

dición fotográfica internacional". El legendario clima de esas regiones demostró toda su furia sólo en escasos días, y las frecuentes lluvias y nevazones ocasionales se sucedían con períodos de cielos verdaderamente despejados.

El viaje en goleta a Puerto Edén tardó cuatro días. El personal de la estación meteorológica de la Fuerza Aérea de Chile, compuesto por un sargento y tres soldados, dio la bienvenida a los científicos, y con su pronta amistad y ayuda contribuyó grandemente al éxito del programa. El pueblo alacalufe, en un principio curioso y hasta suspicaz frente a los extraños recién llegados, pronto mostró un activo interés en colaborar en el éxito del programa. Como se ha hecho siempre en los tratos con los pueblos primitivos, los propósitos de la visita fueron explicados en términos simples y reales, y el pago para los sujetos que se prestaban a las experiencias fue fijado en forma de regalos de herramientas, ropas y cigarrillos. La colaboración de los sujetos indígenas fue de impresionante buena voluntad. Demostraron gran facilidad y complacencia para aceptar los des acostumbrados procedimientos de las experiencias. A juzgar por su habilidad para dormir sin dificultades a

la intemperie en noches de frío de acuerdo a sus propias afirmaciones, la experiencia no fue tan incómoda para ellos como lo sería para un "control" blanco.

Aún sería muy prematuro dar detalles completos de los resultados científicos, pero algunas observaciones generales vienen al caso. Se halló que los alacalufes tenían un nivel muy alto de metabolismo, a veces el doble del de los "controles" blancos, y estos niveles altos persistían en algunos sujetos mientras reposaban en condiciones cálidas. Quizá, de gran significado biológico es la simple observación de su habilidad para obtener sueño nocturno en condiciones que lo harían imposible para la mayoría de nosotros. El pueblo alacalufe, aunque tan reducido en cantidad, se demuestra sano y vigoroso, hábil en la prosecución de su tradicional vida de cazadores y recolectores. Aunque aceptan prontamente regalos de alimentos y de ropas de cualquiera fuente, no están exentos de dignidad y deseos de sobrevivir, si se les da oportunidad de mantener su integridad. Ellos representan una parte importante de la herencia nacional de Chile, y lo mejor de la sabiduría humana y la ayuda de los antropólogos se necesita para evitar su extinción étnica.

## JAROSLAV HEYROVSKY, PADRE DE LA POLAROGRAFIA, PREMIO NOBEL DE QUIMICA 1959: SU METODO

por el prof. PEDRO FUHRMANN ELÍAS  
del Centro de Investigaciones Químicas

La distinción del Premio Nobel de Química recae en 1959 en el creador y tenaz forjador de un método electroquímico de análisis y de investigación, hoy muy generalizado.

Considerable es el número de comunicados sobre trabajos y experiencias, que reflejan el esfuerzo del autor por ampliar en teoría y práctica este nuevo dominio científico: la polarografía.

El agraciado es el prof. Dr. Jaroslav Heyrovsky, un hombre de cerca de 70 años de edad, que en el transcurso de 35 años de incesante dedicación a la investigación polarográfica sigue a la vanguardia de los más recientes adelantos de la especialidad electroquímica fundada por él.

Jaroslav Heyrovsky nació en Praga (Checoslovaquia) en 1890. Allí su padre ejercía la cátedra de Derecho Romano en la Universidad Karl-Ferdinand de Bohemia. Comenzó sus estudios superiores en 1909, como alumno en la Facultad de Filosofía de aquella universidad. En 1910 y hasta 1914 continuó sus estudios en el University College de la Universidad de Londres, donde tuvo por maestros a Sir William Ramsay en química general y a F. C. Donnan en fisicoquímica. Su trabajo de doctorado versó "sobre la electro-

afinidad del aluminio". Mientras realizaba experiencias para determinar el potencial electrodo del aluminio, Donnan le propuso la utilización de un electrodo corriente de amalgama de aluminio.

Si se lanza mediante un electrodo capilar un chorro fino de una amalgama diluida de aluminio en un electrólito apropiado, puede registrarse una corriente anódica, que proviene de la oxidación electroquímica del aluminio metálico amalgamado en su paso a catión aluminio trivalente. Esta oxidación y disolución anódica es justamente el proceso inverso de la reducción electroquímica del ion metálico en solución, y da lugar a una onda anódica, cuyo potencial de media onda coincide con el de la onda catódica del metal en aquellos casos, en que oxidación y reducción son procesos netamente reversibles.

El estudio comparativo de los potenciales de oxidación y reducción lleva al conocimiento de la reversibilidad o irreversibilidad de un proceso electroquímico. Sumido en esta tarea, Heyrovsky tuvo ocasión de trabajar conocimiento con el comportamiento electroquímico de las amalgamas diluidas.

Terminada la I guerra mundial, Heyrovsky, obtuvo en 1918 su doctorado en filosofía en la Universidad Karl-

Ferdinand de Praga. Dos años después, en 1920, le fue conferido en Londres el doctorado en ciencias. Más o menos al mismo tiempo, Heyrovsky se habilitó para la docencia de físico-química en la Universidad de Praga con un trabajo sobre "ácido aluminico".

Entretanto, había adelantado en sus mediciones sobre curvas electrocapilares, siguiendo el método de Kucera o del peso de la gota. Tarando gotas de mercurio polarizado, tuvo la idea de ensayar la determinación de tensiones de descomposición de algunos cationes mediante la curva de electrocapilaridad, y para poder medir paralelamente las infimas corrientes eléctricas, recurrió a un galvanómetro de alta sensibilidad.

Bastó la observación de las primeras curvas de estas corrientes eléctricas, registradas en función de la tensión aplicada, para hacerle vislumbrar un amplio horizonte de posibilidades en el estudio de fenómenos electroquímicos con ayuda del electrodo a gotas de mercurio.

En adelante se concentró exclusivamente en mediciones de corriente-tensión y pudo publicar en 1922 un comunicado en idioma checo y en 1923 otro en inglés sobre sus experiencias. Dos años más tarde dio a conocer en una revista científica holandesa 11 trabajos originales suyos con colaboradores, sobre electrólisis con electrodos a gota de mercurio.

Uno de estos trabajos se refiere al instrumento inventado y construido por Heyrovsky y su alumno japonés M. Shikata en 1924, que permite registrar automáticamente las curvas de corriente-tensión o "curvas de polarización", como también se las llamó entonces, en tan sólo una fracción del tiempo requerido para construir la curva punto por punto.

Doble mérito entonces para Heyrovsky y sus colaboradores es el de haber establecido el principio y las bases teóricas del análisis polarográfico, a la vez que el de haber abierto la senda hacia la instrumentación automática del método, convirtiéndolo en una herramienta útil en la práctica de análisis.

La polarografía es un método electrométrico de microanálisis, en el que se mide e interpreta fundamentalmente las relaciones entre intensidad de corriente y tensión eléctricas, durante la electrólisis de una solución con ayuda de dos electrodos, uno de ellos muy pequeño.

Existen microelectrodos metálicos a gota, a chorro y rígidos. En el primero brotan y caen gotas de mercurio, a intervalos de unos 3 segundos, del extremo de un tubo capilar de vidrio, de poco más o menos 5 centésimas de milímetro de lumen, inmerso en el electrolito. El electrodo a chorro de mercurio o electrodo corriente (... de correr, no de común) es, precisamente, el menos común de todos, es similar al anterior, pero se construye con capilares de mayor sección anterior. Los electrodos rígidos son de alambre de platino o de otro metal noble, soldado en el extremo de un tubo de vidrio, de modo que asome unos pocos milímetros fuera de él. Suele dársele movimiento rotatorio o vibratorio. Su empleo está sujeto a algunas restricciones: así p. ej., no se observa en el platino la sobretensión del hidrógeno, tan pronunciada en el electrodo de mercurio; además, el electrodo rígido se recubre paulatinamente del elemento electrodepositado, dejando de ser entonces hacia afuera el electrodo de platino primitivo y haciendo necesaria una regeneración periódica.

Cada uno de estos tres tipos fundamentales de electrodos ha dado origen a una suerte de variaciones y adaptaciones.

El electrodo opuesto es generalmente de mercurio metálico y se caracteriza por su gran superficie de contacto con el electrolito. No produciéndose en él la polarización de concentración (dada su gran superficie y baja densidad de corriente) su potencial se mantiene constante y sirve así de electrodo de referencia.

El equipo polarográfico accesorio consta fundamentalmente de una fuente de poder en circuito potenciométrico, alimentada por una pila eléctrica o acumulador. El divisor de potencial, que permite obtener diferencias de tensión crecientes entre cero y 2 o 3 Volt, va unido a la celda polarográfica y lleva en serie un galvanómetro ultrasensible. La adaptación del galvanómetro a las magnitudes de intensidad de cada caso se realiza a través de un *shunt* variable.

El registro de las corrientes eléctricas obtenidas puede hacerse punto por punto, por lectura directa en la escala, o bien mediante impresión fotográfica de un haz luminoso reflejado por el espejo del galvanómetro sobre material sensible, que se desplaza frente a una ranura, en avance sincronizado con el del potenciómetro. Equipos modernos vienen dotados de inscriptores a tinta, gobernados a través de sistemas electrónicos de amplificación.

El registro simultáneo de las tensiones aplicadas a la celda y de las intensidades de corriente medidas, permite sacar conclusiones sobre la naturaleza de la sustancia electroreducida u oxidada y sobre su concentración en la solución analizada.

A este respecto, cabe citar el hecho que la proporcionalidad entre la concentración de la sustancia electroreducible y la corriente de difusión fue descrita por primera vez por Salomón en 1897 y corroborada por Nernst y Merriam en 1905, al trabajar con microelectrodos rígidos. Es un hecho curioso, que estas observaciones hayan podido ocultarse por tanto tiempo a la atención de los químicos analíticos y el fenómeno haya debido ser redescubierto por Heyrovsky, en relación con el empleo del electrodo a gotas de mercurio.

El conocimiento progresivo de los cambios producidos en torno al microelectrodo por el paso de la corriente eléctrica, obligó por un lado al enfoque cada vez más minucioso de problemas teóricos de la polarografía y por otro lado, naturalmente, al desarrollo de sus aplicaciones. Heyrovsky estudió de cerca aspectos de la sobretensión del hidrógeno y, en relación con ella, la acción catalítica de algunas sustancias; además le preocuparon particularidades de la corriente límite, de la corriente de migración (término creado por él), de diversos tipos de máximos observados en las curvas de corriente-tensión.

La Universidad de Praga honró a Heyrovsky, elevándolo al rango de profesor ordinario de físico-química. Sus trabajos, y los de sus colaboradores, comenzaron a aparecer casi por entero en la revista *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, fundada en 1928 por Heyrovsky y Votoček. En esta revista se trató de reunir toda la bibliografía sobre publicaciones polarográficas, y se la mantiene al día por medio de complementos periódicos, gracias a la preocupación del propio Heyrovsky, secundado desde 1947 por O. H. Müller en esta pesada tarea.

Después que Ilcovic lograra establecer en 1934 la expresión matemática de la corriente de difusión en un electrólito, consiguió Heyrovsky, conjuntamente con Ilcovic, deducir la ecuación de la curva polarográfica, señalando a la vez la importancia de los potenciales de media onda.

$$i_d = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6}$$

$$E_{d,1/2} = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{i}{i_d - i}$$

Nuevamente —y ahora ya mejor documentado que antes— orientó sus intereses hacia el estudio del comportamiento de las amalgamas diluidas.

Heyrovsky no se limitó a dar a conocer los avances de la polarografía a través de publicaciones en la literatura del ramo. Su dinamismo se refleja aún mejor en el interés de llevar el estímulo personal a otros núcleos de activa labor científica. En 1933 realizó un viaje a los Estados Unidos de Norteamérica, para comunicar en ciclos de conferencias sus experiencias en polarografía. Igual misión lo llevó en 1934 a la Unión Soviética. En Alemania, Italia y muchos países más, comenzaron a formarse centros de polarografía. Pero tal vez de mayor trascendencia aún para la divulgación del método polarográfico, fue la visita del profesor W. Böttger a los laboratorios del profesor Heyrovsky, en demanda de un capítulo sobre polarografía, a publicarse en la difundida obra "Métodos físicos del análisis químico", cuya primera edición apareció en 1936.

En 1941 se editó en Viena una monografía sobre polarografía de J. Heyrovsky, libro que ayudó a la generalización del método, y en 1948 se publicó en Berlín otro libro suyo: las "Prácticas polarográficas", que fue reeditado en 1953 en Praga por Heyrovsky y Zuman con el nombre de "Introducción a la polarografía práctica". Otra obra sobre "Métodos físicos en el análisis químico", de W. Berl, edición de 1951, trae dos capítulos redactados por Heyrovsky: uno sobre análisis polarográfico metalúrgico, y otro sobre titulaciones amperométricas. Periódicamente salen a la publicidad recopilaciones actualizadas sobre los progresos en polarografía teórica y experimental, editados por Heyrovsky y colaboradores en las diversas especialidades, así p. ej.: la monografía sobre polarografía oscilográfica, cuya primera edición en Praga data de 1953 y la segunda de 1956.

La estadística da un índice sobre el creciente número de cultores y de la aceptación que ha tenido la polarografía —o voltametría, como pudiera llamársela con más propiedad—, en el mundo entero y en las más diversas especialidades: mientras en 1928 no fueron

publicados más de 30 trabajos, en 1938 ya se pudieron registrar 125 contribuciones, en 1948 la cifra ascendió a más de 200, en 1952 a más de 900, y se estima una cifra cercana a los 2.000 trabajos para cada uno de estos últimos años.

No obstante su menor precisión, el método es extraordinariamente sensible, de ahí que la polarografía se emplee preferentemente en el análisis y control de productos como éstos: trazas de plomo en zinc puro; uranio en minerales de muy baja ley; cobre en textiles engomados; oxígeno en aguas de caldera; contaminación metálica de productos envasados en la industria de conservas; ácido ascórbico en alimentos y tejidos biológicos; derivado gamma del hexaclorociclohexano en insecticidas; aldehídos en productos de fermentación, etc.

La polarografía ha demostrado ser un recurso de valor en la definición de estructuras orgánicas, en la caracterización de fracciones cromatográficas, en el test serológico del cáncer por el método de Brdicka, en el reconocimiento de elementos tóxicos y principios activos en química forense. Las entidades encargadas de velar por la higiene industrial emplean el método para controlar la presencia de manganeso, plomo, etc., en suspensiones aéreas.

Sin lugar a discusión, son la minería metálica y la metalurgia las actividades donde más divulgación ha tenido la polarografía. Análisis, que por otros métodos suelen tardar hasta dos días, pueden ser informados al cabo de treinta minutos desde la recepción de la muestra. Fuera del factor tiempo, un atractivo más es la economía de reactivos, propia de la mayoría de los micrométodos de análisis.

Es evidente que el polarógrafo no representa el instrumento universal soñado por el químico analítico, y debemos agregar una limitación más: la abultada presentación y el número de perillas de un equipo comercial no siempre guardan proporción con el rendimiento, ni son capaces de reemplazar la falta de destreza polarográfica. El polarógrafo, en manos de un laborante, es excelente para análisis rutinarios; el mismo instrumento, en manos de un químico versado en los fundamentos teóricos y prácticos de la polarografía, es una herramienta ideal para la investigación científica.

Durante la II guerra mundial fueron publicadas las nuevas observaciones sobre procesos electroquímicos en electrodos capilares, hechas por Heyrovsky con ayuda del oscilador de rayos catódicos. Esta técnica continúa siendo de su predilección, no obstante, ha podido dedicar parte de su actividad, en los años de postguerra, a los métodos de polarografía derivativa y polarografía diferencial, como también a fenómenos capacitivos.