

**Dipartimento di Chimica “G. Ciamician”**  
**Raccolta Museale**

## IL POLAROGRAFO A GOCCIA DI MERCURIO

Nel metodo di analisi elettrochimica sviluppato da Jaroslav Heyrovský (1890-1967) negli anni 20 del secolo scorso si misura la differenza di potenziale ai 2 elettrodi di una cella elettrolitica facendo in modo che le trasformazioni provocate dalla corrente interessino solo uno di essi [1].

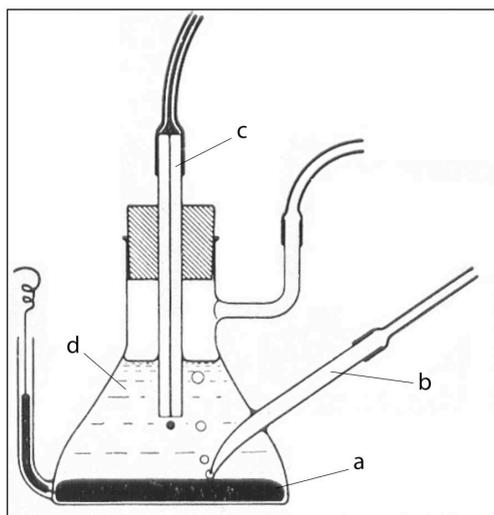


Figura 1 – Cella elettrolitica con catodo a goccia di mercurio.

a) anodo di mercurio; b) capillare per gorgogliamento gas inerte; c) catodo; d) soluzione da analizzare.  
(Adattato da ref. [2], pag. 12).

In questo metodo si utilizza una cella con catodo a goccia di mercurio: in questa cella (fig.1), contenente la soluzione da analizzare, il fondo è ricoperto da un largo strato di mercurio funzionante da anodo; durante la misura da un capillare di vetro a punta affilata si lascia gocciolare lentamente del mercurio polarizzato negativamente. Data la grande differenza di superficie dei 2 elettrodi, si trovano realizzate le condizioni del metodo di Nerst e Glaser, e per aggiunta alla soluzione di elettroliti (KCl, KBr, ecc.) aventi anioni che formano col mercurio composti insolubili, il potenziale anodico si può considerare costante anche per parecchie determinazioni. Inoltre il grande vantaggio di un catodo a goccia di mercurio è che, rinnovandosi continuamente, non risente della “storia precedente” e permette così di ottenere informazioni “pulite” sui processi di riduzione che avvengono al catodo.

Questo metodo di analisi permette di determinare qualitativamente e quantitativamente in breve tempo sostanze organiche e inorganiche, anche se presenti contemporaneamente e in concentrazioni molto piccole ( $10^{-7}$  moli/L). In queste determinazioni il grafico che si ottiene mostra la variazione d'intensità di corrente in funzione della differenza di potenziale applicata da cui si può ricavare il potenziale di riduzione della specie esaminata.

La disposizione Heyrovsky-Shikata permette la registrazione automatica delle curve corrente-voltaggio. L'apparecchio usato a tale scopo è detto **polarografo** (figura 2), cioè registratore dei potenziali ed è stato applicato all'elettrolisi col catodo a goccia di mercurio: esso permette di registrare fotograficamente le curve di polarizzazione e dà risultati esattamente riproducibili eliminando gli errori personali. La corrente, fornita da una batteria di accumulatori da 2-4 V (A-B), passa attraverso la cella elettrolitica e un galvanometro di elevata sensibilità (G), avente lo specchio illuminato da un opportuno portalucente (L); questo fornisce una sottile linea luminosa che va incidere

su di un cilindro munito di una fessura orizzontale (F), che contiene la carta fotografica e che gira insieme alla ruota potenziometrica (R). In questo modo, quando la ruota ha completato un giro (da 0 a 2-4 V), anche il cilindro fotografico ha percorso un giro completo; l'incontro della linea luminosa verticale con la fenditura orizzontale ha fornito sulla carta sensibile una serie di punti che descrivono l'intera curva corrente-voltaggio.

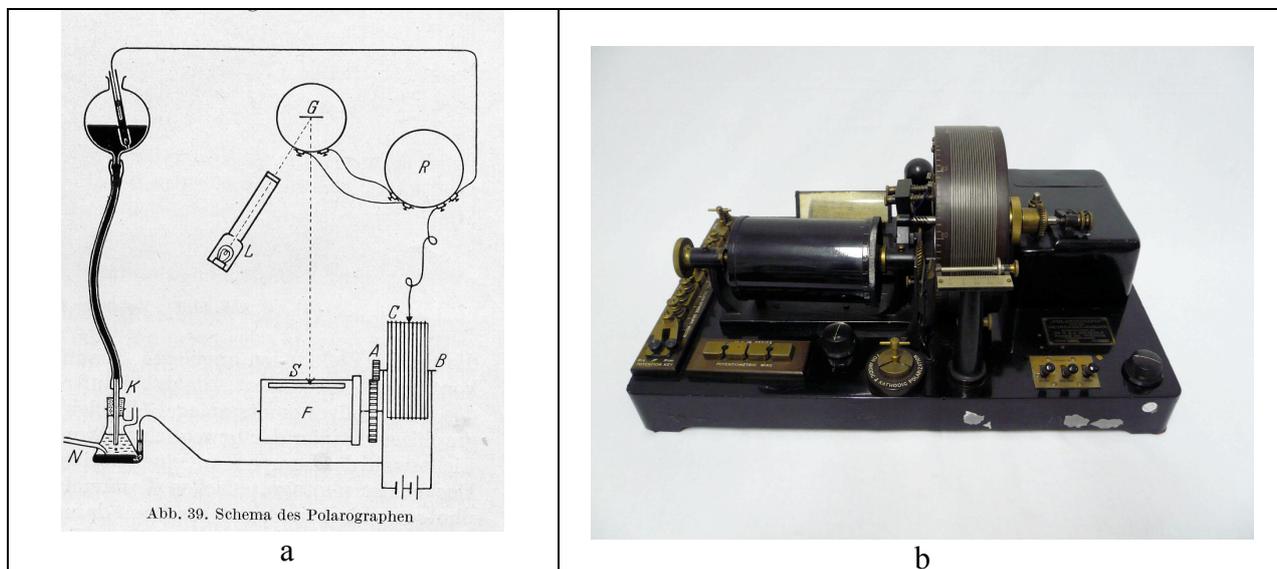


Figura 2 – a) Schema del polarografo a goccia di mercurio (da ref.[2], pag. 33);  
b) Polarografo “Heyrovsky-Shikata”, ditta Nejedly-Praga. (Inv. 201, Armadio S4)

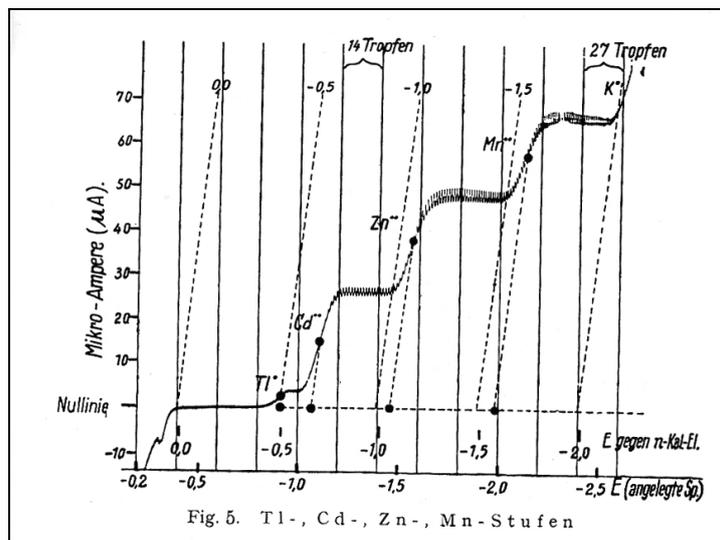


Figura 3 – Curva corrente-voltaggio per una soluzione contenente più ioni metallici (da ref.[3], pag. 15).

## Referenze

- [1] G. Semerano, *Il Polarografo, sua teoria e applicazioni*, Libreria Editrice A. Draghi (Padova), 1932.
- [2] J. Heyrovský, *Polarographisches praktikum*, Sprinter-Verlag (Berlin), 1960.
- [3] M. von Stackelberg, *Polarographische arbeitsmethoden*, Walter de Gruyter & Co. (Berlin), 1960.