

**STORIA E DIDATTICA DELLA CHIMICA**  
**DOCENTE: DR. FRANCO CALASCIBETTA**

**LEZ. 10A "LA NASCITA DELLA SPETTROSCOPIA: ASPETTI TEORICI  
ED APPLICATIVI"**



## **Le origini della spettroscopia e delle sue applicazioni nell'analisi chimica**

### **Introduzione**

**Lo studio dei diversi tipi di spettroscopia e della loro applicazione in Chimica viene affrontato dagli studenti dei corsi di laurea in Chimica e Chimica Industriale essenzialmente da due punti di vista.**

**In alcuni corsi si privilegia l'aspetto chimico-fisico della natura delle interazioni. In essi, dopo aver posto le basi quantomeccaniche per illustrare la quantizzazione dei livelli energetici, si presentano le spettroscopie di uso più comune, distinguendo, in base alla frequenza delle radiazioni utilizzate, gli effetti che queste producono a livello atomico e molecolare (transizioni rotazionali, vibrazionali ecc.). L'approccio è in tali corsi essenzialmente orientato allo studio della struttura molecolare delle sostanze studiate, a partire dall'esame degli spettri di assorbimento.**

**Nei corsi a carattere analitico, invece, dopo qualche accenno introduttivo alla quantizzazione dei livelli energetici a livello atomico e molecolare, si passa ad un esame dei principali metodi ottici di analisi, distinti stavolta soprattutto in base alle diverse caratteristiche tecniche (tipi di sorgente, monocromatore, rivelatore) e alle possibilità offerte sul piano dell'analisi chimica (qualitativa o quantitativa).**

**L'esame storico delle origini delle applicazioni dei metodi spettrali nello studio della Chimica mostra invece come l'uso chimico di tali metodologie nacque negli anni centrali dello scorso secolo, in un'epoca cioè in cui l'atomo costituiva una semplice ipotesi esplicativa, che non tutti gli scienziati utilizzavano, e si era comunque ben lontani dalle nostre attuali conoscenze sulla struttura microscopica della materia.**

**Tale uso nacque dal proficuo incontro di molteplici linee di ricerca, sviluppate all'interno di differenti discipline scientifiche. Tra esse furono essenziali le ricerche sulla natura delle radiazioni, quelle sull'origine e sulla natura delle righe scure nello spettro solare ed infine quelle sul tipo di interazioni tra radiazione e materia, anche alla luce del principio di conservazione dell'energia.**

**Anche l'aspetto più chimico del problema, l'uso degli spettri delle sostanze per l'analisi chimica, che si sviluppò come vedremo intorno agli anni 60' del diciannovesimo secolo, grazie soprattutto alle ricerche di R. W. Bunsen (1811-1899) e G. Kirchhoff (1824-1887), non nacque all'improvviso dal nulla ma si originò dalle antiche metodologie di analisi della Chimica, anche precedenti all'epoca moderna, basate sull'osservazione del diverso colore impartito alla fiamma dalle sostanze, noto fin dall'antichità ed utilizzato nell'analisi chimica per via secca ad esempio nella tecnica di saggio del "cannello ferruminatorio". Il cannello ferruminatorio era sostanzialmente una canna, di vetro o di metallo, con la quale si indirizzava la fiamma sul minerale da saggiare, ottenendo un riscaldamento più preciso e delicato. Fu usato fin dai tempi antichi (è documentato in affreschi, raffiguranti la lavorazione del vetro, ritrovati a Pompei). Dal punto di vista del suo uso nell'analisi chimica, il cannello ferruminatorio conobbe gran fortuna nel settecento, dapprima in Svezia e poi in tutta Europa, come metodo di analisi rapido per esaminare alla fiamma la composizione di minerali: il colore assunto dalla fiamma e la modalità di fusione del minerale davano una informazione circa il suo contenuto. Per facilitare la fusione del campione si utilizzavano sostanze quali il borace, il carbonato di sodio ecc. Questo portò ad estendere i saggi alla fiamma all'esame delle colorazioni che assumono le fusioni tra minerale e fondente, alla base dei cosiddetti saggi alla perla.**



**Il cannello ferruminatorio cadde in disuso nella seconda metà del XIX secolo, per lo svilupparsi di altri metodi di analisi e in particolare della spettroscopia di emissione.**

**Ci sembra quindi opportuna questa illustrazione delle origini dei metodi spettrali di analisi chimica, proprio per dare, anche attraverso questo esempio, l'idea di come si sviluppi la scienza e in particolare di come correnti di ricerca, all'apparenza distanti, che scorrono parallele, a volte sotterranee e quasi sconosciute per lungo tempo, possano dar luogo poi, in un'area magari diversa da quelle di origine, ad un nuovo e fecondo filone di ricerca.**

### **Le prime origini della spettroscopia**

**La spettroscopia è il più vecchio di tutti i metodi ottici di analisi ed ha origine dalla scoperta che la luce bianca può essere dispersa nelle sue componenti. Il primo nome in cui ci imbattiamo, ripercorrendo la storia, è quello di Newton (1642-1726), che nel 1666 osservò come l'immagine di un forellino si allargasse e diventasse colorata allorché veniva interposto tra esso e lo schermo un prisma di vetro. Dai suoi esperimenti egli concluse che la luce solare è composta di raggi luminosi colorati di diverso indice di rifrazione. Nel corso dei suoi esperimenti egli arrivò ad ottenere uno spettro di 25 cm in lunghezza, utilizzando un foro del diametro di 1 millimetro.**

**La spettroscopia nacque quindi come una branca della fisica. Il primo chimico che diede un contributo al campo di ricerca fu S. A. Margraaf (1709-1782) che notò differenze nel colore impartito alla fiamma da sali di sodio e di potassio (3).**

**Nel 1800 l'astronomo F. W. Herschel (1738-1822) misurò la temperatura in differenti parti dello spettro del sole e trovò che la temperatura era più alta verso il rosso e anzi aumentava oltre la fine dello spettro; concluse quindi che doveva esserci oltre il rosso una radiazione invisibile.**

**Nel 1801 J. W. Ritter (1776-1810) scoprì le radiazioni ultraviolette dalla loro azione riducente sul cloruro di argento, maggiore di quello della radiazione violetta del visibile.**

Nel 1801 W. H. Wollaston (1766-1828) scoprì che lo spettro del sole non era continuo ma che vi si potevano notare delle righe nere. Probabilmente anche altri ricercatori prima di Wollaston avevano osservato tali linee, ma le avevano considerate dovute a difetti nel prisma utilizzato. Occorre dire che anche Wollaston non fu molto chiaro nella descrizione della sua scoperta. Egli infatti si limitò a notare che: "*Se un raggio di luce del giorno entra in una stanza attraverso una fenditura di 1/20 di pollice di larghezza e viene vista dall'occhio ad una distanza di 10 - 12 piedi attraverso un prisma di vetro privo di imperfezioni, si osserva che il raggio di luce si separa in quattro colori: rosso, giallo-verde. bleu e violetto*".

L'autore proseguiva osservando come i limiti di queste zone dello spettro erano dati da linee, da lui contrassegnate con le lettere dell'alfabeto. Oltre queste linee c'erano anche "*altre distinte linee scure f e ciascuna delle quali, in un esperimento poco accurato, potrebbe essere confusa coi limiti di questi colori*". A parte questo breve accenno all'osservazione di righe scure nello spettro, Wollaston non proseguì ulteriormente i suoi studi sull'argomento.

Nel 1814 J. Fraunhofer (1787-1826) riscoprì le linee nere nello spettro del sole. Egli, che lavorava presso una fabbrica di vetro e si occupava della fabbricazione di lenti, cercava un miglior metodo per determinare la dispersione e la rifrazione delle sue lenti acromatiche. Fraunhofer dapprima proiettò lo spettro proveniente da un prisma di vetro di conosciuto indice di rifrazione su una parete, ponendosi al buio ed utilizzando come sorgente la luce di una candela per distinguere più chiaramente i limiti dello spettro sullo schermo.

Così facendo notò che esistevano nello spettro delle bande luminose molto strette e definite, di posizione costante, in particolare tra il rosso e il giallo, che egli pensò di utilizzare come misura della rifrazione. Quando però l'indomani ripeté l'esperimento con la luce del sole, Fraunhofer si accorse che la banda in questione era assente e che al suo posto compariva una riga nera.

**Perfezionando il suo apparato sperimentale egli scoprì che nello spettro della radiazione luminosa proveniente dal sole c'erano numerosissime righe scure, alcune deboli, altre più evidenti e completamente nere. Dopo aver stabilito che tali linee non erano dovute ad alcun difetto nel prisma o nell'apparato sperimentale, Fraunhofer fece un diagramma di tali linee, identificò con lettere maiuscole le principali tra esse e contò le più piccole (ad esempio tra la riga B e la riga H egli contò 754 linee). Usando un reticolo di diffrazione ottenuto facendo delle righe su un vetro ricoperto con un foglio d'oro egli fu in grado di misurare la posizione delle righe e di calcolarne quindi la lunghezza d'onda. Ad esempio per la riga D egli trovò, con un passo del reticolo tra 0.04 e 0.6 mm, un valore di lunghezza d'onda medio di 0.0005888 mm (588.8 nm) (valori attuali del doppietto: D<sub>1</sub> 589.6 nm e D<sub>2</sub> 588.9 nm). Fraunhofer esaminò anche gli spettri della luce riflessa dai pianeti, scoprendo in questi le stesse linee nere presenti nello spettro solare, mentre gli spettri delle stelle fisse apparivano diversi. La ricerca di Fraunhofer si fermò a questo punto, non ritenendo per suo conto importante a fini pratici quanto da lui osservato.**

**In genere di queste prime osservazioni sugli spettri di emissione e assorbimento delle diverse sostanze chimiche, occorre dire che per tutta la prima metà dell'ottocento lo studio delle interazioni tra luce e materia era un problema che interessava essenzialmente i fisici, che si proponevano soprattutto di capire la natura delle radiazioni e come esse potessero esercitare una influenza sui corpi materiali.**

**Le osservazioni tutto sommato non sistematiche su una specificità nell'assorbimento o nell'emissione a secondo della natura chimica del corpo materiale esaminato non portarono a nessun progresso sul piano dell'utilizzo di tali osservazioni per lo sviluppo di metodologie per l'analisi chimica, sia perché non era questo l'interesse principale degli studiosi, sia perché questi non possedevano comunque la formazione chimica necessaria per padroneggiare pienamente il problema.**

Oltretutto non era così usuale l'idea di una accurata purificazione delle sostanze, e ciò comportava una inevitabile presenza di tracce di sodio, che costituiva un elemento di confusione rispetto all'idea di una specificità assoluta degli spettri.

Tuttavia qualche primo accenno all'uso degli spettri per l'identificazione delle sostanze si ebbe sin dagli anni '30, anche se isolato e ignorato dalla comunità dei chimici. Un primo rudimentale esempio di spettroscopia fu portato avanti da W. H. Talbot (1800-1877), nome noto nella storia della fotografia (fu il primo a stampare delle foto su carta, con un processo che prese il nome di talbotipia). Nel 1826 egli immerse un filo nella sostanza da esaminare, lo fece asciugare, lo mise su una fiamma, fece passare la radiazione attraverso un prisma ed esaminò lo spettro emergente su uno schermo. Notò così la caratteristica linea viola dei sali di potassio e quella gialla del sodio. Successivamente nel 1834 Talbot distinse stronzio da litio sulla base delle loro linee spettrali in quanto il litio mostrava una sola marcata linea rossa, mentre lo stronzio presentava parecchie linee rosse insieme a linee scure. Egli a conclusione dei suoi esperimenti affermava: *“Non esito a stabilire che tramite l'analisi ottica le più piccole quantità di queste due sostanze possono essere distinte altrettanto bene se non addirittura meglio rispetto a qualsiasi altro metodo”*.

Il primo a presentare una teoria, sostanzialmente corretta, per spiegare l'esistenza delle linee nere osservate da Fraunhofer fu D. Brewster (1781-1868) il quale nel 1834 postulò che il sole emettesse uno spettro continuo di radiazioni e che le linee nere fossero dovute all'assorbimento dei gas ad alta temperatura che circondavano il sole. In particolare egli affermò: *“Da tutti gli esperimenti fatti sull'azione assorbente dei mezzi colorati, io sono condotto ad un principio generale, che appare di considerevole importanza. I punti di massimo mostrano una precisa coincidenza con alcune delle principali linee scure nello spettro solare e questo indica che queste linee marcano dei punti deboli dello spettro, in cui gli elementi dei corpi materiali, sia che essi esistano nell'atmosfera solare o solidi o fluidi colorati, esercitano una particolare influenza”*.

A Brewster si deve anche una prima teoria per spiegare il meccanismo dell'assorbimento delle radiazioni da parte della materia, nell'ambito della teoria ondulatoria. L'ipotesi di Brewster, da lui esposta in un articolo sempre del 1834, dal titolo "Sul colore dei corpi naturali" era la seguente: *"La vera causa del colore dei corpi può essere così stabilita: quando la luce entra in un corpo ed è sia riflessa oppure trasmessa all'occhio, una certa parte di essa, di varia rifrangibilità [lunghezza d'onda] è persa entro il corpo; il colore del corpo che evidentemente è generato dalla perdita di una parte della luce incidente, è quello che risulta dalla composizione dei raggi che non sono persi."*

Da tutte queste osservazioni cominciò ad essere chiara la coincidenza tra le linee nere dello spettro solare e quelle emesse dalle fiamme delle varie sostanze. In particolare venne codificata la coincidenza della linea D di Fraunhofer con l'emissione dovuta al sodio.

Nella prima metà del secolo iniziarono anche i primi studi sugli spettri ottenuti da scariche elettriche di differenti elettrodi. Nel 1835 C. Wheatstone (1802-1875) affermava: *"Gli spettri delle scintille, ottenute con un apparato elettromagnetico, mostrano linee chiare ben definite ed intervallate da spazi scuri. Il numero, la posizione ed il colore delle righe variano a seconda della natura dell'elettrodo metallico usato. Gli spettri sono così differenti che attraverso questo tipo di esame i metalli possono essere prontamente distinti gli uni dagli altri"* (16).

D'altro canto lo stesso Wheatstone osservava però come lo spettro di scintilla per un certo metallo differisse dal corrispondente spettro di fiamma. Un'altra complicazione nell'interpretazione degli spettri e nel riconoscimento della loro specificità rispetto agli elementi costituenti la sostanza utilizzata era che negli spettri di scintilla comparivano anche le righe dei costituenti dell'aria.

Nel 1852 A. J. Angström (1814-1874) notò come un metallo o un suo composto danno uno spettro che contiene linee identiche. Egli affermò anche che confrontando lo spettro del sole con quello di una scintilla si aveva l'impressione che uno fosse l'inverso del secondo, giungendo assai vicino alla spiegazione che più tardi darà Kirchhoff.

**Nel 1856 W. Swan (1818-1894) scoprì che la linea R, presente nello spettro di emissione di qualsiasi sostanza era dovuta in realtà al sodio e che essa poteva essere usata per rivelare il sodio quando questo era presente in una concentrazione pari 1 parte su due milioni e mezzo.**

**In quegli anni si assiste alla nascita di un interesse per nuove metodologie per l'analisi qualitativa da parte dei chimici. Si cominciò a vedere se si poteva rendere più sistematica e generale l'osservazione dei diversi colori impartiti alla fiamma dalle varie sostanze. In questo contesto un punto chiave della ricerca fu la costruzione da parte del chimico tedesco R. Bunsen di un bruciatore a gas che permetteva le analisi con una fiamma non luminosa e dal più elevato potere calorifico, rispetto alle lampade ad alcool utilizzate fino ad allora (e quindi in questo contesto non è trascurabile che a partire dal 1853 ad Heidelberg, città dove operava Bunsen, fosse distribuito il gas illuminante). Bunsen illustrò le potenzialità del suo nuovo bruciatore per il miglioramento delle vecchie analisi effettuate con il cannello ferruminatorio.**

**Sulla scia del chimico tedesco alcuni suoi allievi, quali R. Cartmell (23) e J. H. Gladstone (24) si cimentarono nell'osservazione delle emissioni di fiamma e per distinguere metalli diversi dal sodio, mascherati dall'intensa colorazione gialla, data alla fiamma da quest'ultimo, utilizzarono vetri colorati e anche dei prismi cavi riempiti di una soluzione azzurra di indaco, nei quali quindi la radiazione emessa veniva contemporaneamente dispersa e assorbita per alcune componenti. Come si vede quindi si assiste in quegli anni da parte dei chimici ad una ricerca indirizzata ad utilizzare le radiazioni emesse da una fiamma a fini analitici. In questo lavoro di ricerca i chimici apparentemente non tennero conto dell'uso, fatto da studiosi precedenti quali Talbot, della dispersione di un prisma per distinguere le emissioni delle varie sostanze. Da quanto risulta, fu proprio un fisico, che lavorava ad Heidelberg, Kirchhoff, interessato in quegli anni agli studi delle interazioni tra materia e radiazioni, che consigliò a Bunsen l'uso di prismi di vetro per la dispersione delle radiazioni emesse.**

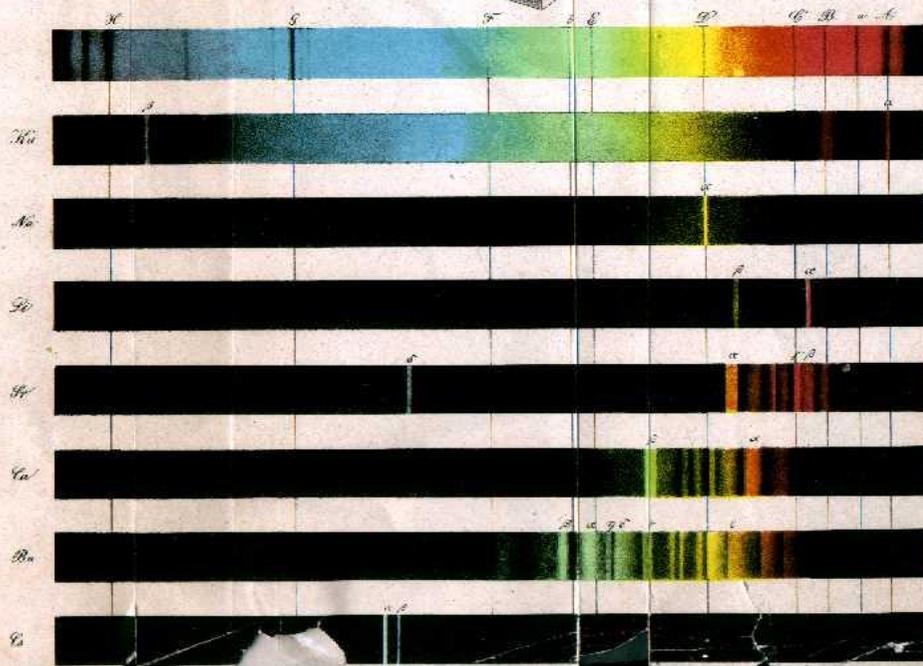
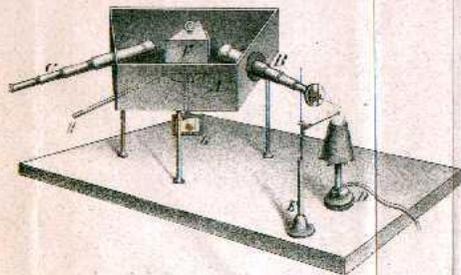
**Possiamo quindi concludere che, anche se tutto il background di studi precedenti era presente sulla scena allorché G. Kirchhoff e R. W. Bunsen iniziarono i loro esperimenti, la loro opera congiunta che li portò, dopo alcuni mesi di lavoro, a pubblicare nel 1859 le loro due memorie sull'analisi chimica fondata sulla osservazione degli spettri, con cui si aprì un nuovo capitolo nella storia della Chimica Analitica, risultò essere largamente innovativa ed originale rispetto ai contributi precedenti.**

### **Kirchhoff e Bunsen**

**Come abbiamo detto Kirchhoff e Bunsen vengono solitamente considerati gli inventori della spettroscopia, anche se, come abbiamo visto nella prima parte, molti progressi erano stati fatti in questo campo prima che i due scienziati entrassero sulla scena. I primi risultati del loro lavoro congiunto furono resi pubblici in una conferenza nel 1859 e in due memorie pubblicate l'anno dopo sul Poggendorf Annalen.**

**Nella loro prima memoria (25) Kirchhoff e Bunsen a partire dal fatto che "*molte sostanze introdotte in una fiamma avevano la proprietà di determinare nello spettro della fiamma stessa raggi brillanti caratteristici*" si proponevano di utilizzare questi raggi per un metodo di analisi qualitativa. Inizialmente essi limitarono la loro attenzione ai metalli alcalini e alcalino-terrosi. Nelle loro esperienze essi fecero uso come sorgente di eccitazione del bruciatore bunsen e utilizzarono lo spettroscopio da loro stessi costruito.**

Analyse chimique fondée sur les Observations du spectre, par M.M.G.Kirchhoff et R.Bunsen.



raggiungimento della purezza richiesta proprio attraverso il raggiungimento della invarianza nello spettro di emissione.

Un primo problema che evidentemente Bunsen e Kirchhoff si dovettero porre fu il raggiungimento per le sostanze utilizzate di una purezza del tutto straordinaria per i loro tempi: ad esempio essi purificarono il sale di litio utilizzato per mezzo di 14 precipitazioni successive con carbonato d'ammonio. Evidentemente per affermare la specificità degli spettri per ciascun elemento doveva essere eliminata la più lieve traccia di elementi affini che avrebbero aggiunto le loro righe di emissione a quelle dell'elemento considerato.

Ma per spingere a tali livelli le purificazioni si doveva in qualche misura essere già teoricamente convinti della specificità degli spettri al punto da fare di essi un criterio per il controllo della purezza.

Detto in altri termini l'effettuazione di 14 precipitazioni suggerisce l'idea che Kirchhoff e Bunsen testassero il

Dopo "*lunghe e minuziose ricerche*" Kirchhoff e Bunsen arrivavano ad affermare in questo primo lavoro che né la natura delle combinazioni in cui un metallo era impegnato, né la natura e la temperatura della fiamma utilizzata avevano influenza sulla posizione delle righe dello spettro caratteristiche di ogni metallo. Se invece di una fiamma come sorgente di emissione veniva utilizzata la scintilla scoccata tra due elettrodi del metallo in esame, oltre alle righe più brillanti presenti anche nello spettro di fiamma, si osservavano in realtà altre righe. A posteriori potremmo pensare che, mentre nella relativamente poco energetica fiamma del bunsen si evidenziava lo spettro atomico, lo spettro di scintilla poteva presentare anche le righe spettrali dei rispettivi ioni. Ovviamente con le conoscenze del tempo questa diversità poteva solo esser letta come una violazione della invarianza e della specificità elementare degli spettri ed avrebbe in qualche misura limitato l'utilità dell'esame spettrale a fini analitici: opportunamente quindi Kirchhoff e Bunsen preferirono considerare queste differenze come dovute a impurezze o ai gas dell'aria (che sicuramente potevano anche essere causa di alcune righe da loro osservate), in maniera da non inficiare la validità del metodo di analisi da loro introdotto.

Di questa prima memoria sono soprattutto interessanti le conclusioni, in cui Kirchhoff e Bunsen da un lato tracciavano delle analogie tra l'analisi qualitativa basata sull'analisi degli spettri e quella basata sugli usuali metodi di precipitazione, ma dall'altro mettevano in risalto come le righe caratteristiche di uno spettro fossero indipendenti da sostanze diverse presenti, al contrario del colore dei precipitati che poteva essere contaminato dalla presenza di impurezze. Essi giungevano ad affermare che "*la posizione delle righe spettrali implica una proprietà chimica immutabile come il peso atomico*".

**Gli autori passavano quindi ad esaminare tutte le potenzialità presenti nella spettroscopia. Innanzitutto si aveva la possibilità di rivelare quantità estremamente piccole di sostanze e ciò consentiva di arrivare a risultati sorprendenti circa la distribuzione dei corpi nelle differenti formazioni geologiche: ad esempio si era raggiunto già un risultato non previsto prima di allora, vale a dire la consapevolezza della diffusione in natura di litio e stronzio (sia pure localmente sempre in piccole quantità) che rendeva questi due elementi tra i più abbondanti nella crosta terrestre.**

**La possibilità inoltre di rivelare anche piccole quantità poteva portare a scoprire, mediante l'analisi spettrale, elementi ancora sconosciuti, sfuggiti agli altri metodi di analisi ordinari. Questa previsione di Kirchhoff e Bunsen era già in realtà successiva alla loro scoperta di un nuovo elemento alcalino, il cesio, di cui in questa prima memoria veniva riportato lo spettro. Più tardi altri elementi, come il rubidio, il tallio, e l'elio vennero scoperti grazie all'analisi spettrale, esaltando così le potenzialità di questa nuova metodologia di analisi.**

**Un'altra importantissima conseguenza dell'analisi spettrale risiedeva nell'apertura di un campo di ricerca fino ad allora inimmaginabile, vale a dire la possibilità di analizzare la composizione chimica dell'atmosfera del sole e delle altre stelle fisse mediante l'esame dei loro spettri. Questo fu reso possibile grazie all'enunciazione di quello che venne chiamato il teorema di Kirchhoff, sul quale il fisico tedesco si soffermò in una memoria parallela, pubblicata a suo nome. Questa memoria, intitolata: "Relazioni tra il potere assorbente e il potere di emissione dei corpi rispetto al calore e alla luce" affermava che per ogni tipo di radiazione, la relazione tra il potere di emissione e il potere di assorbimento era, alla stessa temperatura, uguale per tutti i corpi. Nella memoria in questione Kirchhoff dimostrava teoricamente il suo teorema e lo illustrava mediante il seguente esperimento. Se si osservava lo spettro di emissione di una certa sostanza, si notavano delle bande luminose caratteristiche.**

Se ora veniva inviata verso l'osservatore una luce continua, fornita ad esempio da un filamento di platino incandescente, che si sovrapponeva all'emissione della fiamma, si sarebbe potuta prevedere una sovrapposizione di intensità: al contrario, laddove prima si osservavano le linee luminose dell'emissione, si vedevano in corrispondenza delle evidenti righe scure. La spiegazione di questa inversione dello spettro era che le particelle presenti nella fiamma assorbivano la radiazione della stessa rifrangibilità (cioè lunghezza d'onda) rispetto alla luce emessa; se l'assorbimento risultava in intensità maggiore dell'emissione, poteva aversi appunto il fenomeno della comparsa delle righe scure. Questa diveniva quindi la spiegazione delle righe di Fraunhofer: la luce continua proveniente dal nucleo del sole incontrava i gas incandescenti dell'atmosfera solare, che assorbivano le radiazioni loro caratteristiche: sulla terra arrivava quindi non uno spettro continuo, ma uno spettro in cui apparivano le righe nere, frutto di quelle radiazioni, mancanti od indebolite a causa dell'assorbimento dei gas della atmosfera solare. Questo permetteva quindi di riconoscere quali gas fossero presenti nel sole o nelle altre stelle fisse e di arrivare quindi a studiare la composizione chimica dei corpi celesti. Su questo punto dobbiamo comunque osservare che Kirchhoff indubbiamente ebbe il merito di dare una sistematica spiegazione del fenomeno ed una sua dimostrazione matematica, ma ipotesi analoghe alla sua erano state già avanzate precedentemente da altri ricercatori.

Questa teoria fu provata molti anni dopo da J. P. Janssen (1824- 1907), che trovò delle righe di origine sconosciuta nello spettro del sole (27), e da J. N. Lockyer (1836-1920), che spiegò tali risultati con l'esistenza di un elemento sconosciuto, da lui chiamato elio (28).

Nel 1861 Kirchhoff e Bunsen pubblicarono una seconda memoria congiunta (29), centrata essenzialmente sulla scoperta e caratterizzazione di due nuovi elementi alcalini, il cesio, a cui già avevano accennato nella prima memoria, e il rubidio. In questa ricerca di nuovi elementi, essi, consapevoli di dover cercare quantità estremamente piccole mescolate con elementi di proprietà chimiche assai simili, partirono dall'analisi di grandi quantità di corpi materiali in cui l'analisi spettrale forniva un sospetto di presenza di bande non riconducibili ad elementi noti.

**Ad esempio per arrivare a pochi grammi di cloruro di rubidio puro su cui operare una qualche caratterizzazione delle proprietà dell'elemento e di alcuni suoi derivati, essi partirono da 150 chilogrammi di lepidolite, da cui separarono dapprima i metalli alcalini, precipitando poi insieme il potassio e il rubidio per mezzo del cloruro di platino. Sfruttando poi la maggiore solubilità a caldo del cloroplatinato di potassio, essi riuscirono ad arricchire il residuo in sale di rubidio, come veniva evidenziato dall'esame dello spettro in cui divenivano sempre più evidenti delle linee, non attribuibili a nessun altro elemento già noto, tra cui due linee, situate nell'estremità rossa dello spettro, da cui il nome rubidio dato al nuovo elemento.**

**Kirchhoff e Bunsen cercarono ovviamente di isolare i due nuovi elementi, ma per il cesio il tentativo di arrivare al metallo per mezzo di un elettrolisi del cloruro fuso non fu coronata da successo. E' curioso dal punto di vista chimico che, per impedire al metallo nascente di combinarsi immediatamente con l'ossigeno dell'aria, i due scienziati lavorarono ponendo il catodo in una atmosfera di idrogeno, con il risultato, per loro inaspettato, di una immediata reazione, con formazione probabilmente di un idruro, categoria di sostanze all'epoca del tutto sconosciuta.**

**E' importante comunque che, malgrado il mancato isolamento, al cesio poté essere ugualmente assegnato un "peso atomico" (in realtà un peso equivalente) pesando la quantità di cloruro di argento che si formava aggiungendo nitrato di argento ad una soluzione contenente una quantità nota di cloruro di cesio e attribuendo quindi un peso di combinazioni al cesio in base ai corrispettivi valori noti del cloro e dell'argento. Questa della scoperta di un elemento a prescindere dal suo effettivo isolamento come corpo elementare è comunque abbastanza frequente in Chimica: il fluoro ad esempio fu perfettamente descritto nelle sue proprietà caratteristiche al punto da essere anche posto da Mendeleev nella sua Tavola periodica, malgrado i decennali insuccessi nell'isolarlo, a causa della sua estrema reattività. L'effettiva preparazione del fluoro come elemento si ebbe nel 1886 ad opera di H. Moissan (1852-1907).**

**Nelle conclusioni della loro seconda memoria congiunta Kirchhoff e Bunsen corressero parzialmente alcune affermazioni da loro sostenute nella prima memoria su una presunta totale indipendenza della posizione delle righe dello spettro dalla natura della combinazione in cui l'elemento in esame era impegnato. In questa seconda memoria essi affermarono invece che non era possibile sostenere che le righe luminose dello spettro di emissione fossero solo caratteristiche degli elementi componenti la sostanza, a prescindere dal tipo di combinazione chimica esaminata, sulla base dell'applicazione del già citato teorema di Kirchhoff. Poiché per alcuni gas come l'ipoazotide era noto che le righe di assorbimento di una radiazione continua non coincidevano con lo spettro di assorbimento degli elementi componenti (per l'ipoazotide, azoto e ossigeno) e poiché, in base al teorema, la radiazione emessa da un gas incandescente doveva coincidere con la radiazione assorbita dallo stesso gas a quella temperatura, allora la discordanza tra spettri di assorbimento di alcuni composti rispetto a quelli degli elementi componenti doveva necessariamente comportare che anche gli spettri di emissione delle sostanze non erano sempre identici agli spettri di emissione dei loro elementi costituenti. Quindi sembrava risultare che gli spettri dei corpi semplici potessero presentare delle emissioni differenti secondo la natura delle combinazioni in cui erano impegnati; era però possibile che, nel caso delle esperienze da loro fatte sui sali dei metalli alcalini, i sali volatilizzati non persistessero nella fiamma allo stato di sale ma si decomponessero a quella temperatura e che quindi fossero proprio i vapori del metallo libero quelli che davano origine alle righe di emissione caratteristiche del corpo semplice. Quindi, secondo le conclusioni di Kirchhoff e Bunsen, gli spettri di emissione delle sostanze composte potevano pure essere diversi da quelli degli elementi costituenti: ogni volta che però si osservava nello spettro di una sostanza la comparsa di righe caratteristiche di un elemento che la costituiva, questo poteva significare una decomposizione nella fiamma del composto nei suoi elementi.**

### Gli sviluppi dell'analisi spettrale

Gli sviluppi dell'analisi spettrale a partire dall'opera di Kirchhoff e Bunsen furono rapidi ed in molteplici campi di ricerca, come la lucida analisi dei due ricercatori aveva intuito sin dalla prima memoria. Grazie ai progressi e alle modifiche introdotte, già negli anni immediatamente successivi al 1860, nella progettazione delle varie parti dello spettroscopio (sorgenti diverse dal bunsen, ottimizzazione della dispersione della radiazione policromatica, usando non uno ma più prismi di vetro o più tardi reticoli, lastre fotografiche per la registrazione degli spettri), i successi della applicazione della spettroscopia furono notevoli. Sul versante chimico basti pensare alla scoperta di parecchi nuovi elementi: dopo l'iniziale scoperta di rubidio e cesio anche tallio, indio e gallio furono scoperti grazie all'analisi degli spettri.

Dal punto di vista dell'analisi fin dal 1880 iniziarono soprattutto grazie a Lockyer i primi tentativi di utilizzare gli spettri anche per una analisi quantitativa, basata sull'esame della lunghezza, intensità e numero delle linee spettrali ottenute nell'analisi di un campione. Il pieno successo dell'applicazione dei metodi spettrali per l'analisi quantitativa si è avuto però solo a partire dagli anni '30 del XX secolo grazie all'uso di metodi fotoelettrici per la rivelazione delle radiazioni.

Tornando agli anni immediatamente successivi all'opera di Kirchhoff e Bunsen, uno sviluppo che rivestì importanza anche da un punto di vista teorica fu quello legato all'uso, nel caso dei metalli pesanti, di sorgenti di eccitazione, diverse dalla fiamma del bunsen, che non era in grado di fornire l'energia sufficiente per favorire la transizione degli atomi dallo stato fondamentale allo stato eccitato. L'analisi veniva effettuata esaminando lo spettro risultante dalla scintilla scoccata tra due elettrodi del metallo da esaminare. Il notevole ed inaspettato numero di righe che si aveva per un singolo elemento e la diversità degli spettri di scintilla rispetto a quelli di fiamma (che noi oggi possiamo attribuire alla presenza nello spettro di scintilla degli spettri ionici a fianco degli spettri atomici) mal si conciliava con un'idea di atomi, intesi come particelle ultime costituenti la materia, non ulteriormente divisibili.

Questo aprì di fatto il campo a speculazioni sulla struttura ultima della materia (si vedano ad esempio gli articoli pubblicati in quegli anni da Lockyer e quindi preparò il terreno per una accettazione pronta da parte della comunità dei chimici delle prime idee sulla struttura atomica, successive agli esperimenti di J. J. Thomson (1856-1940) e alla scoperta dell'elettrone. L'opera di J. N. Lockyer nel campo dell'analisi spettrale fu, negli anni '70 del secolo scorso, estremamente abbondante. I suoi interessi, che spaziavano dall'analisi quantitativa agli studi sulla composizione del sole e delle stelle e alle teorizzazioni sulla "disassociazione" degli atomi elementari in parti ancora più semplici, sono documentati in molte pubblicazioni. Egli raccolse infine le sue idee in un libro, pubblicato anche in Italia con il titolo "Studii di analisi spettrale",

**G. KIRCHHOFF E R. BUNSEN**

**ANALISI CHIMICA BASATA SULLA OSSERVAZIONE DEGLI SPETTRI (ANN. CHIM. PHYS. III S., 1861, 62, 452)**

*E' noto che molte sostanze introdotte in una fiamma possiedono la proprietà di formare nello spettro di tale fiamma delle righe brillanti particolari. Si può fondare sull'esistenza di tali righe un metodo di analisi qualitativa che allarga considerevolmente il campo delle ricerche chimiche e permette di risolvere dei problemi sin qui inavvicinabili. Noi ci limiteremo in questa memoria ad applicare tale metodo all'analisi dei metalli alcalini e alcalino-terrosi, evidenziando il suo valore con una serie di esempi.*

*Le righe dello spettro sono tanto più visibili tanto più è elevata la temperatura della fiamma e tanto meno essa appare luminosa. La lampada a gas, già descritta da uno di noi, fornisce una fiamma con queste caratteristiche, che si presta quindi particolarmente all'esame delle righe brillanti che danno certi corpi.*

*La figura allegata rappresenta gli spettri prodotti da tale fiamma quando vi si introducono i cloruri di potassio, sodio, litio, stronzio, calcio e bario, il più possibile purificati. Si riproduce anche lo spettro solare per facilitare l'orientazione.*

***Il cloruro di potassio è stato preparato calcinando il clorato, purificato a sua volta con otto cristallizzazioni successive. Il cloruro di sodio è stato ottenuto trattando il carbonato con acido cloridrico e sottoponendo il prodotto ad un numero di cristallizzazioni ripetute. Il sale di litio è stato purificato con quattordici precipitazioni successive con carbonato di ammonio.***

***Risulta dalle nostre lunghe e minuziose ricerche, di cui non diamo qui i dettagli, che la natura della combinazione in cui il metallo è impegnato, la diversità dei fenomeni chimici che si producono in ciascuna fiamma e le differenze di temperatura che si ottengono nelle fiamme non esercitano alcuna influenza sulla posizione delle righe dello spettro corrispondente a ciascun metallo.***

***Per assicurarci con certezza che ogni metallo fa sempre apparire le stesse righe, abbiamo comparato gli spettri ottenuti con il metodo indicato sopra con quelli prodotti dalla scintilla che scocca tra gli elettrodi formati da differenti metalli. E' abbastanza agevole convincersi, anche senza fare ricorso a misure esatte, che le righe brillanti dello spettro di fiamma si ritrovano senza cambiamenti in quelli di scintilla. Indipendentemente da queste righe, lo spettro di scintilla ne presenta molte altre, che derivano in parte da metalli estranei contenuti negli elettrodi, in parte dall'azoto che riempie il tubo in cui gli elettrodi sono contenuti.***

***Sembra quindi fuor di dubbio che le righe brillanti dello spettro costituiscono un metodo infallibile per riconoscere la presenza dei metalli alcalini e alcalino-terrosi. Sono un mezzo più sicuro e rapido di ogni altro metodo analitico conosciuto, per rivelare quantità piccolissime di questi elementi.***

## **Sodio**

**Tra tutte le reazioni dello spettro, quella offerta del sodio è la più sensibile. La riga gialla  $Na\alpha$ , la sola che questo metallo fa nascere nello spettro, corrisponde alla riga D di Fraunhofer e si distingue per i contorni netti e molto luminosa. Se la temperatura della fiamma è elevata e la quantità della sostanza impiegata considerevole, si notano nelle vicinanze della riga le caratteristiche di uno spettro continuo. Le righe, prodotte da altre sostanze, che siano di per sé meno intense e che cadano vicino alla riga del sodio, diventano in tal caso ancora più deboli e spesso non appaiono distintamente se non quando essa inizia a scomparire.**

**Abbiamo fatto esplodere 3 milligrammi di clorato di sodio mescolato a zucchero in un angolo del laboratorio il più lontano possibile dall'apparecchio, mentre noi esaminavamo lo spettro della fiamma proveniente dalla nostra lampada a gas. Il volume dell'ambiente era all'incirca di 60 metri cubi. Dopo alcuni minuti la fiamma si colorò di giallo intenso e lo spettro presentò le righe caratteristiche del sodio, che scomparvero solo dopo una decina di minuti [Tenendo conto di vari fattori quali il volume della stanza, il peso del clorato di sodio, il tempo necessario perché le righe del sodio fossero visibili ecc. gli autori giungono a stimare che attraverso la loro metodologia si poteva determinare la presenza di sodio anche in quantità pari a un tremilionesimo di milligrammo].**

**A causa di questa grande sensibilità si può comprendere come sia raro che l'aria atmosferica non determini necessariamente la presenza del sodio. La superficie della terra è ricoperta per due terzi da una soluzione di cloruro di sodio per cui una tenue polvere di questa sostanza è certamente presente sospesa nell'aria... La presenza del cloruro di sodio svelata dall'analisi spettrale può farci fare anche un'altra riflessione. Se ci sono delle influenze catalitiche in grado di favorire la propagazione delle infezioni miasmatiche è possibile che una sostanza antisettica come il cloruro di sodio, sia pur presente in piccole quantità, abbia un effetto contrario alla propagazione di malattie epidemiche.**

**Sarebbe quindi possibile mediante osservazioni giornaliere mettere in relazione le variazioni di intensità delle righe spettrali del sodio con l'apparire ed il diffondersi di malattie epidemiche...**

**La posizione delle righe spettrali implica per ciascun elemento una proprietà chimica capitale immutabile come il peso atomico... Il nostro metodo di analisi promette tra l'altro di condurre a risultati preziosi nella distribuzione geologica degli elementi. Le poche esperienze da noi fatte portano già a concludere che il litio e lo stronzio sia pure in piccole quantità debbono esser considerato estremamente diffusi sulla crosta terrestre.**

**L'analisi spettrale potrà condurre alla scoperta di elementi sin qui sconosciuti. Se ci sono corpi presenti in natura in piccolissime quantità non rivelabili con gli ordinari metodi di analisi, l'analisi spettrale potrà invece permetterne la scoperta. La nostra esperienza ha già confermato questa ipotesi. Sulla base delle nostre osservazioni possiamo affermare con certezza che esiste un quarto metallo alcalino oltre al litio, al sodio e al potassio. Il nostro apparecchio indica per tale metallo due righe, una  $Cs\beta$  blu e debole e corrispondente quasi ad una analoga riga dello stronzio, l'altra  $Cs\alpha$  blu e posta verso la parte violetta dello spettro, intensa e nitida come quella del litio.**

**Se il nostro metodo promette di svelare la presenza di tracce di elementi disseminati sulla crosta terrestre, esso apre d'altro canto alle investigazioni chimiche un settore sino ad ora inesplorato che arriva anche al di là del nostro sistema solare. Poiché questo metodo di analisi richiede semplicemente l'osservazione di un gas incandescente, si comprende facilmente che esso possa essere applicabile all'atmosfera del sole e a quella delle stelle fisse; si ha solo una modificazione in seguito alla luce che emettono i nuclei di tali astri. In una memoria pubblicata da uno di noi [Kirchhoff], dal titolo "Relazioni tra il potere di assorbimento e di emissione dei corpi dovuti al calore e alla luce", è dimostrato teoricamente come lo spettro di un gas in combustione si trova invertito, cioè le righe brillanti diventano scure, quando una luce brillante e che fornisce uno spettro continuo si trova piazzata dietro la fiamma di questo gas.**

***Si può concludere da ciò che lo spettro solare con le sue righe scure non è altro che lo spettro inverso dell'atmosfera solare. Quindi per analizzare l'atmosfera del sole basta cercare quali sono gli elementi che introdotti alla fiamma danno delle righe brillanti che coincidono con le righe scure dello spettro solare. Ad esempio la riga rosso brillante prodotta dal cloruro di litio si trasforma in una riga scura allorché la fiamma è attraversata dai raggi diretti del sole. Se si utilizza il cloruro di sodio, appare distintamente nello spettro solare la doppia riga D; essa corrisponde alla riga gialla del sodio.***

**Dal punto di vista della didattica laboratoriale, l'esperienza didattica a livello di base che più si collega a quanto descritto è quella sui saggi alla fiamma di sali di alcuni cationi (soprattutto del I e II gruppo). Date le norme di laboratorio non si può andare oltre la visione di filmati (in alternativa al più l'esecuzione dell'esperienza da parte del solo docente). Ve ne propongo tre.**

**Il primo è più riuscito sul piano dell'effettiva visualizzazione dei saggi.**

**[https://www.youtube.com/watch?v=1EXr\\_L7Ojqg](https://www.youtube.com/watch?v=1EXr_L7Ojqg)).**

**Il secondo appare più attento al rispetto delle normative di sicurezza. (vederlo da you tube con i sottotitoli)**

**<https://www.youtube.com/watch?v=kkBFG1mTSBk&t=29s>.**

**Il terzo di fatto costituito da una sequenza di diapositive può essere tuttavia un ponte tra saggi alla fiamma e spettri di emissione**

**<https://www.youtube.com/watch?v=Bd0A44lv2OI>.**