A. Casares e a espectroscopía no S. XIX

Xosé Anxo Freire Pais, IES A. Xelmírez I , Santiago.

The introduction of the spectroscope by Bunsen and Kirchhoff in 1860 became possible the detection of new elements hitherto unknown. Two years later A. Casares knew about their activities, and soon, he was able to buy one spectroscope and he begun to work with this new technique. In 1866 he published a practical work entitled "Tratado práctico de Análisis Químico de las aguas minerales y potables" which included the new analitical technique, but before that he had published important papers.

A espectroscopía, antecedentes históricos e fundamento teórico.

A espectroscopía é unha técnica experimental que permite analizar a presenza de elementos químicos metálicos mediante a observación das cores emitidas polas substancias ao seren quentadas á chama dun acendedor "Bunsen." Aínda que foron Bunsen e Kirchhoff os primeiros en perfeccionar e traballar sistematicamente con esta técninca para detectar e analizar tódolos catións ate entón coñecidos, polo que son considerados en toda a literatura científica coma os pais da espectroscopía, houbo antecedentes en outros moitos científicos que dalgún xeito observaron e investigaron as cores dos espectros.

Newton no ano 1666 demostrou que a luz branca procedente do sol, ou de outra fonte luminosa, está composta pola combinación de varias cores. Tamén, con anterioridade, comprobara que a luz vermella e a luz azul se diferenciaban na súa refractabilidade, e que a cor azul presenta un índice de refracción maior có da vermella. Observou que ao pasar a luz branca atraveso dun prisma triangular de vidro esta se descompoñía nas sete cores do arco da vella, a este fenómeno denominouno **espectro da luz branca**. Tamén comprobou que, se combinaba as cores procedentes do espectro da luz branca facéndoas pasar atraveso dun novo prisma, ocorría o fenómeno inverso, a recomposición da luz branca a partires das cores que a compuñan.

O boticario e químico alemán Andreas Sigismund Marggraf[1] (1702-1782) defensor da teoría do floxisto, famoso sobre todo por: illar o azucre (glicosa) a partires da remolacha e posteriormente da caña de azucre; tamén obtivo o ácido fórmico por destilación de formigas e comparouno co ácido acético; illou o cinc puro a partires do quentamento de calamina con carbón, aínda que este proceso fora patentado seis anos antes por William Champion.

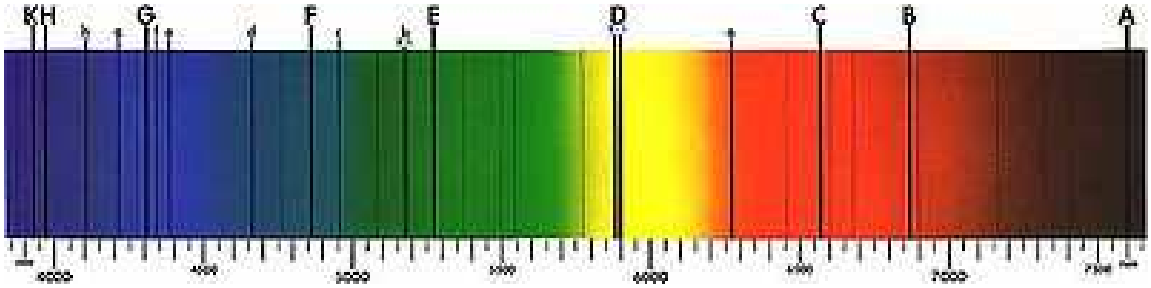
Tivo grandes contribucións á química analítica do seu tempo, introducindo os métodos de precipitación na análise química. A súa aportación como antecedente á espectroscopía foi a identificación, no ano 1758, das diferentes coloracións que daban os sales sódicos e potásicos cando eran sometidos ao un quentamento á chama, constituíndo unha nova forma de diferenciar ambos catións, así coma tamén a súa utilidade na industria pirotécnica.

W. Hyde Wollaston[2] (1776–1828), físico, químico e médico Británico, que descubriu o Rodio e o Paladio, foi o primeiro en observar no ano 1802 as raias escuras no espectro da luz solar, sen afondar nas súas observacións.

---

[1] en HUDSON, J.: "The History of Chemistry", 1992 (pax 125)
[2] en LADENBURG, A: "Histoire du developement de la chimie", Paris, 1911 (pax 306)

Joseph von Fraunhofer (1787-1826) óptico, astrónomo e físico alemán, mellorou o método para a obtención de cristais perfectos para a óptica e atopou un método preciso para medir a dispersión da luz nos cristais. Inventou a rede de difracción e un método para medir a lonxitude de onda da luz. Cun telescopio de óptica excelente comprobou que os espectros da luz emitida polo Sol, Sirio e outras estrelas presentaban raias espectrais diferentes entre si. Pero a súa contribución máis salientable, pola que aínda se coñece hoxe en día, foi o detallado estudo das liñas negras do espectro da luz solar ***liñas de Fraunhofer no ano 1814.***



Detalle dun espectro onde se observa, na parte inferior, a escada numerada que neste caso é a lonxitude de onda en Å (Ångström), onde destaca o doblete da raia D do sodio.

Posteriormente, no ano 1822, J. Herschell (1792-1871), astrónomo e físico británico, observou as raias luminosas do espectro da chama coloreada pola presenza dun sal metálico, fenómeno que fora estudado tamén por Talbot e Brewster, e que Schwan[3] estudouno con grande precisión para o sal mariño. Xa Fraunhofer encontrara a coincidencia da raia D do espectro solar coa amarela do sodio, e agora foi Brewster no ano 1836 o que identificou as raias do potasio no espectro solar de Fraunhofer.

Anders Jonas Ångström (1814-1874) Astrónomo e físico sueco, director do observatorio de Uppsala, nunca foi recoñecido como o fundador ou pai da espectroscopía, a pesares de que no ano 1853 presentou a investigación *Optiska Undersökningar* na Real Academia das Ciencias de Suecia, na que establece que: *unha chispa eléctrica produce dous espectros, un do electrodo metálico e outro do gas polo que atravesa e, ademais, que un gas incandescente emite raios luminosos que teñen a mesma lonxitude de onda que os que pode absorber.* Tamén combinou o espectro coa fotografía para estudar mellor a luz solar, onde descubre a presencia de hidróxeno no ano 1862. A unidade Ångström (1 Å =1. 10^{-10} m) foi moi utilizada para medir lonxitudes de onda ata mediados do S. XX. Foi galardoado coa medalla Rumford no ano 1872.

Na década de 1850 os estudos sobre espectros, realizados por William Swan, profesor da Scottish Naval and Military Academy, constataron a grande sensibilidade da análise espectral, para detectar cantidades moi pequenas de certos elementos como o sodio. O cloruro de sodio que está case sempre presente en ínfimas cantidades tanto no aire ambiental, coma na superficie de moitos corpos, explica a presenza xeneralizada da liña D do sodio, motivo polo que recomenda extremar as precaucións ante a pureza dos materiais usados e da chama do lume empregado.

[3] LADENBURG, A (op. cit) (pax 307)

Os traballos de Bunsen e Kirchhoff

Gustav Robert Kirchhoff (left) and Robert Wilhelm Eberhard Bunsen. Courtesy Edgar Fahs Smith Memorial Collection, Department of Special Collections, University of Pennsylvania Library. http://www.chemheritage.org/discover/online-resources/chemistry-in-history/themes/the-path-to-the-periodic-table/bunsen-and-kirchhoff.aspx

No ano 1860 os investigadores Robert W. Bunsen (1811-1899) e Gustav R. Kirchhoff (1824-1887), traballando na Universidade de Heildelberg, remitiron unha memoria á revista Poggendorffs Annalen[4], na que se informaba dos achádegos encontrados nos seus traballos sobre os espectros de moitos sales dos metais alcalinos e alcalino-térreos, traballos realizados dende o ano anterior ata esa data.

Na primeira memoria[5] informábase sobre os traballos realizados con sales dos metais alcalinos e dos alcalino-térreos. Constatan que as **raias** do espectro, dos diversos sales analizados, son tanto máis visibles, canto máis alta é a temperatura da chama e menor a potencia luminosa desta. Iso motivou que deseñaran e fabricaran un acedendedor que proporcionase moita maior temperatura que os convencionais e de pouca luminosidade, aínda hoxe se usa en moitos laboratorios o chamado acendedor Bunsen.

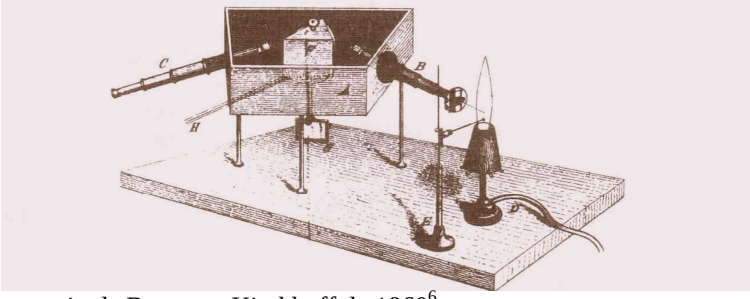
Tamén deseñan un aparato, denominado espectroscopio, que describen así:

O aparato componse dunha caixa de base trapezoidal, coas paredes ennegrecidas, formando un ángulo de 58º entre si as paredes oblicuas, levan dous anteollos, o ocular do primeiro substitúese por un disco de latón cunha fenda delgada vertical, diante da que se coloca a chama do mecheiro no que se introduce un fino fío de platino encorvado en espiral sobre o que se coloca un globuliño do cloruro metálico que se vai examinar. No interior hai un prisma de 60º sostido sobre un espello e un disco de laton mobible para poder facer xirar o prisma, ao outro lado hai un anteollo cunha escala de divisións situada moi cerca, de xeito que polo ocular poidamos ver simultaneamente as cores do espectro e as raias numeradas da escala.

---

[4] A publicación científica alemana máis importante e prestixiosa naquel momento, que substituira aos Annalen der Physik und Chemie no ano 1824.

[5] Poggendorffs Annalen, t. 110, p. 161 (1860)



O espectroscopio de Bunsen e Kirchhoff de 1860[6]

Intensidade das raias espectrais:

Bunsen e Kirchhoff observaron que a diferente temperatura debida á chama do acendedor utilizado non exerce ningunha influenza sobre a posición das raias do espectro, pero que se obtén un espectro tanto máis intenso canto máis intensa sexa a temperatura da chama; tamén comprobaron que de todas as combinacións dun metal, a máis volátil é a que dá as raias máis intensas. Falan da importancia de regular o diámetro da fendedura e tamén de que a luz sexa pouco intensa, para facilitar a comparación coas raias do espectro emitido polo metal.

Utilizando un carrete de Ruhmkorff para producir chispas de indución, a intervalos de tempo moi pequenos, introduciron en finísimos fíos de platino fragmentos de potasio, de litio, de sodio, de calcio e de estroncio en tubiños pechados hermeticamente, quedando libres as extremidades de ambos fíos de platino, colocando cada tubo fronte á fendedura do aparato, faise saltar a chispa de indución producida polo carrete Ruhmkorff. O resultado foi que as raias do espectro non cambiaron de posición con respecto ás que se obteñen coa chama do acendedor Bunsen, pero constataron que tamén aparecen outras raias, debidas ao platino e tamén á presenza do ázoe (nitróxeno) que quedaba nos tubos, pois o osíxeno quedara fixado nos eléctrodos.

Estudo dos metais alcalinos e alcalino-térreos:

Bunsen e Kirchhoff van analizando as raias espectrais de diversos compostos de cada un dos metais alcalinos e dos alcalino-térreos, usando, ao principio, substancias moi puras. Comparando os espectros de óxidos, cloruros, bromuros, ioduros, fluoruros, nitratos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, silicatos, etc.

O sodio é o elemento máis sensible para o espectroscopio, a raia amarela brillante coincide exactamente coa raia D escura de Fraunhofer. Cantidades ínfimas de cloruro de sodio son suficientes para producir esta raia no espectro; O aire contén sempre pequenísimas proporcións de cloruro de sodio, que se depositan xunto co po nos obxectos, basta con sacudir un libro a uns metros do aparato para que apareza a raia do sodio con moita intensidade. (o orixinal contén moitísimos máis detalles, que aquí so omiten, e só describirei a cor das raias nos seguintes)

O litio da unha raia amarela débil Liβ e outra vermella brillante Liα.

O potasio dá unha raia no inicio da cor vermella Kα e outra no violeta Kβ.

O estroncio (O espectro dos metais alcalino-térreos é moito máis complexo que o dos alcalinos) Neste metal non hai ningunha raia na zona do verde, pero hai 8 raias das que seis están na zona do vermello, unha laranxa e outra azul.

[6] en HUDSON, J. *op. cit. p. 126*

O calcio presenta unha raia verde Caα e unha laranxa,moi intensa, enteiramente característica Caβ, pero da, ademais, outra entre o azul e o violeta.

O bario presenta dúas raias verdes Baα e Baβ moito máis intensas que as demais, e tamén outra Baγ algo menos sensible pero tamén característica.

Vantaxes de estes ensaios:

Todos estes ensaios, que se fixeron directamente se o sal é algo volátil ou, no caso de sales moi pouco volátiles, tratándoos previamente con ácidos clorhídrico, fluorhídrico, fluoruro de amonio so ou en presenza de ácido sulfúrico ou clorhídrico; presentan, estes ensaios, grande vantaxe e sinxeleza aos xeólogos e mineraloxistas, para poder determinar con seguridade e con pequenísimos fragmentos a natureza dos minerais da codia terrestre, fronte aos tediosos e caros procedementos analíticos comúns.

Entre os precipitados que serven para caracterizar a un metal, moitos son brancos e moi poucos de cor; ademais esta cor non é constante e pode depender do estado de división do precipitado, pero tamén da presenza de impurezas que poden alterar a cor de xeito que non se recoñeza o metal presente. Pola contra, as cores das raias aparecen intactas, e non varían coa presenza de substancias estrañas.

As posicións destas raias no espectro implican unha propiedade química capital, e dunha natureza tan inmutable como o mesmo peso atómico; e polo tanto poden determinarse cunha exactitude case matemática.

As vantaxes son:

Nunha pinga de auga de mar, evaporada no estremo dun fío de platino, presenta unha forte reacción do sodio, despois a reacción do calcio, humedecendo o residuo con ácido clorhídrico. Se tratamos uns decigramos de residuo de auga mariña con ácido sulfúrico e despois con alcohol, obtéñense as raias características do litio e do potasio. A presenza de estroncio nas augas do mar vese facilmente tratando as incrustacións das caldeiras dos buques de vapor.

Non vou reflexar aquí, polo miúdo, cada unha das doce utilidades ensaiadas por estes grandes traballadores da química, que relatan detalladamente nas súas memorias, pero citarei algúns dos casos estudados por eles:

As augas minerais de Dürckein ou Kreutznach conteñen Na, Li, K, Ca e Sr.

A cinxa dun cigarro tratada con HCl teñen Li, Na, K e Ca.

Os tubos de ensaio usados en análise teñen Na, K, Ca e Li.

A ortosa de Baveno ten Na, K, Li, Ca e Al; o mesmo presenta a adularia de S. Gotardo. A labradorita ten Na, K, Ca e pouquiño Li. Mentres que a labradorita de Córcega non contén Li.

A mosandrita de Brewig e a tscheffinita do ural só ten Na e Ca.

A melinófana de Lamoe ten Na, Ca e Li.

A scheelita e a sfena só deron as raias do Ca.

Moitas calizas neptunianas teñen ademais de Ca algo de Sr, que case non se detecta por vía precipitación, pero facilmente se observa a raia Srδ.

Importancia para a identificación de novos elementos:

Fan fincapé en que, se existen elementos diseminados na natureza, e en cantidades bastante pequenas que pasaron inadvertidos aos nosos métodos comúns de análise química, pode esperarse descubrilos pola simple inspección do seu espectro.

De feito estes autores deron a primeira noticia, en maio de 1862, de que existía un novo metal alcalino ademais dos citados Li, Na e K; cun espectro tan simple como o espectro do litio, con dúas raias azúis unha moi próxima ao violeta Csα e outra máis débil Csβ próxima á raia do Srδ. A este elemento, descuberto pouco despois da publicación da primeira memoria nos Anales de Poggendorff, analizando as augas de Dürkhein, denomináronо cesio, do latín *caesius* pola cor azul das raias.

Un mes máis tarde, en xuño de 1862, publican tamén na segunda memoria dos Anales de Poggendorff[7] o descubrimento doutro metal alcalino na lepidolita de Saxonia, para isto obteñen en disolución os álcalis separados, polo método habitual, dos demais elementos. Tratando a disolución con bicloruro de platino obtense un abundante precipitado, que seguindo o método de separación, van aparecendo as raias dos metais alcalinos e alcalino-térreos coñecidos, pero pronto aparecen novas raias, descoñecidas ata entón, no vermello, no amarelo e no verde. A magnífica cor vermella intensa, destas raias do novo metal alcalino, moveunos a darlle o nome de rubidio, Rb, do latín *rubidus*, palabra que os antigos usaban para denominar ao vermello máis intenso.

Explican detalladamente, na segunda memoria, como obteñen o rubidio e determinan o equivalente, as súas propiedades e o seu estado natural.

Máis aportacións de Bunsen e Kirchhoff á interpretación dos espectros:

Nos talleres de instrumentos de óptica e astronomía de Mr Steinheil de Munich fabricaron un espectroscopio moito mellor que o elaborado polos propios científicos, con prismas de vidro flintglass e anteollos moi perfeccionados, que permite observar o espectro dunha luz artificial coa a mesma intensidade que o espectro solar. O novo aparato permite, ademais, a comparación rigorosa dos espectros producidos simultaneamente por dous focos luminosos, e medir a posición das raias mediante unha escala micrométrica, cun novo brazo tamén xiratorio, ao igual que o do ocular, contén dúas lentes converxentes de 8 aumentos, unha moi cerca do prisma e a outra ao final do brazo, onde hai unha escala, que reflexada sobre a cara anterior do prisma chega ao ollo do observador que mira polo primeiro anteollo. A fendedura do terceiro brazo só queda libre pola metade superior, por onde atravesan directamente os raios dun dos focos luminosos, a metade inferior está cuberta por un pequeno prisma equilátero de vidro, que, por reflexión total, envía os raios do outro foco luminoso, podendo comparar así a concordancia ou non de ambos espectros.

O día 6 de agosto de 1860 Kirchhoff envía unha carta a Herr Erdmann, da academia das ciencias de Berlín, comunicándolle os resultados das investigacións ao respecto da análise química da atmosfera solar. Conclúe que o sol ten unha atmosfera gasosa, moi quente, que envolve a un núcleo aínda moito máis quente. Se puideramos observar directamente esta atmosfera, notaríamos as raias do espectro brillantes dos elementos que a compoñen; pero como a luz emitida polo núcleo é moito máis intensa, obra sobre as raias debidas aos elementos da atmosfera solar, de xeito que as raias brillantes parezan escuras, non vemos o espectro solar por si mesmo, senón a súa imaxe en negativo. Isto permite determinar con igual exactitude a natureza dos metais contidos na atmosfera solar, explicando deste xeito as liñas de Fraunhofer.

Para comprobar esta hipótese deseñan o experimento que citamos a continuación: Quentando á chama do acendedor Bunsen un fío de platino, ate o vermello vivo, elevando a súa temperatura ate fundilo por medio dunha corrente eléctrica, observamos un espectro continuo, sen raias nin escuras nin brillantes.

[7] Poggendorffs Annalen, t. 100, p. 311 (1862)

Introducindo despois este fío de platino candente na chama dun alcohol moi acuoso que contén cloruro de sodio en disolución, pódese observar con suma claridade a raia escura D do sodio, na mesma posición que a de Fraunhofer.

Ábrese así un campo importante na astronomía, primeiro estudando a atmosfera solar, podemos penetrar no segredo da composición das estrelas máis lonxanas, a raia D do sodio non está presente no espectro de Sirio nin no de Polux, podendo concluír que este elemento químico non forma parte das súas atmosferas. É interesante citar aquí a poética comparación dos espectros coa música que fai Foucault (1819-1868):

> "*Qué importan os 30 millóns de leguas que nos separan do sol? Cada substancia reducida a vapor vibra coma unha harpa con sonoridade propia, que lanza os seus raios ao espazo como notas luminosas dotadas dun timbre inalterable, capaces de salvar as maiores distancias. O prisma espalla no espectro os seus innumerables raios, que están como numerados por orden, encerrando os signos característicos das substancias coñecidas*"[8]

Tamén será interesante na medicina homeopática, xa nesa época, censurada por non poder detectar os medicamentos en doses infinitesimais, pero coa espectroscopía non se precisa máis que cantidades ínfimas para seren detectadas.

D. ANTONIO CASARES E A ESPECTROSCOPÍA.

Como é posible que un científico na Universidade de Santiago de mediados do Século XIX, eminentemente literaria, fixera ciencia de tan elevado nivel e fose dos primeiros na Península en practicar, replicar e as veces innovar nunha ciencia aínda incipiente, que necesitaba tanto do talento do científico como de instrumentos custosos?
Non só tiña a dificultade do atraso atávico de Galiza, tanto a nivel industrial como, sobre todo, de comunicacións coa meseta e con Europa.

Como é que era quén de ser un dos primeiros en ter novas dos traballos e descubrimentos dos científicos máis salientables da Europa do seu tempo?

Non só tivo acceso aos traballos das figuras europeas relevantes, senón tamén foi quén de replicalos, practicalos e buscarlle utilidade para a sociedade galega.

Non estamos seguros de se sabía alemán ou non, pero sabemos que coñecía o francés, dado que pasou certo tempo en París.

Tamén temos constancia de que un grupiño de xente moi interesante, da Sociedade Económica de Amigos do País de Santiago, na que Casares foi catedrático de química, recibía todo tipo de revistas procedentes das Sociedades Científicas de Francia, tanto de agricultura como de ciencias físicas, químicas e naturais. Os socios e os editores aproveitaban os artigos interesantes para o país galego, relativos á agricultura, á veterinaria, á química e á medicina, para publicalos no seu Periódico da Sociedade Económica de Santiago, xornal que tiña unha tirada de 3 números mensuais, saía os días 10, 20 e 30 de cada mes, este xornal contiña así mesmo noticias de outras sociedades científicas españolas, así como extractos de leis da Gaceta de Madrid. Aínda que non coñecese o alemán, as revistas francesas facían as traducións dos traballos das Academias alemana e británica con moita prontitude. Finalmente engadir que moitos

[8] Tomado de (L´ami des sciences, 11 maio 1862) citado na Revista de los progresos de las ciencias, exactas, físicas y naturales, pax 532, Madrid 1862

membros do grupo de Santiago traducían as revistas francesas ao español para seren inseridas no seu periódico.

Tampouco sabemos como tivo acceso aos traballos e publicacións de Bunsen e Kirchhoff, non sabemos se foi atraveso da lectura e tradución dos "Poggendorffs Annalen" en alemán, ou a traveso da tradución francesa destes anais polas Sociedades Científicas de París, que sería o máis seguro; tamén queda unha terceira vía, como foi a publicación das traducións do francés ao español feita por L. Grandeau[9] (1834-1911) deses traballos de espectroscopía na Revista de los Progresos de Las Ciencias, exactas, físicas y naturales, 1862 Libro anual que se publicaba en Madrid e que chegaba ás Universidades españolas.

Sexa cal fose a forma en que tivo o contacto coas memorias de Bunsen e Kirchhoff, D. Antonio Casares non esperou nada para practicar con tan novedoso método de análise. Na lectura da segunda memoria, dos científicos alemáns, faise alusión á compra dun espectroscopio moi avanzado, a un fabricante de instrumentos ópticos de Munich,Herr Steinheil, que xa citamos anteriormente. Na mesma Revista dos Progresos das Ciencias pódese encontrar a información de que, moi poucos meses despois da adquisición de Bunsen e Kirchhoff en Munich, xa se fabricaban en Paris con algunhas modificacións feitas por Salleron e Ferrier; e tamén nos talleres de M. Duboscq; todas estas informacións pódense ver publicadas nos artigos e traducións de L. Grandeau[10], incluso na tradución da Revista do Progreso das Ciencias, 1862, antes citada.

D. Antonio Casares levaba anos traballando na análise das augas minerais de diversas fontes e mananciais galegos, das que se teñen constancia polas súas publicacións, así dende o ano 1837 no que publica a "*análise das augas de Caldas de Reis e de Cuntis*"; tamén nese ano as *de Arteixo*, ata o ano 1862 levaba analizado e publicados 22 artigos cos resultados e os métodos das análises realizadas en 18 lugares de Galicia, Loeches e o norte de Portugal.

No ano 1863 escribe "*Modo práctico de recoñecer as boas augas potables*", que se publica no periódico da Sociedade Económica de Amigos do País de Santiago, na Revista Médica e tamén no Restaurador Farmacéutico.

No ano 1864 publica "*Análise das augas ferruxinosas do Incio*", e tamén "*Análise das augas de Mondariz*".

En 1866 "*Análise das augas minerais das Burgas de Ourense*".

No ano de 1863 xa escribe un artigo sobre espectroscopía: "*Espectro do Talio*"[11] na revista da Sociedade Económica de Amigos do País de Santiago, este feito lévanos a crer que Casares xa dispuña dun espectroscopio nestas datas.

No tomo XVI da mencionada Revista de los Progresos de las Ciencias, correspondente ao ano 1866, figura un artigo con data de 16 de febreiro dese mesmo ano titulado: "ANALISIS QUÍMICA. *Descubrimiento de los dos nuevos metales rubidio y cesio en varias aguas minerales de Galicia; por D. ANTONIO CASARES, Catedrático de química de la Universidad de Santiago y corresponsal de la Academia*".

---

[9] L. GRANDEAU;: traduce ao francés a obra do alemán Wohler: "*Elements de Chimie Organique et Inorganique*" , 1858. Tamén é o autor, traductor, da versión española das memorias de Bunsen e Kirchhoff publicadas na Revista de los progresos de las ciencias, exactas, físicas y naturales, Madrid 1862 , p. 205-219 e varias máis.

[10] Revista de los progresos de las ciencia, op. cit. pp 460-461 (1862)

[11] Espectro del Talio. Revista de la Sociedad Económica de Amigos del País, Santiago 1863, nº 65, pp 370.

Neste artigo, D. Antonio Casares, relata como o verán anterior, **é dicir, no verán de 1865**, decide volver a analizar as augas das Burgas de Ourense, as de Sousas en Verín, moi parecidas na súa composición ás de Vichí, e as de Louxo en A Toxa que xa analizara no ano 1840. A intención desta nova tentativa era investigar se nas augas de Galicia había presenza dos novos elementos, rubidio e cesio, detectados por Bunsen e Kirchhoff nas augas de Kreutznach. Fai referencia ao "espectróscopo"[12] deste xeito:

Espectroscopio Orixinal utilizado por D. Antonio Casares. Museo da Facultade de Farmacia da USC. (foto: Anxo Freire)

"El espectróscopo está construido por Duboscq; su micrómetro se halla dividido en 240 partes; el grado 100 corresponde á la raya D. del sódio. Los ensayos los ejecuté de la manera conocida, mojando y untando alambres de platino en los líquidos ó precipitados, é introduciéndolos en la llama del hidrógeno, por no tener gas del alumbrado".

…Deduzco que las aguas de Loujo son relativamente ricas en césio y en rubidio, y que es fácil obtener con ellas y á poco coste cantidades regulares de sus compuestos, dejándolas evaporar espontáneamente en tiempo de verano, y utilizando las aguas madres, para tratarlas después por el método aconsejado por Mr. Grandeau al hablar de la obtención de estos metales.

…en el espectróscopo, presentó claramente las rayas α, ß del potasio, las ß,α y γ del rubidio, y las ß y α del cesio, aunque duraron poco tiempo las de los dos últimos metales; pero de todos modos, es segura su existencia en las aguas de Verin.

… Hay pues rubidio, aunque en muy corta cantidad, en el agua de las Burgas de Orense. No puedo decir lo mismo del cesio; tal vez también lo contengan, pero será preciso evaporar mayor cantidad de liquido para descubrirle.

Posteriormente, no mesmo ano de 1866, publica os resultados dos traballos realizados nas augas minerais: *Tratado práctico de analisis quimica de las aguas*

[12] Palabra que utiliza Casares en todos os seus traballos desta época.

minerales y potables: con indicación de las fuentes de aguas minerales mas notables de España. Librerías de D. Angel Calleja, 1866, Madrid, Lima.

Neste tratado aborda as análises químicas cualitativas e cuantitativas, mediante marcha analítica, por precipitación, tamén usa os ensaios á chama e por suposto explica o novo método espectroscópico para a análise de substancias presentes en cantidades ínfimas, que non poden ser detectadas mediante a análise tradicional. A análise espectral está descrita no capítulo IV deste tratado, abarca dende a páxina 24 ate a 30, ambas incluídas. Indica as posicións das raias espectrais que se observan se hai Rb : dúas vermellas na posición 64 do micrómetro, dúas un pouco máis claras no 92, dúas verdes no 117 e 122, e dúas violadas no 188 e 190. A presencia do Cs caracterízase por dúas vermellas no 94 e 96, unha amarela máis ancha no 98 e 99, e dúas azúis no 158 e161. Describe o método e o coidado e limpeza dos materiais.

No ano de 1867 sae unha nova edición do seu famoso manual de química: *Manual de química general, con aplicaciones á la industria, y con especialidad á la agricultura.* Madrid y Santiago, segunda edición, 1867, Librerías de D. Angel Calleja, editor , Lima, casa de los señores Calleja y Cía.

Nesta nova edición inclúese a técnica da análise espectroscópica no Capítulo XXVII- Onde describe os descubrimentos de dous novos metais alcalinos, o rubídio e o cesio polos investigadores Bunsen e Kirchhoff e tamén o descubrimento do espectro do talio, que Casares simboliza como Th, polo químico M. Crookes e que posteriormente illou M. Lanuy. A descrición da técnica espectroscópica non está tan descrita polo miudo como o facía na obra da Analise química das augas minerais e potables no ano 1888, penso que isto foi debido a que se trataba dun manual de química xeral, para estudantes de bacharelato e primeiros cursos da universidade, mentres que o tratado da análise das augas estaba destinado a expertos na química.O único que se bota de menos é un debuxo do aparato, en ambas obras, pero nesa época era moi costosa a edición con figuras.

Espectroscopio do museo do Xelmírez I, mercado no curso 1895-96 por 440 pesetas. (Foto: Anxo Freire)

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

AA.VV. Periódico de la Sociedad Económica de Santiago, Todos os números comprendidos entre os anos 1860 ata 1866

BABOR e IBARZ, *Química General*, Ed. Marín, 1962

CARRERAS, SÁNCHEZ e YUSTE. *Espectros luminosos: dos átomos ás estrelas*, Boletín das Ciencias,ENCIGA, nº 70, 2010, pp: 45-60.

CASARES, A. [1] *Espectro del Talio*. Periódico de la Sociedad Económica de Amigos del País, Santiago 1863, nº 65, pp 370.

CASARES, A. "ANALISIS QUÍMICA. *Descubrimiento de los dos nuevos metales rubidio y cesio en varias aguas minerales de Galicia,* tomo XVI Revista de los Progresos de las Ciencias, ano 1866

CASARES, A. *Tratado práctico de analisis quimica de las aguas minerales y potables: con indicación de las fuentes de aguas minerales mas notables de España.* Librerías de D. Angel Calleja, 1866, Madrid, Lima.

CASARES, A. *Manual de química general, con aplicaciones á la industria, y con especialidad á la agricultura.* Madrid y Santiago, segunda edición, 1867, Librerías de D. Angel Calleja, editor , Lima, casa de los señores Calleja y Cía.

GRANDEAU, L. en *Revista de los avances de las ciencias exactas, físicas y naturales*, Madrid 1862

HUDSON, J.: "*The History of Chemistry*", MacMillan, Cambridge, 1992

LADENBURG, A: "*Histoire du developement de la chimie*", Paris, 1911

MILLAR, D; MILLAR, I; MILLAR, J e MILLAR, M; : *Diccionario básico de científicos*, Ed. Tecnos. Madrid, 1994