determinare una certa diffusione della polarografia in Russia proprio a partire dal 1937.

Un altro passo, importante ai fini della diffusione della polarografia, fu l'inclusione di un capitolo riguardante tale tecnica nel prestigioso trattato del celebre chimico analitico tedesco W. Böttger, allievo del grande W. Ostwald, trattato edito nel 1936, che consisteva in una accurata serie di monografie dedicate ai metodi fisici utilizzati nell'analisi chimica.¹⁶ La parte relativa alla polarografia fu affidata da Böttger allo stesso Heyrovský, dopo un soggiorno del chimico tedesco a Praga. Senza dubbio tale trattato per il prestigio della scuola di Elettrochimica di Lipsia, ebbe un ruolo fondamentale nel suscitare l'interesse e lo studio della nuova tecnica, innanzitutto in Germania. La concomitanza tra gli avvenimenti sopra descritti e la diffusione della polarografia in Russia e in Germania è ancora una volta mostrata dai dati di Tabella 1.

Per quanto riguarda la situazione negli Stati Uniti il primo impulso alla diffusione della polarografia venne dal viaggio di Heyrovský del 1933 ricordato sopra. Lo scienziato ceco fu invitato per 6 mesi dall'Università della California

¹⁴ Abbiamo potuto reperire la lettera in questione dallo stesso prof. Semerano. In essa si parla della possibilità di avere monografie sul metodo polarografico in inglese, tedesco e russo ad opera di Heyrovský nel giugno 1935. C'è da dire che forse tale programma (poi non rispettato) venne prospettato nella lettera anche con un altro scopo. Forse era in quel momento presente in Heyrovský la preoccupazione che fosse lo stesso Semerano, di cui ho già ricordato la vivacità e lo spirito di iniziativa, ad anticipare i tempi, facendo tradurre in inglese la propria monografia. Ovviamente Semerano, intuendo i desideri e le paure di Heyrovský, non diede in quegli anni alcun seguito a questo pur possibile progetto.

¹⁵ J. HEYROVSKÝ, *Použití Polarografické metody v praktické chemii* (Applicazioni del metodo polarografico nella chimica pratica, edito dall'Associazione cecoslovacca per la ricerca e l'esame di sostanze e dispositivi tecnicamente importanti), Praga, Istituto dell'Accademia «Masaryk» del Lavoro, 1933, n. 10.

¹⁶ J. HEYROVSKÝ, *Polarographie*, in: W. BÖTTGER, *Physikalische Methoden der Analytischen Chemie*, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, vol. II, 1936, pp. 260-322.

come «visiting professor». Nel corso di questa sua permanenza negli Stati Uniti egli visitò molte Università. Tra esse vanno ricordate soprattutto le Università del Minnesota, in cui operava da alcuni anni I.M. Kolthoff, e di Princeton, dove lavorava N.H. Furman. In realtà il viaggio di Heyrovský negli USA non si tradusse subito in un rapido sviluppo della polarografia in quel paese.¹⁷ Uno dei motivi di questa non immediata ampia diffusione fu probabilmente la mancanza di una strumentazione rapida come il polarografo di Heyrovský. Le prime strumentazioni, costruite «in casa», non permettevano la registrazione automatica dei polarogrammi. Il primo ricercatore americano che ebbe a disposizione un registratore automatico fu il prof. V.W. Meloche dell'Università del Wisconsin, che aveva acquistato un polarografo costruito a Praga. In seguito le varie Università americane interessate cominciarono ad importare polarografi direttamente dalla Cecoslovacchia fino al 1939 circa, anno in cui la Cecoslovacchia fu invasa dalla Germania, con la conseguente cessazione di scambi commerciali con il mondo libero. L'anno dopo, però, veniva alla luce il primo modello automatico americano il Sargent-Heyrovský che si rese presto disponibile sul mercato.¹⁸

Un contributo importante alla polarografia americana fu dato certamente da O.H. Müller. Costui nel 1933 si stava laureando all'Università di Stanford ed aveva assistito alla conferenza di Heyrovský nella sua Università. Müller aveva anzi subito potuto utilizzare, per la sua tesi sulla passività dei metalli, il polarografo, che Heyrovský portava con sé. Gli ottimi risultati raggiunti lo spinsero a seguire lo scienziato ceco a Praga e in effetti il primo articolo di Müller fu scritto proprio durante il soggiorno in Cecoslovacchia, sotto la guida di Heyrovský. L'articolo fu quindi pubblicato non su una rivista americana ma sul «Collection of Czechoslovak Chemical Communications».¹⁹

¹⁷ Sul viaggio di Heyrovský negli Stati Uniti del 1933, visto dal «versante statunitense», sono riportate alcune testimonianze nel libro (già citato in nota 3) *A History of Analytical Chemistry* (H.A. Laitinen, G.W. Ewing eds.), York, A.C.S., 1977, p. 235 e seguenti. Tra l'altro P.J. Elving, nel 1933 studente a Princeton, riporta in tale libro (p. 255) la sua esperienza personale di chimico analitico di area elettrochimica, che, solo 7 anni dopo il ciclo di conferenze americane di Heyrovský, cominciò a sua volta ad interessarsi di polarografia.

¹⁸ La circostanza è ricordata in G.W. EWING, *A Letter from Heyrovský*, «J. Chem. Ed.», 1968, 45, 154, che riporta una lettera di Heyrovský, datata 19 aprile 1939, ai responsabili della Sargent, piena di inevitabili riferimenti alla grave situazione politica internazionale. Ricordiamo al proposito che uno dei motivi che ci hanno indotto a terminare con il 1939 l'analisi condotta in questo contributo, risiede proprio nel completo stravolgimento causato dagli avvenimenti storici dal 1939 in poi, che avrebbe ovviamente reso privo di senso qualsiasi studio di diffusione della polarografia basato su criteri strettamente interni alla comunità scientifica.

¹⁹ O.H. MÜLLER, *Polarographic Investigations of Passivity. Part I. The Activation and Passivation Potential of Iron*, «Collection Czechoslov. Chem. Commun.», 1934, 6, 269-282. Più tardi Müller contribuì alla diffusione della polarografia in ambito statunitense con una serie di articoli sul «Journal of Chemical Education», raccolti poi nel libro: O.H. MÜLLER, *The Polarographic Method of Analysis*, Easton, Chemical Education Publ. Co., 1941.

Colui che comunque si può considerare il padre della polarografia statunitense, che indirizzò prevalentemente verso le applicazioni analitiche, fu I.M. Kolthoff.

Kolthoff era nato in Olanda, dove si era laureato ed aveva iniziato la sua ricerca scientifica nel campo della Chimica Analitica. Egli aveva vissuto proprio negli anni della sua formazione, quella rivoluzione, iniziata da W. Ostwald, che aveva trasformato il settore dell'analisi chimica in una branca scientifica, grazie alla sua «rifondazione» su basi chimico-fisiche. Il giovane Kolthoff aveva vissuto proprio la fase di cambiamento, in cui i chimici analitici europei avevano iniziato a formarsi sugli scritti di Ostwald, Nernst, Sørensen o Bjerrum. Attraverso questi lavori egli si era avvicinato ai metodi elettrochimici di analisi e questo suo interesse lo aveva portato nel 1926, a seguito di un suo primo viaggio negli Stati Uniti, alla collaborazione con Furman nel libro intitolato «Potentiometric Titrations», che segnò la definitiva affermazione di questo metodo di determinazione analitica.²⁰ Già in questa prima fase della sua carriera scientifica Kolthoff aveva acquisito la convinzione che una profonda conoscenza delle basi chimiche, fisiche e chimico-fisiche della Chimica Analitica non solo avrebbe aumentato il prestigio di tale disciplina, ma avrebbe anche portato ad uno sviluppo di nuove metodologie.

Allorché si trasferì definitivamente negli Stati Uniti nel 1927, per divenire capo della Divisione di Chimica Analitica dell'Università del Minnesota, Kolthoff applicò queste sue idee innovative, innanzitutto scegliendo i suoi primi laureandi tra studenti che provenivano da un indirizzo chimico-fisico. Egli aveva già conosciuto Heyrovský in un suo precedente soggiorno a Praga e aveva stretto con lui un'amicizia destinata a durare nel tempo. Tuttavia fu la visita dello scienziato ceco in America l'occasione che stimolò Kolthoff a guardare alla polarografia come un soggetto interessante ai fini analitici (tra l'altro essa costituì il tema della tesi di Ph.D. di un suo allievo, J. Lingane).

Un momento fondamentale che testimoniò il raggiungimento di una certa diffusione della polarografia negli Stati Uniti fu il meeting dell'American Chemical Society dell'aprile 1938 tenuto a Dallas.²¹ Dopo il meeting nel 1939 ven-

²⁰ I.M. KOLTHOFF, N.H. FURMAN, *Potentiometric Titrations*, New York, Wiley and Sons, 1926. Sulle origini delle titolazioni potenziometriche e sui loro sviluppi nei primi trenta anni del nostro secolo si veda: F. CALASCIBETTA, *Le titolazioni potenziometriche (1893-1926): dai primi studi chimico-fisici alla loro utilizzazione nell'analisi chimica*, «Chim. & Ind.», 1994, 308-311.

²¹ Su questo meeting e sui rapporti tra Kolthoff ed Heyrovský in quegli anni ci è stato possibile consultare due lettere del primo al secondo del 26 marzo e del 22 aprile del 1938, rispettivamente immediatamente precedente e successiva al meeting (fondo Heyrovský, cartone 14, inv. item 1192). In esse si parla di problemi teorici connessi con la nuova metodologia e di alcuni personaggi importanti in quegli anni nella polarografia statunitense come D. Mac Gillavry e il già citato O.H. Müller. Dalla lettura di tali lettere, come da tutta la fitta corrispondenza tra Kolthoff ed Heyrovský, che si protrasse sino alla morte dello scienziato

nero pubblicati sul Chemical Review un esteso articolo di quasi 100 pagine di Kolthoff e Lingane²² insieme ad altri articoli dello stesso Heyrovský e di Müller. Inoltre, sulla base di questo articolo, i due ricercatori statunitensi realizzarono due anni più tardi, e cioè nel 1941, un ben documentato volume, intitolato «Polarography».²³ Tale manuale ebbe un enorme successo negli Stati Uniti e in tutti i paesi, di lingua inglese e non, e rappresentò per molti anni un sicuro punto di riferimento, «la Bibbia», come venne definita, per tutti quei ricercatori interessati alla polarografia e alle sue applicazioni.

«*Work, Finish, Publish*»: il caso dell'elemento N° 75

Abbiamo parlato nelle pagine precedenti dei passi concreti con cui si sviluppò il programma di diffusione della polarografia intrapreso con sistematicità da Heyrovský negli anni successivi alla sua scoperta del 1922. Non va però a nostro parere tralasciata una causa fondamentale del successo che arrivò alla polarografia sin dagli anni precedenti la seconda guerra mondiale, anticipazione della sua ampia diffusione negli anni '40-'60, sino all'attribuzione del Nobel ad Heyrovský: la determinazione instancabile con cui Heyrovský sacrificò se stesso e tutta la sua attività scientifica verso il conseguimento dell'obiettivo fissato.²⁴ Il

cèco, risultano evidenti la sincera stima che legava i due e le profonde convinzioni di Kolthoff contro ogni tipo di totalitarismo. A proposito di Kolthoff ricordiamo come esso più tardi si prodigò con successo in favore di Heyrovský, in occasione dell'attribuzione del Nobel allo scienziato cèco.

²² I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE, *The Fundamental Principles and Applications of Electrolysis with the Dropping Mercury Electrode and Heyrovský's Polarographic Method of Chemical Analysis*, «Chem. Rev.», 1939, 24, 1-94.

²³ I.M. KOLTHOFF, J.J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Pub., New York 1941

²⁴ Riportiamo qui tre diverse testimonianze dello stile di ricerca alla scuola di Praga in quegli anni. Le prime due fanno parte di due articoli per così dire celebrativi dello scienziato cèco e della sua scuola. La terza, rilasciatami dal prof. Semerano l'anno passato, è per così dire, meno vincolata, per il temperamento del personaggio e per la ormai diversa condizione.

P. ZUMAN, *With the Drop of Mercury to the Nobel Prize*, in J.T. Stock, M.V. Orna, *Electrochemistry, Past and Present*, ACS Symposium Series, 1989 (citato in nota 2), p. 364: «Prof. Heyrovský always worked very intensely. His working day in the laboratory always was from 8 a.m. to 7 p.m., followed in his younger years by working at home during the evening. He also spent weekends in the laboratories and he insisted that weekends were the only time when he could be certain not to be disturbed during work. Not only did he work hard, but he expected his co-workers to follow suit. At the University, discussion of research projects was sometimes arranged on Saturday afternoon».

O. MÜLLER, *The development of Polarography and Polarographic Instruments*, «J. Chem. Ed.», 1964, 41, 320-328: «In Prague I enjoyed the company of a most active and pleasant group of young scientists, some working for the doctorate, others doing postdoctoral research. At 5 p.m. we met every day informally, while Dr. Heyrovský served tea, discussing any new

lavoro duro, a cui Heyrovský costringeva se stesso e gli altri, gli slogan sulle pareti che servivano quasi ad esemplificare un modello di comportamento, finivano per creare nel gruppo un atteggiamento rivolto alla ricerca del rapido raggiungimento di risultati pubblicabili. Questa fu in quegli anni una delle caratteristiche determinanti assunte dalla scuola di Praga. La testimonianza di Semerano (riportata nella nota 23), oltre al riuscito paragone con gli scopritori di un importante giacimento minerario, con un suo accenno ci dà l'occasione di ricordare il caso della presunta scoperta del dvi-manganese (l'elemento numero 75) all'interno dei minerali del manganese, come emblematico di tale atteggiamento. Non vorrei ricordare la polarografia solo per quello che fu un occasionale passo falso; ma sicuramente, dal punto di vista della ricostruzione storica, questa vicenda riveste una certa importanza ai fini della esemplificazione della fin troppo accentuata applicazione del motto «Work, Finish, Publish».

In breve riassumo la vicenda. A partire dal lavoro di Moseley,²⁵ la ricerca degli elementi chimici ancora da isolare fu, come noto, guidata dal fatto che, dalla posizione prevista nel sistema periodico, si poteva risalire alla configurazione elettronica dell'elemento considerato e quindi alle sue proprietà chimico-fisiche, facendosi quindi una idea abbastanza attendibile su quali minerali potessero essere i più adatti a contenere l'elemento in questione. Inoltre, la possibilità di identificare l'esistenza dell'elemento dal suo spettro di emissione di raggi X forniva un metodo che prometteva di essere applicabile anche per piccolissime quantità di sostanza. Furono proprio le considerazioni sopra riportate a guidare

problems that had come up during our work ... There were a number of slogans, in fairly large letters, posted in every laboratory. They were: "Work, finish, publish" by Michael Faraday; "A problem solved is dead" by Frederick Soddy; "Progress is made by trial and failure" by Sir William Ramsay; and "A man must either resolve to put out nothing new or to become a slave to defend it" by Isaac Newton».

G. SEMERANO (intervista effettuata nell'aprile '94 e riportata nella tesi di A. Latini): «La scuola di Praga mi apparve come una comunità scientifica in grande attività. Se mi è concesso il paragone, sembrava un gruppo di cercatori che avessero scoperto un importante giacimento. Lavoravano con alacrità, anche perché Heyrovský era un capo molto esigente con i suoi collaboratori. La mattina li aspettava di buon ora davanti al portone dell'Istituto, con l'orologio in mano, rimproverando i ritardatari. La ricerca di Heyrovský e dei suoi collaboratori fu sicuramente in quegli anni fortemente indirizzata a trovare qualcosa di importante da pubblicare in fretta come contributo alla diffusione della polarografia. Talvolta questa tendenza portò gli scienziati della scuola di Praga a conclusioni rivelatesi poi errate. Questo fu il caso ad esempio della presunta scoperta dell'elemento dvi-manganese nei sali di manganese, poi smentita nel 1935 con la nota su "Nature" ... I campi di applicazione erano assai vari ma generalmente, in quegli anni, di tipo analitico. Questo genere di applicazioni ebbe maggiore sviluppo a partire dalla sistemazione teorica operata soprattutto grazie al contributo di Heyrovský stesso e di Ilkovič, intorno alla metà degli anni '30, sistemazione che portò a più precise determinazioni qualitative e quantitative».

²⁵ H.G.J. MOSELEY, *The High Frequency Spectra of the Elements*, «Phil. Mag.», S. 6, 1914, 27, 703-713

un gruppo di ricercatori tedeschi, Noddack, Tacke e Berg, nella loro scoperta dell'elemento di numero atomico 75, da loro chiamato Renio. Essi intrapresero la loro sistematica ricerca partendo da un tipo di minerale, la columbite, che, contenendo tra l'altro gli elementi di numero atomico dal 72 al 74, poteva con qualche possibilità presentare anche tracce dell'elemento N° 75. Alcune considerazioni circa l'abbondanza in natura degli elementi a numero atomico pari o dispari consentì inoltre al gruppo di prevedere la possibile percentuale dell'elemento cercato nel minerale in esame. Infine, la posizione dell'elemento nel sistema periodico, nel gruppo del manganese, consentiva di conoscere in anticipo (secondo una metodologia alla base già del sistema di Mendeleev) le proprietà chimiche e fisiche dell'elemento e dei suoi composti, il che poteva guidare i processi di isolamento e purificazione. La identificazione finale, dopo una lunga serie di tentativi protrattasi per qualche anno, fu effettuata, utilizzando appunto le tabelle e il grafico di Moseley, mediante la misura della lunghezza d'onda delle linee della serie L dello spettro di emissione di raggi X.²⁶

Qualche mese dopo la prima pubblicazione della scoperta di Noddack e degli altri, in maniera del tutto indipendente tra loro, due diversi gruppi di ricerca affermarono di aver trovato piccole quantità dell'elemento N° 75 in campioni commerciali di composti del manganese. Uno di questi due gruppi era inglese, costituito da F.H. Loring e J.G.F. Druce, e aveva effettuato la presunta identificazione utilizzando esclusivamente l'analisi ai raggi X.²⁷ Del secondo gruppo faceva invece parte lo stesso Heyrovský, insieme a V. Dolejšek, ed aveva utilizzato per l'identificazione proprio il metodo polarografico. Il loro annuncio di tale scoperta venne effettuato attraverso la prestigiosa rivista inglese «Nature».²⁸

Nell'articolo Heyrovský faceva innanzi tutto riferimento a quanto già pubblicato in uno degli scritti comparsi sulla rivista «Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas» qualche mese prima.²⁹ In esso la curva polarografica mostrava due «gobbe» (humps) prima della deposizione vera e propria del manganese.

In particolare sulla seconda (ad un potenziale di -0.98 V) si era soffermata l'attenzione di Heyrovský che, dopo aver escluso la possibilità che essa fosse

²⁶ I risultati definitivi di Noddack, Tacke (in seguito sposatasi con lo stesso Noddack) e Berg furono poi pubblicati in: W. NODDACK, I. NODDACK, *Die Sauerstoffverbindungen des Rheniums*, «Zeit. Anorg. Chem.», 1929, 181, 1-37; O. BERG, *Über den rontgenspektroskopischen Nachweis der Ekamangane*, «Zeit. Angew. Chem.», 40, 250-254.

²⁷ J.G.F. DRUCE, *Examination of Crude Manganese Compounds and the Isolation of the Element of Atomic Number 75*, «Chem. News», 1925, 131, 273-277; F.H. LORING, J.G.F. DRUCE, *Examination of Crude Dwimanganese*, «Chem. News», 1925, 131, 337-338.

²⁸ V. DOLEJŠEK, J. HEYROVSKÝ, *The Occurrence of Dvi-Manganese (At. No. 75) in Manganese Salts*, «Nature», 1925, 116, 782-783.

²⁹ J. BREZINA, *Researches with the Dropping Mercury Cathode. Part VI. The Electro-Deposition of Manganese and the Complexity of Manganous Ions in Ammoniacal Solutions*, «Rec. Trav. Chim.», 1925, 44, 520-527 (già citato in nota 8).

dovuta ad altri elementi, aveva immaginato che essa potesse essere causata da una presenza (dell'ordine di 10^{-4} equivalenti per litro) di un elemento incognito. Il successivo arricchimento del campione esaminato aveva portato a una piccola quantità di materiale che, sottoposto all'analisi ai raggi X, dava righe compatibili con la presenza dell'elemento con $N = 75$.

Per tale elemento, stante la presenza sino ad allora insospettata nei composti commerciali del manganese, testimonianza di una profonda analogia chimica, Heyrovský proponeva di mantenere il nome mendeleeviano di dvi-manganese, piuttosto che quello «proposto dagli autori Tedeschi».³⁰

La concordanza dei risultati ottenuti spinse in seguito i due gruppi, inglese e ceco, a collaborare direttamente: un campione di quelli utilizzati da Druce fu portato a Praga e sottoposto a polarografia. La conferma anche in tale caso della «gobba» a 0.98 V fu considerata una prova della effettiva presenza dell'elemento a numero atomico 75 (per il quale si proponeva il simbolo D) nei sali di manganese.³¹

C'è da dire che al di là del prestigio che poteva risultare dalla scoperta di un elemento chimico, ciò che premeva ad Heyrovský era di mettere in risalto le notevoli potenzialità del suo metodo, ancora poco conosciuto alla comunità scientifica. Soprattutto sembrava notevole sottolineare la sensibilità della polarografia, che era riuscita ad evidenziare la presenza di un elemento nuovo in prodotti sino ad allora ritenuti puri.

Il metodo non era effettivamente all'epoca molto conosciuto. Questo può essere dimostrato dalla lettura di una nota, comparsa sempre su *Nature*, nel dicembre 1925.³² In tale nota l'autore, A.N. Campbell, dell'Università di Aberdeen, confondeva innanzi tutto tra valori di potenziale riferiti all'elettrodo ad idrogeno e all'elettrodo a calomelano, non teneva conto che il catodo non era

³⁰ Come noto, Mendeleev aveva indicato gli elementi ancora incogniti con il nome dell'elemento a cui dovevano essere chimicamente più affini preceduto dal suffisso (derivante dal sanscrito) eka- (per i primi vicini) o dvi- (per i secondi). In questa proposta di nome di Heyrovský ci sembra di poter leggere innanzitutto un omaggio a Mendeleev, a cui oltre tutto era stato legato da sincera e profonda amicizia B. Brauner, il chimico ceco al quale era stata dedicata tutta la serie di lavori di polarografia pubblicati sul «*Rec. Trav. Chim. Pays Bas*». Inoltre crediamo che la proposta di Noddack di attribuire all'elemento N° 75 un nome così «tedesco» dovesse risultare troppo venata di nazionalismo soprattutto in un paese, la Cecoslovacchia, afflitta fin da allora dal problema della convivenza tra comunità ceca e minoranza tedesca. Heyrovský fu, nel corso della sua vita, abbastanza restio ad impegnarsi direttamente in problemi politici; tuttavia, in un'epoca profondamente segnata da avvenimenti esterni di grande portata, anche la sua figura non poté fare a meno, anche suo malgrado, di subire le vicissitudini della storia politica generale.

³¹ V. DOLEJŠEK, G. DRUCE, J. HEYROVSKÝ, *The Occurrence of Dwi-Manganese in Manganese Salts*, «*Nature*», 1926, 117, 159.

³² A.N. CAMPBELL, *The Occurrence of Dwi-Manganese (At. No. 75) in Manganese Salts*, «*Nature*», 1925, 116, 866.

di platino ma a goccia di mercurio; quindi immaginava che «la gobba» trovata da Heyrovský fosse semplicemente da addebitare alla scarica dell'idrogeno al pH risultante della soluzione.

Tale nota fornì l'occasione ad Heyrovský per una replica (pubblicata di seguito all'articolo di Campbell) in cui riassumeva le caratteristiche principali del suo metodo e ricordava tutta la serie di lavori, già pubblicati su di esso. Di seguito alla replica di Heyrovský, anche Druce volle aggiungere alcune ulteriori righe di risposta alle non congruenti critiche di Campbell e di apprezzamento per la nuova tecnica che non sembrava «avere ricevuto in Gran Bretagna tutta la meritata attenzione».³³

Dopo questa serie di articoli l'attenzione di Heyrovský rispetto all'elemento a numero atomico 75 parve affievolirsi. Di fatto negli anni successivi il successo di Noddack e di altri ricercatori nell'ottenere quantità più consistenti di composti del renio consentì di farsi una idea più precisa delle proprietà chimiche e fisiche di questo elemento. Ciò fece evidentemente capire ai più esperti come la pretesa di Druce e di Heyrovský di avere isolato il renio da sali di manganese non fosse affatto plausibile.

Una esplicita e conclusiva critica agli articoli dei due venne nel 1933 da un articolo di L.C. Hurd, della Divisione di Chimica Inorganica ed Analitica dell'Università del Wisconsin.³⁴ L'autore, esperto della chimica dell'elemento 75, descriveva nell'articolo tutto il lavoro sperimentale, da lui condotto insieme ad altri 6 ricercatori negli anni precedenti, volto a testare le affermazioni di Druce e di Heyrovský. Egli concludeva che, ripetendo le procedure di arricchimento e purificazione degli inglesi e dei cèchi, nemmeno arricchendo i campioni di sali di manganese commerciali con un 1% di perrenato di potassio, era riuscito ad ottenere quantità di renio identificabili. I metodi proposti da Druce e da Heyrovský apparivano cioè adatti ad isolare composti del renio, ammesso che questo fosse effettivamente presente, «solo con una del tutto straordinaria sequenza di precipitazioni incomplete, riduzioni quantitative o assorbimenti inimmaginabili».

L'articolo ebbe nel 1935 una risposta da parte di Heyrovský, in cui lo scienziato ceco ammetteva l'errore commesso.³⁵ La curva polarografica del perrenato

³³ A questo periodo risalgono due lettere di Shikata e Druce. Il primo (fondo Heyrovský, cartone 23, inv. item 1979, lettera del 12 marzo 1926), non è interessato direttamente nella ricerca. Tuttavia partecipa emotivamente alla vicenda in cui sono coinvolti i suoi amici, per i quali è prodigo di consigli. Druce (cartone 8, inv. item 506, lettera del 22 marzo 1926) al momento a Londra, è impegnato, come afferma, in una febbrile attività per cercare di superare le evidenti diffidenze con cui la loro presunta scoperta è guardata anche in ambito inglese. In entrambe le lettere è avvertibile una palpabile insofferenza per i «rivali» tedeschi e per il nome da essi dato al nuovo elemento.

³⁴ L.C. HURD, *The Discovery of Rhenium*, «J. Chem. Ed.», 1933, 10, 605-608.

³⁵ J. HEYROVSKÝ, *A Sensitive Polarograph Test for the Absence of Rhenium in Manganous Salt*, «Nature», 1935, 135, 870-871.

di potassio era effettivamente confrontabile con quella che si otteneva coi sali di manganese commerciali. Tuttavia se si aggiungeva acido solfidrico, la soluzione di perrenato mostrava un anormale spostamento del gradino, che non si aveva invece coi sali di manganese. Quindi si doveva concludere che nei sali commerciali di manganese non era presente il renio e che la «gobba» precedentemente vista nella curva polarografica, come pure le righe nello spettro di emissione ai raggi X, erano evidentemente state causate «da effetti coincidenti dovuti ad altri elementi».³⁶

La abbastanza tranquilla ammissione dell'errore da parte di Heyrovský fu probabilmente legata alla diversa situazione in cui si trovava la polarografia, ormai sufficientemente diffusa e consolidata e quindi forse non più bisognosa per affermarsi di un avvenimento eclatante come la scoperta di un nuovo elemento. Anche il dibattito sull'elemento 75 era probabilmente servito in questa campagna di «promozione pubblicitaria».³⁷

Conclusioni

Nelle pagine precedenti abbiamo cercato di documentare i motivi che a nostro parere furono alla base del successo che la polarografia ebbe sin dalla propria nascita e che sfociò poi nell'inserimento della metodologia tra i «top five» dell'analisi chimica alla fine degli anni '50.³⁸ Indubbiamente, come detto all'inizio, per tale successo furono importanti anche gli effettivi pregi della polarografia, che ad esempio permetteva di effettuare analisi anche per basse con-

³⁶ Notiamo come Hurd e lo stesso Heyrovský accettassero ormai per l'elemento 75 la denominazione di renio. Del resto, essendo stato accertato che effettivamente i soli scopritori dell'elemento erano Noddack e gli altri, era d'uso che si riconoscesse a loro il diritto della scelta del nome. Del resto gli stessi tedeschi, avendo ritenuto a torto di avere individuato nella colombite anche l'elemento 43, avevano per esso proposto il nome, pure germanico, di masurio. Essendosi successivamente mostrata errata la scoperta (l'elemento 43 non ha isotopi stabili presenti in natura) in questo caso la denominazione non fu mantenuta.

³⁷ Al contrario Druce, che evidentemente aveva affidato unicamente a quel risultato le sue ambizioni di successo scientifico, non abbandonò le proprie speranze ed ancora nel 1945 (fondo Heyrovský, cartone 8, inv. item 509, lettera del 26 luglio 1945) parlava, in termini comprensibilmente venati da un risentimento anti-tedesco, della possibilità di riprendere, dopo l'interruzione dovuta alla guerra, le sue ricerche sul divi-manganese.

³⁸ Tale affermazione è stata per lungo tempo abbastanza comune. Essa è ad esempio riportata in un articolo del 1947 (F.C. STRONG, *Trends in Quantitative Analysis*, «Ind. Eng. Chem. (Anal. Chem.)», 1947, 19, 968-971), in cui si elencano appunto i 5 metodi di analisi strumentale all'epoca predominanti (colorimetria, spettrofotometria, spettrografia di emissione, titrimetria strumentale e polarografia). Tale frase viene ripetuta ancora nel 1972 nella biografia di J. Heyrovský, ad opera di M. Teich, pubblicata nel *Dictionary of Scientific Biography* (M. TEICH, J. Heyrovský, in *Dictionary of Scientific Biography* (C.C. Gillispie Ed.), Washington, 1972, Vol. 6, 370-376, già citata in nota 2).

centrazioni (confrontate con le altre metodologie di analisi al tempo utilizzate) e che tra l'altro poteva essere effettuata con uno strumento automatico, con ovvi guadagni in termini di rapidità, strumento, oltre tutto, di costo abbastanza contenuto. In conclusione però, nell'analisi di tale successo, da confrontare con la successiva decadenza del metodo a partire già dalla fine degli anni '60, crediamo non vada sottovalutata l'opera di propaganda e di diffusione perseguita per tutta la sua vita con efficace perseveranza dal suo scopritore. In questa opera poi, non fu, a nostro parere, trascurabile lo stile di ricerca, seguito soprattutto inizialmente dalla scuola di Praga, esemplificato appunto dal motto «Work, Finish, Publish», ricordato nel titolo: uno stile teso soprattutto ad imporre all'attenzione della comunità scientifica la nuova metodologia, in una intensa attività tutta centrata sul rapido raggiungimento di qualsiasi risultato che potesse contribuire allo scopo.

Il lavoro qui presentato è parte di una più ampia ricerca sulle origini, gli sviluppi e la decadenza della polarografia classica. Tale ricerca ha costituito tra l'altro il tema centrale della tesi di laurea in Chimica di uno dei due autori [A. LATINI, *La parabola della polarografia classica - Origini, successo e declino di una metodologia di ricerca (1922-1959)*].

Per il sostegno fornito a tale ricerca ringraziamo innanzi tutto di vivo cuore il prof. Semerano, per la notevole quantità di preziose informazioni e di suggerimenti da lui ricevute. Per lo stesso motivo siamo grati anche al dott. M. Heyrovský, figlio dello scopritore della polarografia ed egli stesso ricercatore in campo elettrochimico presso l'Accademia delle Scienze della repubblica Ceca. Un ringraziamento va infine alla dott.ssa Barvíková, dell'Archivio dell'Accademia delle Scienze della repubblica Ceca, che ci ha aiutato nella ricerca di materiale utile per i nostri studi.