

из истории физики

"Закон Праута" и открытие аргона *

А.А. Матышев

Описывается открытие первого благородного газа — аргона, отмеченное сразу двумя Нобелевскими премиями 1904 года.

PACS numbers: 01.65.+g, 82.33.Tb, 94.10.Fa

Содержание

1. Введение (1357).
2. Предыстория открытия аргона (1358).
3. Открытие аргона (1362).
4. Заключение (1380).

Список литературы (1380).

1. Введение

В физической литературе открытие благородных газов описано очень скромно, между тем история этого открытия, лежащего на стыке химии и физики, весьма интересна и поучительна.

Начать рассказ об открытии аргона целесообразно с замечания о том, что в истории естествознания нет четкого определения понятия "открытие элемента". Некоторые элементы считаются открытыми с момента выделения соответствующих веществ в чистом состоянии. Типичным примером является открытие фтора: минерал фтора — плавиковый шпат CaF_2 — был известен в средние века, в 1670 г. была синтезирована плавиковая кислота HF , в 1780 г. шведский химик К. Шееле высказал мысль, что в плавиковой кислоте содержится неизвестный элемент, а в 1793 г. А. Лавуазье поместил радикал плавиковой кислоты (т.е. фтор) в таблицу простых тел. Однако общепризнанным считается, что фтор открыл французский химик Муассан в 1886 г., выделив его в виде чистого газа [1, кн. 2, с. 3].

Иным критерием "открытия элемента" служит выделение специфического соединения, содержащего элемент.

* Статья была написана по случаю столетия присуждения Нобелевских премий по физике и химии 1904 г.

А.А. Матышев. Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, радиофизический факультет, 195256 Санкт-Петербург, ул. Политехническая 29, Российская Федерация
Тел. (812) 552-75-16. Факс (812) 552-95-16
E-mail: matyshev@mail.spbstu.ru

Статья поступила 28 февраля 2005 г.,
после доработки 4 апреля 2005 г.

Так, в 1789 г. немецкий химик М.Г. Клапрот получил из саксонской смоляной руды двуокись урана UO_2 , которую счел новым металлом, назвав его ураном. Несмотря на то, что в 1841 г. французский химик Э. Пелиго (выделивший чистый уран), показал, что уран Клапрота не элемент, а двуокись, датой открытия урана считается 1789 г. [2, с. 203].

Наконец, некоторые элементы считаются открытыми с момента обнаружения физическими или химическими методами их наличия в природе. Так, например, элемент таллий считается открытым английским ученым У. Круксом, обнаружившим в 1861 г. с помощью спектрального анализа новую линию светло-зеленого цвета в спектре пыли от сернокислотного производства. Выделен же таллий был в следующем году французским химиком К.-А. Лэми. В то же время дата обнаружения в спектре солнечного излучения в 1868 г. французом Ж. Жансеном и англичанином Дж. Локьером ярко-желтой линии гелия D_3 (на самом деле являющейся триплетом) не всегда считается датой открытия гелия. Чаще упоминается, что гелий был открыт в 1895 г. английским химико-физиком У. Рамзаем и независимо шведами П. Клеве и Н.А. Лангле [2, с. 55], хотя об обнаружении линии гелия в вулканических газах Везувия еще в 1881 г. сообщил итальянский ученый Пальмиери [1, кн. 1, с. 28]. Случай с гелием позволяет заметить: если говорить об открытии нового элемента просто как о факте его существования, то датой открытия гелия, может быть, и следовало бы полагать 1868 г., но датой открытия *благородного газа гелия*, несомненно, является 1895 г.¹.

Именно исходя из вышеизложенного следует считать, что первый благородный газ и соответственно новый химический элемент аргон был открыт в 1894 г., хотя впервые фактически чистый аргон был выделен выдающимся английским химико-физиком Г. Кавендишем в 1785 г.

В связи с историей открытия аргона следует также упомянуть, что основные газы, входящие в состав сухого атмосферного воздуха, были открыты химиками еще в

¹ Из приведенных примеров видно, что *история науки*, в отличие от науки (понимаемой здесь только как естествознание), носит очень субъективный характер, проявляющийся даже в таком, казалось бы, объективном деле, как установление даты научного открытия.

XVIII в. Так, азот открыл шотландец Д. Резерфорд в 1772 г., кислород открыли независимо в 1774 г. англичанин Дж. Пристли и швед К. Шееле, углекислый газ открыл в 1756 г. англичанин Дж. Блэк, водород (как составную часть воды) открыл в 1766 г. англичанин Г. Кавендиш. Как теперь известно, следующей после азота (78,09 %) и кислорода (20,95 %) составляющей земной атмосферы является аргон (0,93 %), т.е. примерно каждая 107-я молекула воздуха — аргоновая, тогда как углекислого газа в нем примерно в 30 раз, а водорода в 17 500 раз меньше, чем аргона. Между тем на протяжении почти всего XIX в. и химики, и физики считали, что в воздухе нет неизвестных газов, хотя фактически чистый аргон, как уже упоминалось выше, был выделен из воздуха Г. Кавендишем еще в 1785 г.! Сейчас кажется удивительным, что ни сам Кавендиш не придал значения своему открытию² и никто другой на протяжении последующих ста лет не попытался целенаправленно обнаружить инертную составляющую атмосферы.

Парадоксально, но факт: ничем не помог в открытии первого благородного газа и "периодический закон" Менделеева, впервые сформулированный в 1869 г. в статье "Соотношение свойств с атомным весом элементов": "Элементы, расположенные по величине их атомного веса, представляют явственную *периодичность свойств*" [3, с. 76]. Более того, неверно сформулированная теоретическая довеска (в виде только что процитированного "периодического закона") к эмпирически нащупанной таблице заставила Менделеева с августа 1894 г. по март 1900 г. тщетно оспаривать открытие элемента аргона, существование которого явно противоречило³ "периодическому закону".

Поэтому следует констатировать, что хотя аргон был открыт случайно (в том смысле, что до его открытия никто не подозревал о его существовании), но это открытие произошло все же в результате *целенаправленно проведенного физического исследования, предпринятого английским физиком У. Рэлеем с целью проверки гипотезы английского врача и химика-любителя У. Праута*.

2. Предыстория открытия аргона

Общеизвестно, что концепция атомов возникла в Древней Греции, хотя в древнем мире естествознания в его современном понимании не существовало, а его заменила философия. Древнегреческие философы все известные им явления природы объясняли умозрительно, исходя при этом из произвольных предположений.

Непосредственным поводом к возникновению идеи атома стало одно из достижений древнегреческой геометрии — доказательство несоизмеримости отрезков (например, стороны и диагонали квадрата), откуда возникла концепция о бесконечной делимости пространства, после чего концепция атомизма появилась как побочный продукт постановки вопроса о пустоте: существует ли пустота? Как водится, мнения разделились. Вот яркий образец рассуждения философа по вопросу о пустоте, принадлежащий Мелиссу Самосскому [4]: "Пустоты нет вовсе. Ибо пустота — ничто. Итак, то,

что есть ничто, существовать не может. Равным образом нет движения".

Но если пустоты не существует, то вещество, как и пространство, делимо бесконечно. Таких взглядов придерживались философы Анаксагор (учитель Сократа), Платон, Аристотель, а в XVIII в. эти взгляды разделял И. Кант.

Однако если в философии возникает вопрос, на который кто-нибудь отвечает "нет", то немедленно найдется и сторонник ответа "да" на тот же самый вопрос. Именно, иной ответ на вопрос о заполнении пространства веществом дали Левкипп и его ученик Демокрит в V в. до н.э. Они решили, что пустота существует, а материя при этом не может быть делима безгранично. Так, процесс деления капли воды пополам нельзя продолжать бесконечно. Он должен закончиться на наименьшей частице вещества, которую уже нельзя разделить. Отсюда и возник термин атом (от греч. *ἀτομός*) — "неделимый".

Дав волю разыгравшейся фантазии, Демокрит посчитал, что существует бесконечное число разных атомов, отличающихся друг от друга формой и другими свойствами. Разнообразие вещей он объяснил различием в числе и расположении атомов. Например, душу человека Демокрит объявил состоящей из тонких, гладких и круглых атомов, подобных атомам огня. Как видно, Демокрит обладал богатым воображением (а его концепция атомизма, являясь произвольным измышлением философа, не имеет ничего общего с современным атомистическим учением, за исключением самого термина "атом"). Однако никто из участников бессмысленных философских споров ничего не мог доказать⁴. Затем древнегреческая цивилизация исчезла, а христианская церковь, подмявшая под себя светское общество в Европе после крушения античного мира и затормозившая возникновение естествознания, отвергла атомизм, приняв сторону Аристотеля, считавшего материю непрерывной извечной субстанцией, образованной четырьмя элементами — теплом, холодом, сухостью и влагой. Разница в свойствах веществ объяснялась философом различным содержанием этих четырех элементов. В Европе под страхом жестоких пыток и мучительной казни церковниками запрещалось придерживаться других взглядов примерно в течение тысячи лет (средние века).

Попытки вновь обратиться к атомизму возникли лишь с ослаблением религиозного мракобесия в XVII–XVIII веках. Гипотеза о том, что вещество состоит из неделимых частиц, стала развиваться многими физиками и химиками, однако считается, что наибольший вклад в возрождение атомизма на научной основе принадлежит самоучке, учителю математики, физики и химии из Манчестера Дж. Дальтону (1766–1844). Впервые о дискретности вещества Дальтон еще не очень уверенно высказался в работе "Об абсорбции газов водой и другими жидкостями", прочитанной 21 октября 1803 г. перед Литературным и философским обществом Манчестера. В заключительном разделе работы "Теория абсорбции газов водой", в пункте 8, отвечая на вопрос о том, почему разные газы по-разному абсорбируются

² Опыт Кавендиша описывается в разделе 3.

³ Из-за калий-аргоновой аномалии.

⁴ Давно пора прекратить заставлять студентов-естественников изучать философию, а соискателей кандидатской ученой степени не уничтожать, заставляя сдавать экзамен по философии. Философию следует перевести в разряд дисциплин, изучаемых по выбору.

водой, Дальтон указывает: "Этот вопрос я обдумал в достаточной мере, и хотя я не полностью удовлетворен, я почти убежден, что все зависит от веса и числа мельчайших частиц различных газов: газы с более легкими и простыми частицами абсорбируются хуже..." [5, с. 25]. И в той же работе Дальтон дает первую (еще очень несовершенную) таблицу относительных масс мельчайших частиц различных веществ.

Таким образом, чисто физические соображения (хотя и весьма косвенные и потому весьма шаткие) привели Дальтона к идею о существовании "мельчайших частиц" ("ultimate particles") вещества, а представление о различном весе атомов и возможности образования "составных частиц" ("compound particles") из "простых элементарных частиц" ("simple elementary particles") логически вело к закону кратных отношений, путь к экспериментальному обоснованию которого проложил Дальтон, в чем и заключается его главное достижение⁵.

Уже в 1804 г., исследуя состав окислов азота, а также таких соединений углерода, как метан CH₄, этилен C₂H₂, окись углерода CO, двуокись углерода CO₂, Дальтон открыл **закон кратных отношений**⁶.

Если вещество В соединяется с веществом D двумя или более способами, образуя составные вещества E и F, то при постоянной массе вещества В массы вещества D, входящие в продукты реакции E и F, относятся друг к другу как малые целые числа.

Например, азот может образовывать с кислородом разнообразные соединения. Если зафиксировать массу азота, взяв, например 100 г, то в различных условиях это количество может полностью прореагировать с 57,1, 114,2, 171,3, 228,4 и 285,5 г кислорода. Видно, что массы прореагировавшего кислорода относятся друг к другу, как 1 : 2 : 3 : 4 : 5, и, что сегодня хорошо известно, при этих реакциях образуются соединения N₂O, NO, N₂O₃, NO₂, N₂O₅.

Закон кратных отношений явился одним из первых экспериментальных оснований (наряду с законом постоянства состава, сформулированного французским химиком Ж.Л. Прустом⁷ в 1799 г.), позволяющих аргументировать атомистическую гипотезу, что Дальтон и сделал.

Действительно, единственной правдоподобной интерпретацией подобного закона могло быть предположение, что при соединении исследованные вещества ведут себя как дискретные сущности (атомы), имеющие вполне определенную массу. Позднее по этому поводу в письме от 20 сентября 1812 г. знаменитому шведскому химику Берцелиусу Дальтон писал: "Учение об определенных пропорциях мне кажется мистическим, если мы не примем атомистической гипотезы. Точно так же казались мистическими положения Кеплера, которые так удачно разъяснил Ньютона" [6, с. 46].

⁵ Часто же можно встретить утверждение, что Дальтон сначала открыл закон кратных отношений и только потом пришел к идеи атомизма.

⁶ Поразительно, но Дальтон не спешил с соответствующей публикацией, хотя, несомненно, понимал всю важность сделанного им открытия. Однако представления об атомах Дальтон выработал совершенно фантастические. Подробное изложение истории возрождения концепции атомизма выходит далеко за рамки настоящей статьи, и ниже используется современная научная терминология, отличающаяся от дальтоновской.

⁷ Правда, до 1808 г. открытие Пруста оспаривал другой французский химик — К.Л. Бертолле.

Дальтон, над которым, несомненно, довлела древнегреческая философская традиция, вслед за Демокритом неправильно решил, что атомы одного и того же вещества одинаковы.

Для нас важно то обстоятельство, что впервые закон кратных отношений был обнародован не Дальтоном, аedinбургским профессором химии Т. Томсоном, "который из разговора с Дальтоном узнал об его открытии и, ввиду важности этого открытия, опубликовал его" [7, с. 40, 41] (со ссылкой на Дальтона и с разрешения Дальтона) в 3-м издании своей книги *Система химии*, выпущенной в Эдинбурге в 1807 г. Сам Дальтон изложил закон кратных отношений и атомистическую гипотезу в первой части первого тома своей собственной книги *Новая система химической философии*, вышедшей в Манчестере в 1808 г. В приложении к первой части этой книги Дальтон привел таблицу атомных масс. В таблице 1 представлены атомные веса, данные Дальтоном "первичным частичкам" двадцати элементов.

Из этой таблицы видно, что Дальтон по инерции включил в нее ряд окислов, которые сторонники флогистонной теории считали элементарными веществами, а соответствующие металлы — соединениями окисла и флогистона⁸.

Но не только включение окислов в число элементарных веществ смущает современного физика или химика. В глаза бросается отличие численных значений атомных масс от их действительных значений. И это несмотря на то, что в результате пионерских исследований выдающегося французского химика А. Лавуазье и его последователей к началу XIX в. количественный анализ химических соединений был поставлен на значительную высоту. Так, Лавуазье определил, что углекислый газ содержит по массе 28 % углерода и 72 % кислорода [7, с. 33] (современные значения 27,292 % и 72,708 % соответственно).

Атомные массы Дальтона существенно отличаются от правильных не столько из-за несовершенства техники

Таблица 1

Первичная частица	Относительный вес	Первичная частица	Относительный вес
Водород	1	Стронций	46
Азот	5	Барит	68
Углерод	5	Железо	38
Кислород	7	Цинк	56
Фосфор	9	Медь	56
Сера	13	Свинец	95
Магнезия	20	Серебро	100
Известь	23	Платина	100
Сода	28	Золото	140
Поташ	42	Ртуть	167

⁸ Это относится к магнезии (окиси магния), извести (окиси кальция), соде (окиси натрия), поташу (окиси калия), стронциту (окиси стронция) и бариту (окиси бария). Однако сам Дальтон уже не настаивал на элементарности всех двадцати включенных в таблицу элементов, ссылаясь на исследования английского химика и физика Г. Дэви, показавшего, что сода и поташ — соединения металла с кислородом.

очистки веществ и неточности взвешивания на рубеже XVIII – XIX веков, сколько из-за неверной концепции "наибольшей простоты", выдвинутой Дальтоном применительно к определению числа простых атомов в составе частиц. Дальтон априорно принял, что сложные атомы образуются путем преимущественно попарного объединения простых атомов. Другими словами, Дальтон считал воду соединением HO , аммиак — соединением NH_3 , и т.д. Приняв массу атома водорода за единицу, Дальтон из известных ему данных (как уже отмечалось выше, отличавшихся от современных значений в лучшем случае на несколько процентов) должен был получить для кислорода атомную массу приблизительно равную 8 (если ее определять из состава воды), а для азота — $14/3 \approx 4,7$, что дает для отношения масс этих атомов сильно заниженную величину $4,7/8 \approx 0,59$ по сравнению с действительным значением $14/16 \approx 0,88$, которое, несомненно, было известно Дальтону из определения состава окиси азота NO . Дальтон не слишком красиво вышел из положения, произвольно занизвив массу атома кислорода, а азота, наоборот, завысив. При этом он округлил величины до целых чисел, естественно, не придавая последнему обстоятельству никакого особого дополнительного значения.

Другими словами, совершенно правильная концепция атомизма, так блестяще обоснованная законом кратных отношений, была дополнена Дальтоном произвольной таблицей атомных масс⁹, имевшей под собой концепцию "наибольшей простоты", которая явно противоречила фактическим данным количественного анализа того времени¹⁰.

Таким образом, поддерживать атомизм Дальтона было нелегко, но идея была все же очень привлекательной, а закон кратных отношений являлся веским аргументом. Среди сторонников атомизма Дальтона первым оказался Т. Томсон, не только понявший огромную важность закона кратных отношений, но и сам начавший проводить опыты по проверке этого закона. Так, уже в 1808 г. Т. Томсон и английский физик и химик У. Волластон независимо друг от друга экспериментально подтвердили закон кратных отношений на примере более сложных соединений — калиевых солей щавелевой кислоты¹¹.

Путь к правильному определению состава молекул и атомных масс нашелся очень быстро. Уже в 1808 г. французский физик и химик Ж.Л. Гей-Люссак открыл закон кратных объемов (если газ A соединяется с газом B , образуя газ C , и все газы находятся при одинаковых

⁹ Дальтон все время эту таблицу переделывал.

¹⁰ Автор настоящей работы считает, что основное внимание в истории науки должно быть направлено на исследование возникновения современных научных концепций, т.е. современно признанных взглядов на устройство природы. Описание всех неправильных концепций представляет собой историю ошибок и заблуждений человеческого разума, а не историю естествознания, хотя и такая история имеет право на существование. Во взглядах Дальтона на атомы поневоле было много фантастического, однако здесь не место их описанию. Более подробно со взглядами Дальтона можно ознакомиться по [6, 8].

¹¹ Щавелевая кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ имеет кислую соль $\text{HOOC}-\text{COOK}$ и среднюю соль $\text{KOOC}-\text{COOK}$. Томсон отметил [9], что при неизменном количестве калия количество кислоты, нужное для образования средней соли, практически в два раза меньше количества кислоты, необходимого для образования кислой соли.

температуре и давлении, то объемы A , B и C относятся друг к другу как малые целые числа), который Дальтон оспорил, а Т. Томсон и на этот раз встал на правильную точку зрения, поддержав Гей-Люссака.

Шведский химик И.Я. Берцелиус использовал открытие Гей-Люссака для определения правильного относительного¹² числа атомов в ряде соединений. Так, Берцелиус определил состав молекулы воды как H_2O , однако полностью решить все проблемы по составу молекул не сумел и он.

В 1811 г. итальянский физик и химик А. Авогадро согласовал законы кратных отношений и кратных объемов, разграничив понятия атома и молекулы и выдвинув положение, теперь называемое законом Авогадро: в равных объемах газов при одинаковых давлениях и температуре содержится одинаковое число молекул¹³.

Открытие Гей-Люссаком закона кратных объемов и интерпретация этого закона Авогадро могли бы дать надежный ключ к расшифровке правильного состава молекул, если бы предположение Авогадро было воспринято современниками, чего, однако, не произошло. Споры по поводу концепции Авогадро не утихали почти полстолетия! Так, даже участники первой в истории человечества Международной научной конференции, состоявшейся в Карлсруэ в 1860 г., первоочередным сочли вопрос: "... следует ли проводить различие между выражениями молекула и атом?".

В 1815 г. в журнале *Анналы философии*¹⁴ появилась статья анонима "О связи между удельным весом тел в газообразном состоянии и весом их атомов" [10]. Выбор анонимом именно этого журнала был не случайным. Его издатель, Томас Томсон, сыграл значительную роль в поддержке *только что воссозданной на научной основе атомистической теории*. Автор-аноним, еще не пользуясь законом Авогадро в полной мере, а лишь ссылаясь на "доктрину объемов" Гей-Люссака¹⁵, нащупывает свободный от противоречий дальтоновского подхода путь к определению атомных масс по данным количественного химического анализа и измерениям плотностей газов.

Начинается статья с *вычисления* удельных весов "элементарных газов" — составных частей воздуха, который рассматривается как смесь четырех объемов азота и одного объема кислорода¹⁶. Аноним указывает

¹² Очевидно, что в то время еще не было возможности определить абсолютное число атомов в молекуле.

¹³ К тем же выводам в 1814 г. независимо от Авогадро пришел и французский физик А.М. Ампер.

¹⁴ Полное название журнала, издававшегося в Лондоне эдинбургским профессором химии Т. Томсоном, таково: *Annals of philosophy, or, Magazine of chemistry, mineralogy, mechanics, natural history, agriculture, and the arts* (*Анналы философии, или журнал химии, минералогии, механики, естественной истории и ремесел*).

¹⁵ Практически это означало такое отступление от концепции Авогадро, при котором, как бы мы сказали сейчас, концентрация идеального газа, состоящего из молекул ряда веществ, завышалась в два раза, а вес атома при этом занижался вдвое.

¹⁶ Наиболее точными к тому моменту были данные Гей-Люссака и А. Гумбольта, установивших в 1804 г., что воздух есть смесь 79 объемов азота и 21 объема кислорода [11]. Эти величины являлись общепризнанными вплоть до открытия аргона. Для сравнения укажем, что сегодня под стандартной атмосферой понимается смесь с объемным содержанием 20,9476 % кислорода, 78,084 % азота, 0,934 % аргона и небольшого количества других газов [12, с. 1193].

на то, что если принять равным 10 : 17,5 отношение¹⁷ масс атомов кислорода и азота, то весовое отношение кислорода и азота в воздухе будет соответствовать одному атому кислорода на два атома азота¹⁸. Следовательно, по весу процентное содержание кислорода и азота в воздухе есть 22,22 и 77,77 соответственно.

Исходя из объемного и весового содержания кислорода и азота в воздухе, аноним путем элементарного расчета получает удельные веса чистого кислорода (1,1111) и азота (0,9722), выраженные в единицах удельного веса воздуха и весьма близкие к современным значениям. При этом аноним сравнивает свои *расчетные* данные с соответствующими экспериментальными и находит весьма удовлетворительное совпадение. Например, относительный удельный вес азота (0,9722) сравнивается с данными французских физиков Био и Араго (0,969), а кислорода (1,1111) — с данными Т. Томсона (1,104) [10, р. 326].

Далее аноним переходит к водороду и, указывая на трудности экспериментального измерения его удельного веса, предлагает взамен использовать вычисление этой величины, опирающееся на правильную формулу для аммиака NH_3 и величину удельного веса аммиака (относительно воздуха) 0,5902, измеренную Г. Дэви, а также Био и Араго. Учитывая объемный состав аммиака (три объема водорода и один объем азота, дающие два объема аммиака — та самая концепция объемов Гей-Люссака, отвергнутая Дальтоном!), аноним предлагает уравнение для определения удельного веса x водорода¹⁹: $(3x + 0,9722)/2 = 0,5902$, откуда следует, что $x = 0,0694$ (относительно воздуха).

Из расчетов анонима вытекало, что отношения удельных весов кислорода и азота, выраженные в удельных весах водорода, есть почти целые числа. Действительно, $1,111/0,0694 = 16,01$ и $0,9722/0,0694 = 14,01$ (для сравнения укажем современные значения этих же величин [12] — 15,90 и 13,91 соответственно; другими словами, расчеты 1815 г. отвечают относительной ошибке в 0,7 %). Аналогичные расчеты в статье анонима выполнены для ряда других (простых и сложных веществ²⁰), и каждый раз аноним находит, что удельные веса газов, выраженные в удельных весах водорода, близки к целым числам.

Результаты анонима сводят в четыре обширные таблицы. При этом оказывается, что относительные веса всех атомов (выраженные через вес атома водорода), использованные анонимом в расчетах, — целочисленные, причем согласие между расчетными плотностями газов и их экспериментальными значениями, тщательно собранными анонимом из многочисленных источников, достаточно удовлетворительное (расхождения в пределах 10 %). Представление об итогах работы [10] дает табл. 2, в которой приведены величины

¹⁷ Это отвечает отношению атомных масс 8 : 14, а не 16 : 14. Здесь аноним (вслед за Берцелиусом) занижает в два раза вес атома кислорода.

¹⁸ Здесь аноним совершает "компенсирующую" ошибку, принимая концентрацию кислорода в два раза большей, чем азота. Тогда, очевидно, атомов кислорода в одном объеме будет только вдвое меньше, чем атомов азота в четырех объемах.

¹⁹ Это уравнение следует из закона сохранения массы.

²⁰ Это углерод, азот, фосфор, кислород, сера, кальций, натрий, железо, цинк, хлор, калий, барий, иод.

Таблица 2

Элемент	Относительный вес [10]	Современное значение	Элемент	Относительный вес [10]	Современное значение
Водород	1	1	Железо	28	55,41
Углерод	6	11,92	Цинк	32	64,87
Азот	14	13,90	Хлор	36	35,18
Фосфор	14	30,73	Калий	40	39,63
Кислород	8	15,87	Барий	70	136,3
Сера	32	31,81	Иод	124	125,9

атомных весов, использованные анонимом. Для сравнения в табл. 2 даются также современные значения атомных масс, взятые из [2] и тоже приведенные к массе атома водорода.

Из таблицы 2 видно, что для ряда элементов (углерод, фосфор, кислород, железо, цинк и барий) вес атома занижен в два раза, что, однако, не влияло на результаты расчетов наблюдавших в начале XIX в. величин (удельных весов, как это было продемонстрировано выше на примере расчета плотностей азота и кислорода), так как аноним автоматически завышал в два раза соответствующую концентрацию элемента.

Если отвлечься от ошибки занижения вдвое веса некоторых элементов (и мысленно умножить соответствующие значения на два)²¹, то можно поразиться достигнутой анонимом точности в определении атомных весов — в большинстве случаев погрешность не превышала 1 %.

Комментируя свои результаты, аноним обращает внимание "химического мира" на обнаруженную им целочисленность относительных атомных масс (выраженных в массах атома водорода), не противоречащую большому комплексу учтенных экспериментальных данных. При этом, наряду с таким незначительным выводом о том, что самая тщательная процедура осушения газа оставляет все же некоторое количество воды, аноним как бы между прочим формулирует неожиданный вопрос: "А не состоят ли все вещества из комбинации водорода и кислорода?"

Ход мысли анонима, приведший его к последнему вопросу, малопонятен²², однако через год и сам аноним отказывается от столь произвольной гипотезы, формулируя другую, более соблазнительную. Действительно, в 1816 г. в том же журнале Томсона аноним помещает заметку, в которой целочисленность атомных весов

²¹ В первые годы развития атомистической теории, когда химики и физики столкнулись не с бесконечным числом разных атомов, рожденных фантазиями Демокрита, а с *делимыми молекулами, составленными из атомов*, и нужно было разобраться, какое вещество сложное, а какое простое, понять, что и простое вещество может состоять из молекул, содержащих несколько атомов, и, кроме того, найти способ определения числа атомов в молекулах простых и сложных веществ для непротиворечивого определения атомных масс. Конечно, решить весь комплекс обозначенных проблем за семь лет, прошедших между первой публикацией Т. Томсона об атомистической гипотезе Дальтона и выходом в 1815 г. статьи анонима, было практически невозможно.

²² Почему в придачу к водороду был выбран именно кислород?

объясняется следующим образом [13, с. 113]: "Если взгляды, которые мы отважились выдвинуть, правильны, мы можем считать, что *протейя* древних реализована в водороде; мнение, между прочим, не вполне новое".

Таким образом, аноним предположил, что любые атомы есть просто некие образования из атомов водорода, а вещества атома водорода и есть первоматерия (протейя), рожденная фантазией древнегреческих философов.

Наконец в том же 1816 г. Т. Томсон в развитие соблазнительной своей простотой идеи анонима помещает в *Анналах философии* статью "Некоторые наблюдения о связях между удельным весом газообразных тел и весом их атомов" [14], в которой раскрывает авторство двух "ценных" анонимных публикаций [10, 13]. Автором оказался неизвестный в ученом мире Уильям Праут (1785–1850), врач по образованию, получивший степень доктора медицины в Эдинбургском университете в 1811 г. [15], т.е. всего за четыре года до публикации его "открытия" целочисленности атомных весов.

Предположение Праута, разумеется, привлекло к себе всеобщее внимание и со временем стало называться "гипотезой Праута" и даже "законом Праута". Большинство британских химиков вслед за Т. Томсоном восприняло гипотезу Праута как абсолютную истину [16]. Только Дальтон отвергал эту гипотезу на основании древнегреческой же догмы о неделимости атома²³, считая, что разные атомы соответствуют значительному числу "элементарных начал, которые никогда не могут превращаться одно в другое при посредстве каких-либо способов" [17].

В 1822 г. к проверке гипотезы Праута приступил "король химиков" того времени Я. Берцелиус (1779–1848) [7, с. 71]. Изучение количественных отношений, в которых вещества соединяются друг с другом, и развитие атомистического учения составляли основную задачу всех его исследований. Уже к 1818 г. Берцелиус определил атомные массы 45 химических элементов и опубликовал их в виде таблицы. Постоянно совершенствуя методы измерений, Берцелиус позднее опубликовал еще одну таблицу атомных весов, известную в истории химии как таблица 1826 года. За несколькими исключениями определенные в ней величины почти совпадают с современными значениями атомных весов. Так, атомная масса хлора в таблице Берцелиуса 1826 года 35,47 при современном значении 35,45 (в кислородных единицах, когда масса кислорода принимается равной 16). Не останавливаясь подробно на работах Берцелиуса, отметим лишь, что полученные им атомные веса хлора, свинца и других веществ противоречили гипотезе Праута, которая и была отвергнута Берцелиусом.

Большинство химиков континента при жизни Берцелиуса было согласно со своим "королем". Однако в Англии авторитет Т. Томсона, по-видимому, превышал авторитет Берцелиуса, и гипотеза Праута не считалась опровергнутой. Британская ассоциация содействия развитию науки "обратилась к лучшему английскому аналитику профессору Тернеру с просьбой повторить опыты Берцелиуса. Отчет об этих опытах дан был

²³ Хотя последователи Праута вовсе не настаивали на идее возможной делимости тяжелых атомов, к которой могли бы прийти, обдумывая гипотезу Праута.

Тернером в 1833 году" [7, с. 72]. Тернер заново измерил атомные веса свинца, серебра, бария и хлора, получив величины, тождественные данным Берцелиуса. Казалось, что гипотеза Праута, привлекшая к себе внимание крупнейших химиков мира и ставшая мощным стимулом прогресса аналитической техники, окончательно опровергнута.

Однако масла в огонь подлили исследования выдающегося французского химика Ж. Дюма, установившего в 1840 г., что атомный вес углерода²⁴ есть 6, а кислорода — 8, что соответствовало гипотезе Праута. Берцелиус возражал в 1842 г., указывая, что на основании единичных примеров "Дюма одним росчерком пера хочет набросить тень подозрения на верность определения всех атомных весов".

Не имея возможности останавливаться на рассмотрении многочисленных проверок гипотезы Праута, упомянем лишь измерения, проведенные в шестидесятых годах XIX в. бельгийским химиком Ж. Стасом, определившим атомные веса точнее Берцелиуса. Работы Стаса в очередной раз ставили крест на гипотезе Праута. Однако число сторонников гипотезы на континенте, не говоря уже об английских ученых, постепенно росло! Греческая философия крепко въелась в европейскую мысль, и в результате вера в априорные утверждения позволяла огульно оспаривать итоги экспериментов. Например, женевский профессор Мариньяк, защищая гипотезу Праута, указывал на то, что, поскольку большинство из значений атомных весов близки к целым, то теория вероятности говорит в пользу закона Праута, а не против него [7, с. 334].

3. Открытие аргона

Итак, вера в опровергнутый точными измерениями Берцелиуса, Стаса и многих других химиков "закон Праута" дожила до восьмидесятых годов XIX в., и в 1882 г. английский физик лорд Рэлей, известный также как Дж.У. Стретт²⁵ (1842–1919) призвал научный мир вновь предпринять широкомасштабную проверку "закона Праута". Научные интересы Рэлея охватывали всю классическую физику, в развитие которой этот "последний из плеяды «ученых-индивидуалистов»" [18] внес огромный вклад: кроме 446 статей им опубликована знаменитая двухтомная монография *Теория звука*, переведенная на многие языки, в том числе дважды изданная и на русском. Однако наибольшую славу при жизни Рэлею принесла экспериментальная работа по определению плотностей газов, приведшая к открытию аргона, о чем "большинство небританских физиков и сегодня даже не догадывается" [18].

Рэлей верил в гипотезу Праута, не считая ее опровергнутой, и, будучи профессором экспериментальной физики в Кембридже и руководителем Кавендишской лаборатории, небезуспешно призвал продолжать работы в этом направлении. Ход мысли Рэлея предельно ясно раскрыт в его президентской речи в 1882 г.

²⁴ Приводимые атомные веса занижены в два раза, так как Дюма, по-видимому, придерживался доктрины Берцелиуса.

²⁵ Титул третьего барона Рэлея Дж. Стретт унаследовал в 1873 г. после смерти отца. Биографические подробности о Рэлее можно найти в [18, 19].

перед Британской ассоциацией содействия развитию науки²⁶ [20]:

"Некоторые химики энергично осуждают привлечение априорных воззрений при рассмотрении вопроса и утверждают, что достойны внимания только величины, полученные непосредственно в результате эксперимента. Другие, более убежденные в правильности представления, что близость отношений к простым числам не может быть случайностью, и верящие в неизбежное несовершенство наших измерений, считают опытное опровержение закона простых кратных отношений весьма неубедительным, которое уравновешивается, если не перевешивается, априорным утверждением в пользу простоты. Предмет достоин дополнительного исследования; а так как он сейчас привлекает внимание химиков, мы можем ожидать решения этого вопроса нынешним поколением. Возможно, настало время, когда было бы желательно произвести новые определения плотностей основных газов, для чего я уже сделал некоторые приготовления".

В качестве начального шага по проверке "закона Праута" Рэлей решил измерить атомную массу кислорода в водородных единицах, которая должна была быть равной 16, если бы Праут оказался прав. Выбор Рэлея был хорошо обдуман. Поясним современному читателю возможный ход мысли Рэлея.

Для измерения отношения атомных масс кислорода и водорода m_O/m_H в XIX в. необходимо было определить (при известных температуре и давлении) отношение плотностей этих газов ρ_O/ρ_H , а затем еще измерить объемы газов, полностью реагирующие друг с другом (с образованием воды), т.е. такие объемы водорода V_H и кислорода V_O , числа молекул в которых связаны соотношением $N_H = 2N_O$.

Так как $\rho_O = m_O N_O/V_O$ и $\rho_H = m_H N_H/V_H = m_H 2N_O/V_H$, то после измерения плотностей и полностью реагирующих объемов для отношения атомных масс имеем

$$\frac{m_O}{m_H} = \frac{\rho_O}{\rho_H} \frac{2V_O}{V_H}. \quad (1)$$

Если бы кислород и водород вели себя как идеальные газы, то, очевидно, полностью реагирующие объемы водорода V_H и кислорода V_O были бы связаны соотношением $V_H = 2V_O$, а отношение масс атомов, как это следует из (1), свелось бы просто к отношению плотностей газов. Однако водород и кислород — реальные газы (хотя и очень близкие к идеальным в нормальных условиях), поэтому измерение их полностью реагирующих объемов является необходимой предпосылкой определения отношения атомных весов.

Рэлей считал задачу определения полностью реагирующих объемов кислорода и водорода более простой, допускающей определение с высокой точностью с помощью так называемой эвдиометрической методики²⁷.

Суть эвдиометрической взрывной методики, разработанной еще А. Вольта, заключается во взрыве заданных объемов кислорода V'_O и водорода V'_H с образованием воды. После удаления воды измеряется объем

находящегося в избытке, например, кислорода V''_O , приведенный к начальным давлению и температуре. Тогда, очевидно, что $V_O/V_H = (V'_O - V''_O)/V'_H$.

Не останавливаясь более подробно на описании измерения отношения полностью реагирующих объемов водорода и кислорода, не имеющего для дальнейшего рассказа существенного значения, укажем лишь, что отклонения от идеальности водорода и кислорода при нормальных условиях составляют несколько десятых процента. Так, по измерениям англичанина А. Скотта, опубликованным в 1887 г. [21], наиболее вероятное значение $V_H/V_O = 1,994$, однако менее чем через год А. Скотт частным образом сообщает Рэлею о результате более тщательных измерений²⁸, давших значение $V_H/V_O = 1,9965$. Из данных Скотта следовало, что отношение атомных масс больше отношения плотностей газов в $2/1,9965 = 1,0018$ раз, однако, как теперь известно, дело обстоит ровным счетом наоборот.

Между тем Рэлею, несомненно, были известны измеренные еще в 1845 г. французским физико-химиком А.В. Реньо плотности кислорода и водорода, отношение которых оказалось равным $\rho_O/\rho_H = 15,963$. Если умножить последнюю величину на 1,0018, то для отношения атомных масс кислорода и водорода получится 15,992 — величина, действительно близкая к целому числу 16.

Рэлей, надеясь усовершенствовать методику определения плотностей газов, впервые разработанную Реньо, решил проверить: не ошибся ли последний, определяя плотности водорода и кислорода в 1845 г.?

К сожалению, на русском языке практически нет работ, посвященных деятельности²⁹ замечательного французского физико-химика Анри Виктора Реньо (1810–1878), академика не только Парижской, но и Петербургской академии наук [22]. Большинству физиков теперь вообще мало знакомы экспериментальные проблемы, с которыми приходилось сталкиваться их предшественникам в XIX в., а современным студентам уже не излагают методы измерения плотностей газов, последний раз подробно описанные в учебнике общей физики на русском языке, вероятно, в 1923 г. [23]. Поэтому здесь вполне уместно остановиться на методе определения плотности газов, описанном Реньо в статье "Об определении плотности газов", сначала опубликованной в трудах Французской академии наук, а затем на немецком языке [24]. Во-первых, описание метода Реньо необходимо для понимания работы Рэлея (сам Рэлей в своих публикациях на этом вопросе даже не останавливается, ограничиваясь просто ссылкой на Реньо), а во-вторых, знакомство с малоизвестным теперь методом доставляет эстетическое удовольствие как пример остроумного решения нетривиальной экспериментальной задачи, если учесть, что масса 1 л чистого водорода

²⁶ Современное значение $V_H/V_O = 2,004$. Иными словами, концентрация водорода при нормальных условиях немного меньше концентрации кислорода, тогда как по Скотту получалось наоборот.

²⁷ Реньо внес большой вклад в развитие экспериментальной физики в середине XIX в., осуществив практически важные, высокоточные и надежные измерения характеристик газов, жидкостей и твердых тел: "...в частности, выполнил измерения теплового расширения твердых, жидких и газообразных тел, плотности газов, скорости звука в газах, теплоты парообразования, удельных теплоемкостей тел и др. Сконструировал воздушный термометр, гигрометр, пиromетр. Составил таблицы расширения ртути и газов, упругости паров. Наиболее точно определил механический эквивалент теплоты" [22].

²⁸ В 1882 г. Рэлей был президентом математической и физической секций ассоциации.

²⁹ Эвдиометр — тонкая стеклянная градуированная трубка для измерения изменения объема газовой смеси.

при нормальных условиях составляет 89,9 мг, что много меньше изменчивой архимедовой выталкивающей силы воздуха, зависящей от давления, температуры, влажности воздуха.

Реньо решил проблему измерения плотности газа, изготавлив два тонкостенных стеклянных сосуда (вместимостью примерно по 10 л) с одинаковыми внешним объемом и весом (в откаченном состоянии)³⁰.

Шары А и В подвешиваются под чашками рычажных весов в особых ящиках для устранения влияния на процесс взвешивания воздушных потоков, как это изображено на рис. 1. Очевидно, что условия равного внешнего объема и равного веса закупоренных шаров обеспечивают независимость равновесия весов от изменения состояния внешнего воздуха (давления, температуры, содержания воды, углекислого и других газов). Реньо по этому поводу отмечает: "Во время взвешивания не нужно более следить за показаниями термометра, барометра и гигрометра; достаточно дождаться момента, когда оба баллона придут к состоянию температурного равновесия, как только это состояние будет достигнуто, оно сохраняется неопределенно долго" [24]. Теперь необходимо только наполнить один из шаров исследуемым газом при определенной температуре до определенного давления. Реньо, например, при наполнении шара, соединенного с манометром, помешал его в тающий лед, что автоматически фиксировало значение температуры 0°C.

Итак, стеклянный шар объемом V наполнен исследуемым газом при температуре 0°C и давлении P . Взвешиванием определяется масса шара $M_{\text{sph}} = M_{\text{gas}} + M_{\text{glass}}$, где M_{sph} — масса шара с газом, M_{gas} и M_{glass} — соответственно массы исследуемого газа и стекла.

Затем давление уменьшается до величины p , и снова взвешиванием определяется $m_{\text{sph}} = m_{\text{gas}} + M_{\text{glass}}$. В пре-

небрежении неидеальностью газа имеем $P/p = M_{\text{gas}}/m_{\text{gas}}$. Тогда из очевидной цепочки равенств $M_{\text{sph}} - m_{\text{sph}} = M_{\text{gas}} - m_{\text{gas}} = M_{\text{gas}}(1 - p/P)$ вычисляется масса газа в шаре при давлении P : $M_{\text{gas}} = P(M_{\text{sph}} - m_{\text{sph}})/(P - p)$. Плотность газа получают делением его массы на объем. Если речь идет об отношении плотностей двух газов, то очевидно, что эта величина не будет зависеть ни от объема шара, ни от состояния окружающего воздуха.

Большее давление газа (P) Реньо выбирал порядка атмосферного, а меньшее p — порядка 10 торр, измерив плотности воздуха, водорода, кислорода и углекислого газа. Из данных Реньо [24] следует, что отношение плотностей кислорода и водорода при нормальных условиях равно 15,963.

Таким образом, Рэлей решил проверить "закон Праута" на примере кислорода, надеясь получить для отношения масс целое число 16. Как мы помним, Рэлей публично призвал вновь вернуться к вопросу о "законе Праута" в 1882 г., а первые измерения начал производить в 1885 г. До проведения измерений необходимо было обдумать всю процедуру от начала до конца, а затем изготовить соответствующую аппаратуру. Причем надо учесть, что в это же время Рэлей должен был выполнять свои служебные обязанности³¹, а также писать статьи³².

При этом все исследования Рэлей проводил за собственный счет в своей родовой усадьбе в Терлинге, переоборудовав бывшие конюшни в лабораторию. В 1885 г. Рэлей оставляет профессорскую в Кембридже и начинает частные исследования в Терлинге, куда приглашает ассистентом Дж. Гордона, возглавлявшего при Рэлеев механическую мастерскую в Кавендишской лаборатории (рис. 2).

Для проведения задуманной работы по измерению плотностей газов Рэлею вместе с ассистентом Гордоном предстояло с помощью подручных средств³³ изготовить из стекла одного сорта, как мы помним, два тонкостенных стеклянных сосуда равного внешнего объема и равного веса. В данном вопросе Рэлей просто ссылается на Реньо, описавшего соответствующий способ в [24].

Разумеется, сделать два полностью идентичных сосуда невозможно, поэтому сначала надо изготовить два настолько одинаковых сосуда, насколько это позволяет искусство стеклодувки. Затем определить внешний объем сосудов. Для этого Реньо также придумал остроумный способ. Он взвесил шар, наполненный

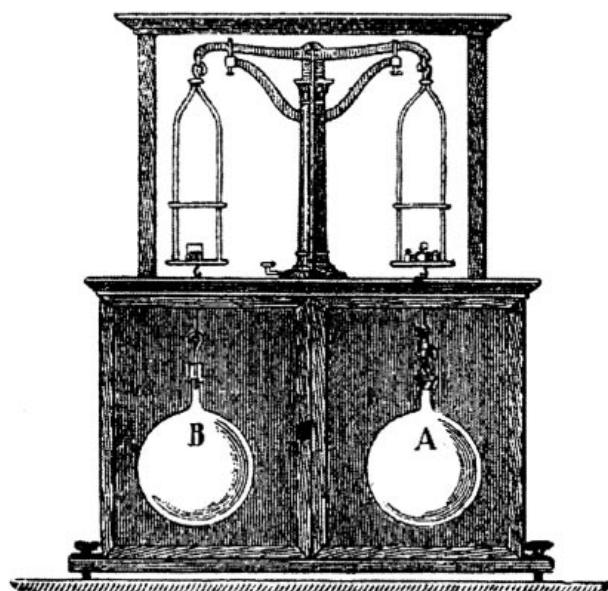


Рис. 1. Установка для измерения плотностей газов (Реньо, 1845 г.).

³⁰ Чтобы полнее оценить изобретательность Реньо, пусть читатель отложит на некоторое время журнал и придумает самостоятельно, как изготовить такие сосуды. Способ их изготовления будет разъяснен ниже.

³¹ В 1882 г. Рэлей являлся профессором экспериментальной физики в Кембридже и руководителем Кавендишской лаборатории (в которой обучалось 62 студента), президентом математической и физической секций Британской ассоциации содействия развитию науки, а с 1884 г. — президентом данной ассоциации, в 1885 г. Рэлей стал секретарем Королевского общества и занимал этот пост до 1896 г.

³² Рэлей в среднем публиковал более одной статьи в месяц в течение 30 лет, не считая двухтомной монографии *Теория звука*. Статья Рэлея "Волновая теория света", написанная для Британской энциклопедии по существу является монографией [25].

³³ Все ученые, навещавшие Рэлея в Терлинге, "отмечали простоту и даже грубость лабораторной аппаратуры и оборудования. Это частично объяснялось нелюбовью Рэлея к излишнему лоску, частично его бережливым характером и нежеланием делать какие-либо излишние расходы. В любом эксперименте особо важные части аппаратуры конструировались и калибровались с особой тщательностью, но зато остальные делались с помощью того, что было под руками. В Терлинге «воск, веревка, неотесанные деревянки и стеклянные трубы, соединенные между собой неуклюжими и непривлекательными соединениями, попадались на глаза повсюду»" [18, с. 155].

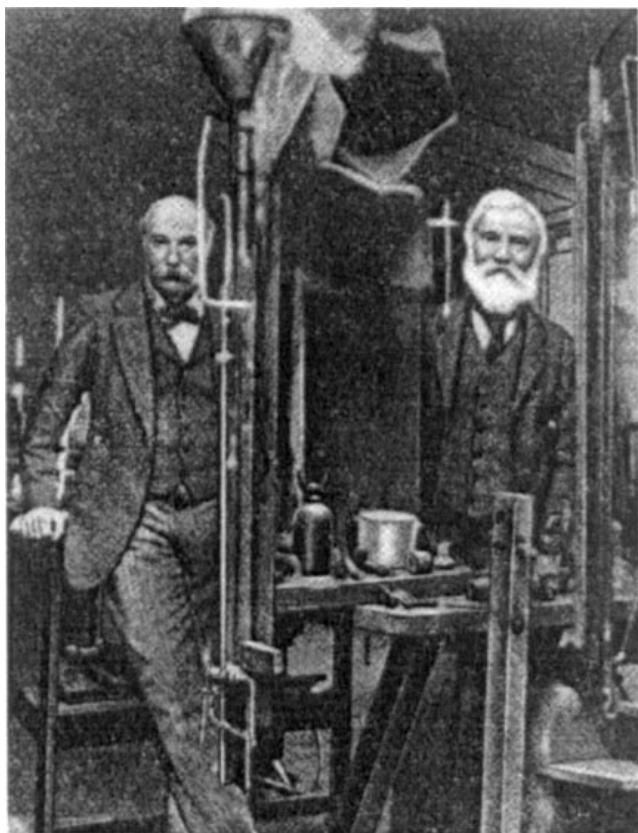


Рис. 2. Лорд Кельвин (справа) в гостях у лорда Рэлея в лаборатории в Терлинге (июль 1900 г.).

водой (при полной массе порядка 10 кг точность взвешивания около 0,1 г, что отвечает относительной точности 10^{-5}), а затем взвесил этот же шар (при той же относительной точности), но погруженный в воду. Как нетрудно понять, разность показаний двух взвешиваний даст массу воды во внешнем объеме шара, откуда вычисляется этот объем по известной при данной температуре плотности воды. Затем к шару с меньшим внешним объемом подвешивалась стеклянная ампула с таким внешним объемом, который практически точно компенсирует разницу. Как изготовить такую ампулу, Реньо не сообщил, предоставив читателям самим придумать соответствующий способ. Вероятно, Реньо имел в виду изготовление толстостенной ампулы и последующую сошлифовку до нужного объема. Наконец для придания двум сосудам равного веса Реньо предложил налить в уравновешивающий сосуд ртуть, после чего запаять его.

Изготовленные таким образом сосуды равного внешнего объема и веса "оставались подвешенными к чашкам весов в течение четырнадцати дней, и в продолжение этого времени равновесие сохранялось со всей строгостью, хотя температура воздуха менялась от 0 °C до 17 °C, а барометрическое давление — от 741 до 771 мм" (рутного столба) [24]. Дополнительным преимуществом метода Реньо называет то, что, как бы мы сказали сейчас, адсорбция воды на поверхности стекла (зависящая от влажности воздуха и температуры) перестает влиять на результаты взвешивания: "На конечном этапе взвешивания наблюдатель уже не подходит близко к весам, а наблюдает колебания коромысла издали с помощью зрительной трубы" [24]. Обращает Реньо

внимание и на такую тонкость: как заметили ранее Дюма и Буссиньо (проводившие измерения плотностей газов до Реньо), "при обтирании баллонов сухим платком можно существенно наэлектризовать баллон. Для меня явилось сюрпризом увидеть, какое длительное время необходимо для рассасывания этого электричества; баллон, обтертый сухим платком, в первый момент был на 0,75 г тяжелее собственного веса, и даже по прошествии пяти часов он все еще был на 0,1 г тяжелее. Влияние электризации более существенно, когда стенки шкафа покрыты свинцом, а баллон находится вблизи от пола. Электричество полностью пропадает, если обтереть баллон влажным платком. Во всех моих опытах я ради предосторожности обтикал баллоны салфеткой, слегка увлажненной дистиллированной водой, и прежде, чем подвесить баллон на весы, я убеждался с помощью электроскопа с листочками из сусального золота, что от электричества не осталось и следа. Часто я оставлял баллоны на весах до следующего утра, чтобы убедиться, что их вес остался строго неизменным" [24].

Пользуясь рекомендациями Реньо, Рэлей изготовил сосуды объемом приблизительно 1800 мл при весе около 200 г и в 1885 г. приступил к первым измерениям. Неизвестно, как долго пришлось бы ждать результатов, если бы Рэлея не подстегнула неожиданность: в 1887 г. в трудах Американской академии наук появилась работа Дж.П. Кука³⁴ с соавтором "Относительное значение атомных весов кислорода и водорода". Кук с целью проверки "закона Праугта" избрал тот же путь, что и Рэлей, и опередил Рэлея! Очевидно, работа Кука сильно стимулировала Рэлея, поскольку уже 2 февраля 1888 г. его предварительное сообщение "Об отношении плотностей водорода и кислорода" поступает в Королевское общество [26].

Напоминая кратко о побудительных мотивах исследования, Рэлей сразу переходит к описанию процедуры взвешивания, заимствованной у Реньо. Как принято сейчас говорить, воспроизводимость показаний весов составляла 0,1 мг, что означает, что такой разброс давала процедура повторного взвешивания, не сопровождаемая перемещением сфер. Поэтому Рэлей отмечает, что каждый приводимый им вес есть среднее нескольких отсчетов.

Весы были размещены в подвале, где температура почти не изменялась. Однако даже там периодически возникали воздушные потоки, заставлявшие весы качаться всю ночь. Иногда воздушные потоки отсутствовали, и весы приходили в состояние почти абсолютного покоя³⁵.

Рэлей отклоняется от методики Реньо наполнения одной из сфер взвешиваемым газом. Реньо при этом помещал сферу в сосуд с тающим льдом, что обеспечивало точную фиксацию температуры газа. Однако после наполнения сферы газом ее поверхность необходимо было высушивать, и возникала неопределенность в

³⁴ Дж.П. Кук учился в Кембридже.

³⁵ Рэлей установил, что воздушные потоки возникали от градиента температуры. Зимой пол подвала был теплее потолка, так что воздух поднимался вверх, а летом, наоборот, пол был холоднее, и холодный воздух оставался внизу, оставляя весы в покое. Рэлей также уменьшил чрезмерную влажность воздуха в подвале, помещая туда высущенное перед камином одеяло. За сутки одеяло впитывало до 800 г влаги — сырой подвал был у Рэлея!

количество адсорбированной воды, существенная при взвешивании такого легкого газа, как водород. Рэлей же помещал сферу при наполнении газом в деревянный ящик с двумя термометрами (определявшими температуру с точностью до $0,1^{\circ}\text{C}$) и за температуру газа принимал среднее из показаний двух термометров, исключая неконтролируемое вмешательство в состояние поверхности сфер. Над обеими сферами производились по возможности одинаковые манипуляции: едва касаясь перчатками, их переносили из подвала в лабораторию и обратно, хотя газом наполнялась лишь одна сфера.

Сложность процедуры взвешивания водорода дополнялась проблемой получения химически чистых образцов водорода и кислорода. При первых измерениях, проведенных в 1885 г., Рэлей получал газы электролизом подкисленной воды³⁶ в U-образной трубке, считая, что он получит почти чистый водород, слегка загрязненный кислородом, и наоборот. Рэлей хотел очистить водород от кислорода, пропуская газ через раскаленную трубку (в которой кислород бы окислился), а затем газ должен был быть осушен при пропускании его через фосфорный ангидрид. Столкнувшись с неудачей (водород все же оказался грязным из-за содержащихся в воде примесей, в том числе растворенного азота), Рэлей строит ячейку для электролиза, в которой вода не контактирует с атмосферой, а также предпринимает специальные меры по очистке серной кислоты, после чего чистота водорода повышается.

Наконец читатель должен представить, как получали вакуум в XIX в. Рэлей пользовался стандартными в те времена ртутными насосами Тёпплера или Шпренгеля. Для примера второй из насосов изображен на рис. 3. Принцип его действия весьма прост: ртуть из верхней воронки через кран (регулирующий расход) и резиновый шланг стекает в нижние емкости. К резиновому шлангу справа вверху присоединен откачиваемый объем, откуда пузырьки газа увлекаются потоком ртути. Периодически ртуть нужно переливать из нижней емкости в воронку.

Насос работает очень медленно. Именно шпренгелевский насос, увенчанный воронкой для ртути, похоже, частично заслоняет фигуру Рэлея на фотографии (см. рис. 2). Как отмечает Рэлей, он откачивал газ, по крайней мере, до 1/20 000 начального давления, что позволяло в пределах нужной точности просто пренебречь наличием газа в сфере при повторном взвешивании³⁷, поэтому массу газа в сфере Рэлей получал как разность показаний весов при взвешиваниях заполненной и откаченной сфер.

³⁶ Как хорошо известно, электролиз слабого водного раствора серной кислоты при пассивных электродах ведет к образованию водорода, выделяющегося в виде пузырьков на катоде, и кислорода, выделяющегося на аноде также в виде пузырьков. Количество серной кислоты в растворе не изменяется. Сложный процесс электролиза включает в себя несколько промежуточных стадий, но окончательный итог выражается суммарной формулой так называемой токообразующей (или токопотребляющей) реакции: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Таким образом, в описанном случае окончательным результатом электролиза является химическое разложение растворителя, а не электролита; при этом у катода концентрация серной кислоты уменьшается, а у анода растет.

³⁷ Откачкой газа преимущественно занимался ассистент Рэлея Гордон. Более подробно о ртутных насосах Тёпплера и Шпренгеля см. [27].

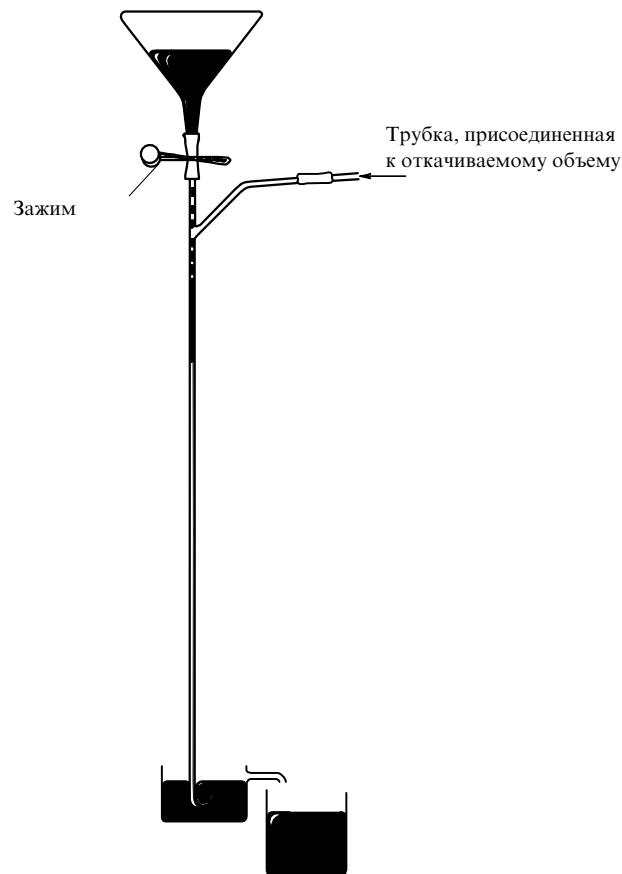


Рис. 3. Ртутный насос Шпренгеля.

Рэлей многократно наполняет и откачивает сферу, каждый раз определяя вес водорода. Представляя итоги работы, Рэлей дает результаты взвешивания (в граммах) водорода, полученного электролизом слабого раствора серной кислоты. Данные приведены к условиям: давление 30 дюймов ртутного столба (т.е. $P = 762$ торр), $T = 12^{\circ}\text{C}$ [26, с. 361].

Ноябрь, 5	0,15811
" 8	0,15807
" 10	0,15798
" 12	0,15792
Среднее	0,15802

Рэлей отмечает, что водород, полученный в том же приборе, но после замены серной кислоты соляной, более тяжелый: его средний вес 0,15812 г, и этот результат Рэлей впоследствии не учитывает.

С кислородом проблем оказалось меньше. Кислород получался электролизом хлората калия или смеси хлората калия и хлората натрия. Разброс при взвешиваниях практически исчез (при учете изменения давления и температуры), и вес кислорода в сфере при тех же условиях оказался равным 2,5186 г.

Казалось бы, что получить отношение плотностей газов можно просто делением веса кислорода на вес водорода, но Рэлей замечает, что необходимо ввести поправку, которую не учитывал Реньо: дело в том, что объем сферы после откачки *уменьшается*, так как она сдавливается из-за перепада давлений примерно в 1 атм.

Значит, при взвешивании откаченной сферы уравновешивающая сфера подвергается воздействию *большей* выталкивающей силы, и фиксируемый вес откаченной сферы становится меньше истинного. Другими словами, к полученному значению веса газа нужно каждый раз добавлять величину выталкивающей силы атмосферного воздуха в объеме, соответствующем сжатию сферы при перепаде давления на ней в 1 атм.

Рэлей указывает, что, "заполняя сферу тщательно прокипяченной водой, нетрудно определить экспериментально расширение сферы на одну атмосферу". Как установил Рэлей, поправка составила 0,00056 г, что довольно хорошо совпадало с расчетом, сделанным им же в соответствии с теорией тонких сферических упругих оболочек с учетом свойств стекла.

Таким образом, "каждущийся" вес водорода, который Рэлей выбирает равным 0,15804 г при добавлении поправки в 0,00056 г становится "истинным" весом 0,15860 г, а соответствующий вес кислорода — 2,5192 г. Отношение истинных весов 15,884 *меньше* отношения "каждущихся" весов 15,938. Любопытно отметить, что, исправляя результат в нужную сторону (современное значение отношения плотностей 15,90), т.е. в сторону уменьшения, Рэлей получил примерно настолько же заниженный результат, насколько нескорректированный был завышен.

В итоге, величина отношения плотностей кислорода и водорода *понизилась* от 15,963 (Реньо, 1845 г.) до 15,884 (Рэлей, 1887 г.). Результат Рэлея не оправдал его надежд и этим, очевидно, объясняется желание Рэлея объявить результат "предварительным". Тем не менее, учитывая поправку отклонения газов от идеальности (см. уравнение (1)), Рэлей для отношения атомных масс кислорода и водорода получает величину³⁸

$$\frac{m_O}{m_H} = \frac{2 \times 15,884}{1,9965} = 15,912. \quad (2)$$

Итак, первый же шаг, который решил сделать Рэлей для проверки "закона Праута", подтвердил правоту Берцелиуса, Стаса и многих других исследователей. Надежд на подтверждение "закона Праута" измерением отношения плотностей кислорода и водорода не осталось, поскольку сам Рэлей в конце своего сообщения высказал убеждение, что еще более тщательные измерения смогут увеличить значение (2) на одну, от силы две тысячных.

Однако "априорная убежденность в пользу простоты" так глубоко укоренилась в сознании Рэлея, что он взялся перепроверить данные Скотта, учтенные в (2), т.е. самостоятельно определить полностью реагирующие объемы водорода и кислорода. В 1889 г. Рэлей опубликовал статью "О составе воды" [28], которую начал с описания безуспешной попытки получения "более легкого водорода". Так как измерение весового состава воды не имеет отношения к последующему открытию Рэлея, сразу укажем конечный результат: отношение атомных весов кислорода и водорода было *уменьшено* им с 15,91 до 15,89. Несмотря на некоторый разнобой в результатах разных ученых³⁹, попытки подтверждения "закона Праута", казалось бы, должны были

быть отброшены, а работа должна была бы считаться завершенной.

Но Рэлей, вероятно, все еще верит в "закон Праута" и пытается перепроверить "предварительный" результат определения отношения плотностей кислорода и водорода! Через 7 лет после начала первых измерений, в 1892 г. он публикует вторую работу "Об относительной плотности водорода и кислорода" [29]. В результате еще более тщательных исследований, здесь не описываемых, Рэлей для отношения плотностей кислорода и водорода получает значение 15,882, практически совпадающее со значением 15,884, полученным четырьмя годами ранее.

Завершая статью [29], Рэлей дает сводку результатов 11 работ, посвященных либо определению отношения плотностей газообразных кислорода и водорода, либо прямому измерению весового состава воды (очевидно, дающему непосредственно отношение атомных масс кислорода и водорода), девять из которых были проведены в 1888–1892 гг. и инициированы, несомненно, призывом Рэлея 1882 года. Соответствующие данные воспроизведены в табл. 3, дополненной для сравнения современными значениями, взятыми из [12].

По поводу последней таблицы следует отметить, что, во-первых, Рэлей стимулировал интерес значительного числа ученых к проблеме, во-вторых, уже в конце XIX в. в научную гонку все активнее включаются американцы (Кейзер, Кук и Ричардс, Морли), причем все они (кроме Кейзера) *точнее европейских коллег* определили весовой состав воды (т.е. отношение атомных весов кислорода и водорода), дав почти совпадающий с современным значением результат⁴⁰.

Таблица 3

Автор	Дата	Атомные веса	Плотности
Дюма (Dumas)	1842	15,96	—
Реньо (Ragnault)	1845	—	15,96
Рэлей (Reyleigh)	1888	—	15,884
Кук и Ричардс (Cook and Richards)	1888	15,869	—
Кейзер (Keiser)	1888	15,949	—
Рэлей (Rayleigh)	1889	15,89	—
Нуайе (Noyes)	1890	15,896	—
Диттмар (Dittmar)	1890	15,866	—
Морли (Morley)	1891	15,879	—
Ледюк (Leduc)	1891	—	15,965
Рэлей (Reyleigh)	1892	—	15,882
Современные данные	1991	15,8734	15,90

⁴⁰ Примерно в это же время директор российской Главной палаты мер и весов Д.И. Менделеев тоже занимался взвешиванием. Определяя в 1896 г. вес 1 л воды при 4 °C, он допустил ошибку в 126 мг [30] (получив 999,847 г вместо 999,973 г). И это при том, что достижимая в то время точность взвешивания 1 кг составляла 0,1 мг. Для сравнения укажем, что *все пять групп французских ученых, определявших в 1899–1909 гг. вес 1 л воды, получили значения, отличающиеся от современного не более чем на 2 мг*, что в 60–100 раз точнее менделеевского результата [23, с. 265].

³⁸ Современное значение 15,8734.

³⁹ См. ниже табл. 3.

После получения результата 1892 года, в который было вложено семь лет "необычайно нудной" [29, с. 463] работы⁴¹, Рэлей прекращает проверку "закона Праута", явно опровергнутого экспериментально, хотя, по-видимому, все еще продолжает верить в верность несуществующего "закона", высказывая предположение, что полученные им результаты могли быть занижены из-за загрязнения водорода парами ртути.

Однако "нудные" работы по плотностям газов Рэлей не бросил, продемонстрировав качества прирожденного экспериментатора, решившего использовать накопленный опыт уже просто для точного определения *абсолютного* значения плотностей главных газов. Для абсолютных измерений необходимо было определить вес газа в сфере по отношению к весу воды в той же сфере. А измерения плотности воды непрерывно производились как до, так и после 1893 г. (см. примечание 40). Соответствующую статью под названием "О плотностях главных газов" Рэлей опубликовал в 1893 г. [31]. Не останавливаясь на деталях работы (основанной, в общем, на том же методе Реньо), как всегда подробно описываемой Рэлеем, приведем лишь ее результаты.

Так, отношения плотностей газов при нормальных условиях к плотности воды при $T = 4^{\circ}\text{C}$ Рэлей нашел равными⁴²: 1,4295 (1,4290) для кислорода, 0,09001 (0,08988) для водорода, 1,25718 (1,2506) для азота. Сравнение данных Рэлея по кислороду с современным значением показывает, что относительная погрешность результата (как станет ясно из дальнейшего изложения, это была какая-то систематическая ошибка) составила величину порядка $0,0005/1,429 \approx 3 \times 10^{-4}$.

Азот Рэлей получил, по совету Рамзая продувая воздух через нашатырный спирт, а затем через трубку с раскаленной медью. Медь поглощала кислород, аммиак частично разлагался и давал азот, водород реагировал с кислородом, избыток аммиака и водных паров поглощался серной кислотой. Получив ряд согласующихся результатов, Рэлей решил было, что работа по азоту закончена. И если бы так и случилось, то Рэлей не сделал бы открытия величайшей важности. Но Рэлей был экспериментатором высочайшего класса. Как Рэлей рассказал в своей Нобелевской лекции, он подумал о том, что Реньо получал азот другим способом, и, чтобы сделать корректным сравнение своих результатов с результатами Реньо, решил получить азот тем же способом, что и Реньо, — просто пропуская воздух над раскаленной медью, т.е. путем поглощения кислорода из воздуха (и, конечно, воды и углекислого газа).

Чтобы дать представление о статистической ошибке, Рэлей, как обычно, приводит итоги серии взвешиваний. Так, получая азот по методу Реньо, а затем определяя вес азота в сфере в разные дни, Рэлей дает результаты⁴³ (в граммах), приведенные к условиям $T = 14,85^{\circ}\text{C}$, $P = 762,511$ торр [31, с. 145]:

1892, Август, 8	2,31035
" 10	2,31026
" 15	2,31024
Среднее	2,31028

Другими словами, статистический абсолютный разброс результатов взвешивания газа в разные дни составил величину порядка 0,00007, что соответствовало относительной точности 3×10^{-5} .

И вот многолетние усилия и необыкновенная добросовестность Рэлея оказались вознагражденными: он зафиксировал разницу в плотности азота, полученного двумя способами, многократно превышающую статистическую точность измерений⁴⁴. Рэлей стал искать причину расхождения. Загрязнение "легкого" азота водородом, аммиаком или парами воды исключалось, поскольку опыты, проведенные Рэлеем еще до обнаружения "азотной аномалии", показали, что добавление водорода в воздух при получении из него азота не влияет на плотность последнего. Также исключалась возможность загрязнения "тяжелого" азота кислородом, поскольку ввиду относительно небольшой разницы в весе азота и кислорода, содержание последнего в "тяжелом" азоте должно было быть очень велико (т.е. легко обнаруживаться). Так и не установив причину "азотной аномалии" и не дождавшись завершения работы по определению абсолютных значений плотности основных газов, 24 сентября 1892 г. Рэлей посыпал "Письмо редактору" под названием "Плотность азота" в популярный в научных кругах журнал *Nature*, где письмо было опубликовано в номере от 29 сентября [33].

Информируя научную общественность о неожиданном открытии, Рэлей демонстрирует редкий образец поведения ученого, который просит помочь ему разобраться в вопросе о плотности азота: "Я озадачен недавними результатами, касающимися плотности азота, и буду благодарен, если ваши читатели-химики предложат объяснение проблемы. В соответствии с двумя методами приготовления я получил довольно определенно различающиеся результаты. Относительная разница в 1/1000 часть сама по себе незначительна; но она лежит полностью за границами ошибок эксперимента, и может быть объяснена только изменением характера газа" [33, с. 512].

В то же время Рэлей высказывает свою точку зрения на причину расхождения: "Возможно ли, что разница не зависит от примесей, а сам азот находится до некоторой степени в другом физическом (диссоциированном) состоянии?" [33, с. 513]

Обращение Рэлея вызвало критику химиков [20, с. 17]. Надо полагать, возражения химиков сводились к тому, что химически чистое вещество, будь то азот или любое другое, не должно изменять свои свойства в зависимости от способа получения. "В книге «Жизнь лорда Рэлея»⁴⁵, написанной его сыном, упоминается о полученных

⁴¹ "Нудными", по его замечанию, были процедура взвешивания с точностью до 0,1 мг и многочисленные аварии, приводящие к потере большого объема подготовительной работы.

⁴² Для удобства отношение плотности газа к плотности воды увеличено в тысячу раз; в скобках приведены современные значения из [32].

⁴³ Читатель, конечно, помнит, что каждое значение в таблице есть среднее многократных взвешиваний.

⁴⁴ Кислород Рэлей получал тоже разными (тремя) способами, но в пределах точности эксперимента плотность кислорода не зависела от метода его получения.

⁴⁵ К сожалению, с этой книгой, в отличие от всех остальных цитируемых источников, автору настоящей статьи ознакомиться не удалось. (Примеч. А.А.М.)

Рэлеем письмах, содержащих полезные предложения, но не объясняющих существа проблемы" [34, с. 89]. Среди этих писем было и письмо от профессора химии Университетского колледжа Лондона Уильяма Рамзая от 20 ноября 1892 г., в котором комментировались полученные Рэлеем экспериментальные результаты и говорилось об интересе Рамзая к этой проблеме. Рамзай "попросил и получил разрешение поставить некоторые опыты, имевшие целью объяснить, если это окажется возможно, аномальное поведение атмосферного азота. В течение года он ничего не публиковал по данному вопросу" [20, с. 18].

Рэлей же, продолжая работу над возникшей проблемой с азотом, стремится увеличить расхождение! "По поводу этого решения он писал два года спустя: «Вначале было инстинктивное стремление попытаться избавиться от расхождения, но опыт показывает, что такой путь ошибочный. Нужно увеличить это небольшое расхождение с тем, чтобы найти объяснение»" [20, с. 17].

Публикуя в марте 1893 г. работу о плотностях главных газов [31], Рэлей сообщает, что замена воздуха химически чистым кислородом при получении азота из нашатырного спирта (с последующим поглощением кислорода раскаленной медью), увеличила расхождение в пять раз: с 0,1 % до 0,5 %. Другими словами, химически чистый азот оказался легче "атмосферного" на 0,5% ! Называя результат предварительным, Рэлей по-прежнему высказывает гипотезу о диссоциированном состоянии более легкого азота.

Теперь Рэлей сосредоточивает все свое внимание на азотной проблеме, и в феврале 1894 г. направляет в Королевское общество статью "Об аномалии, случайно встреченной при определении плотности газообразного азота". Эта статья сразу же была напечатана в *Химических новостях*⁴⁶, издававшихся Круксом, а затем обычным порядком опубликована в *Записках Королевского общества* [35].

Подтверждая расхождение в 0,5 % между плотностями "атмосферного" и химически чистого азота, Рэлей отвергает возможные объяснения аномалии загрязнением "атмосферного" азота кислородом либо химически чистого азота легкими газами вроде водорода или паров воды. При этом Рэлей получает химически чистый азот уже *несколькими разными способами*, например, в результате реакции аммиака с кислородом в присутствии раскаленной меди или железа (освобожденного от углерода) и разложения NO или N₂O над раскаленным железом. Но плотность химически чистого азота каждый раз получалась одной и той же, неизменно отклоняющейся в меньшую сторону от плотности "атмосферного" азота на 1/200 часть (вес сферы был меньше на 11 мг).

Представление о результатах Рэлея дают его обычные таблицы значений веса газа (в граммах) в сфере, приведенные к единым условиям по давлению и температуре [35, с. 343].

⁴⁶ Полное название журнала таково: *The Chemical News and Journal of Physical Science. With which is incorporated the "Chemical Gazette". A Journal of Practical Chemistry in all its applications to Pharmacy, Arts, and Manufactures*, т.е. Химические новости и журнал физической науки с включением "Химической газеты". Журнал практической химии во всех ее приложениях к фармакологии, ремеслам и производствам.

Азот из воздуха над раскаленным железом

1892, декабрь, 12	2,31017
" 14	2,30986 (H)
" 19	2,31010 (H)
" 22	2,31001
Среднее	2,31003

Символ H справа от значений указывает на подмешивание в воздух водорода, не влияющее существенно на результат взвешивания.

Азот из N₂O над раскаленным железом

1892, декабрь, 26	2,29869
" 28	2,29940
Среднее	2,29869

С целью проверки естественно возникшего предположения о том, не вызван ли вес более тяжелого азота образованием молекул N₃, Рэлей подвергает химически чистый азот воздействию тихого электрического разряда в приборе, служащем для получения озона O₃ из кислорода. Однако вес химически чистого азота от этого не увеличивается, о чем говорят следующие данные [35, с. 344]:

Азот из N₂O над раскаленным железом после действия тихого электроразряда

1893, январь, 2	2,30074
" 5	2,30054
Среднее	2,30064

Наконец, Рэлей хранит химически чистый азот в течение восьми месяцев, а затем взвешивает его. Результат не меняется: химически чистый азот легче "атмосферного" все на те же 0,5 %. Рэлей не высказывает свою мысль, но она очевидна: будь более легкий химически чистый азот в диссоциированном состоянии, за восемь месяцев из атомов должны были бы образоваться молекулы, и азот должен был бы потяжелеть.

Статья Рэлея [35] была зачитана в Оксфорде 19 апреля 1894 г. на заседании Королевского общества, на котором присутствовал Рамзай, обсудивший с Рэлеем "азотную аномалию", причем первоначально Рамзай искал причину аномальности в допущенных ассистентом Рэлея Гордоном ошибках. Но ни Гордон, ни Рэлей промахов не совершили, и почти не осталось сомнений, что воздух содержит неизвестную тяжелую составную часть: "...хотя вопрос — новый это элемент или соединение — оставался открытym. В статье Рэлея нет какого-либо выраженного мнения о причине расхождения. Его нежелание делать даже предварительное сообщение о каком-либо открытии в это время было вызвано, вероятно, тем, что количество остаточного газа не всегда было прямо пропорционально количеству обработанного воздуха. После было показано, что это следствие заметного поглощения аргона водой. Не говоря о таких факторах, Рэлей был, несомненно, осторожен в своих публикациях. Шустер ... писал, что Рэлей не любил скороспелых публикаций не только из-за того, что они не удовлетворяли его собственным высоким требованиям, но и потому, что «насмешники», — по выражению Рэлея, —

были бы ободрены»" [20, с. 19, 20]. Кроме того, Рэлей знал о завещании американца Годкинса, "согласно которому за наиболее важное открытие, связанное с исследованием атмосферы, был установлен приз в 10 тысяч американских долларов. Одним из важнейших условий было представление в рукописном виде научной работы призовому комитету" [34, с. 98]. Чтобы не возвращаться к этому вопросу, забегая несколько вперед, отметим, что работа Рэлея и Рамзая была представлена (вместе с другими 217 работами) на конкурс имени Годкинса и получила приз 1895 г. [20, с. 25].

Буквально на следующий день после чтения работы [35] коллега Рэлея по Королевскому обществу, издатель *Химических новостей* В. Крукс дал ему необычайно ценный письменный "совет — получить азот из воздуха и измерить его плотность. Это фактически вами уже сделано. Теперь необходимо смешать идентичные количества азота и кислорода и через смесь пропустить электрическую искру, абсорбируя продукты каустической содой⁴⁷. Затем удалите кислород и измерьте плотность. Я предполагаю, что другой газ не соединяется с кислородом при пропускании искры ... Так или иначе при поисках неизвестного следует что-то предложить" [34, с. 91].

Иными словами, письмо Крукса, в котором говорилось о "другом газе" как о чем-то само собой разумеющемся, свидетельствует, что, по крайней мере Круксу, Рэлей сообщил о предположительном существовании "другого газа" в атмосфере как о причине "азотной аномалии". Крукс же посоветовал Рэлею связать азот из "атмосферного азота" так, как это делал еще Кавендиш в 1785 г. И действительно, как уже выше отмечалось, выдающийся английский физико-химик⁴⁸ Кавендиш в статье "Эксперименты с воздухом" [36] описал методику окисления азота⁴⁹, фактически позволившую ему выделить из воздуха чистый аргон.

Кавендиш помещал смесь воздуха и кислорода вместе с небольшим количеством раствора поташа⁵⁰ над поверхностью ртути в перевернутой U-образной трубке (диаметром около 2,5 мм), а затем две недели пропускал через столбик газа (высотой около 2,5 см) искры, возбуждаемые электрофорной машиной. Под действием разрядов азот образовывал окислы⁵¹, в частности, двуокись азота — красно-бурый газ с характерным запахом, — которая при растворении в воде образует азотистую и азотную кислоты. Таким образом, смесь воздуха с кислородом по мере окисления азота и растворения окислов в воде, постепенно уменьшалась в объеме⁵². Кавендиш, слив ртуть после прекращения уменьшения объема газа, выпарил осадок и получил

⁴⁷ Каустическая сода — NaOH. (Примеч. А.А.М.)

⁴⁸ Кавендиш в основном известен физикам по определению им в 1798 г. гравитационной постоянной с помощью крутых весов.

⁴⁹ Кавендиш не употреблял терминов кислород и азот, называя последние дефлогистированным и флогистированным воздухом соответственно.

⁵⁰ Поташ — K₂CO₃ (+ 2H₂O).

⁵¹ Сейчас в химии принято окислы называть оксидами, однако автор статьи предпочитает пользоваться более привычной для большинства физиков терминологией.

⁵² Как установили Рэлей и Рамзай [37, с. 195], скорость уменьшения объема газа при непрерывной работе электрофорной машины, имевшейся в распоряжении Кавендиша и его помощника, составляла около 1 см³ ч⁻¹.

соль. После сгорания бумаги, смоченной раствором этой соли, не осталось сомнений, что в конечном итоге образовалась калийная селитра⁵³. И действительно, как сейчас ясно каждому изучившему школьный курс химии, азотная кислота при взаимодействии с поташем образует калийную селитру KNO₃.

Однако Кавендиш не удовлетворился полученным результатом. Отметив, что об азоте мало что известно, и задаваясь вопросом, не является ли флогистированный воздух (азот) смесью газов, он проделывает "эксперимент, чтобы решить, весь ли взятый объем флогистированного воздуха может быть восстановлен до азотистой кислоты или имеется часть, отличная по природе от остального, которая не может быть подвергнута этому изменению"⁵⁴. Результаты описанных выше опытов уже указывали, что когда смесь состояла из пяти частей кислорода и трех частей обычного воздуха, то она почти вся исчезала, однако нельзя было сказать, отличался ли остаток по свойствам от азота, или нет. Чтобы выяснить этот вопрос, Кавендиш обычным образом сильно уменьшил объем смеси кислорода и воздуха, затем к остатку добавил еще кислорода и продолжил пропускать через смесь искры до тех пор, пока уменьшение объема не прекратилось. Удалив из остатка кислород, Кавендиш констатировал, что остался пузырек, объем которого определенно не превышал 1/120 части начально взятого азота. В итоге он сделал вывод: "...если в нашей атмосфере и существует часть флогистированного воздуха, отличающаяся от основной его части, которая не может быть превращена в азотистую кислоту, то можно с уверенностью заключить, что она составляет не более 1/120 части" [37, с. 194].

По непонятной причине выдающаяся работа Кавендиша, фактически выделившего из воздуха чистый аргон еще в 1785 г., не привлекла к себе деятельного внимания ни одного химика на протяжении последующих ста лет. Как уже было сказано, догмой стало мнение о том, что основные составляющие атмосферы — это азот и кислород (с небольшими примесями других известных газов вроде водяного пара, углекислого газа, водорода, амиака и ряда других). И вот, спустя 110 лет, Рэлей по совету Крукса⁵⁵ повторяет опыт Кавендиша.

Вместо электрофорной машины Рэлей использует более мощный источник переменного напряжения — индуктор, или катушку Румкорфа (названную в честь изобретателя, начавшего строить в 1850 г. в Париже большие индукторы для высоких напряжений). Первичная обмотка индуктора, представлявшего собой, по существу, повышающий трансформатор, возбуждается напряжением в несколько вольт от батареи, при этом ток в первичной цепи часто автоматически прерывается; старейшим типом прерывателя является молоточковый прерыватель, т.е. реле, размыкающее первичную цепь при пропускании по ней тока.

Воздух с кислородом находится в пробирке А (рис. 4), размещенной над большим количеством слабого раствора щелочи В.

⁵³ Из калийной селитры до сих пор изготавливают селитреную зажигательную бумагу.

⁵⁴ Цитируется по [37, с. 194].

⁵⁵ Есть указание [18, с. 157], что такой же совет дал Рэлею и Дж. Дьюар.

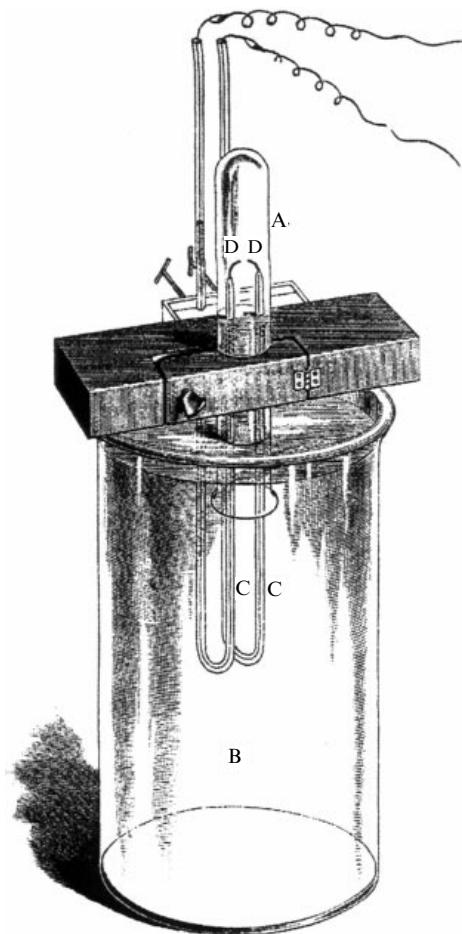


Рис. 4. Прибор для удаления по методу Кавендиша азота из воздуха (Рэлей, 1894 г.).

Напряжение в пробирку А подается по проводам, изолированным в двух стеклянных U-образных трубках С, пропущенных через раствор щелочи. Концы внутренних электродов Д, изготовленных из платины, были запаяны в стекло, но для более надежной изоляции от внешнего воздуха в трубки С была залита ртуть, заполнившая их нижние изгибы. Использовались искры длиной около 5 мм, при этом скорость уменьшения объема смеси, взятой в правильной пропорции, составляла около $30 \text{ см}^3 \text{ ч}^{-1}$, т.е. была в 30 раз больше, чем у Кавендиша.

Например, начиная Рэлей с 50 см^3 воздуха, к которому порциями добавлялся кислород до тех пор, пока в течение часа не происходило уменьшения объема. Остаток составил 1 см^3 , а после удаления из него кислорода (с помощью поглотителя — щелочного пирогаллата), получилось $0,32 \text{ см}^3$ остатка, который снова помещался в трубку А вместе с новой порцией 50 см^3 воздуха, после чего остаток составлял $2,2 \text{ см}^3$, а после удаления кислорода — $0,76 \text{ см}^3$. В общем, количество неокисляемого остатка было не строго, а лишь приблизительно пропорционально первичному объему воздуха, что и смущало Рэлея. Однако его предположение о высокой растворимости нового газа в воде (как о причине отклонения от строгой пропорциональности) вскоре подтвердилось.

В результате Рэлей получил количество газа, достаточное для спектрального исследования, которое пока-



Рис. 5. Газоразрядная (плюкеровская) трубка.

зало, что выделенный из воздуха газ определенно не является азотом. Вот как описал соавтор Рэлея по открытию аргона Рамзай процесс получения спектра газа с помощью газоразрядной трубки (рис. 5):

"Трубка, называемая в честь ее создателя плюкеровской, содержит платиновые проволочки, пропущенные через герметизированные и выступающие примерно на полдюйма концы, средняя часть трубы длиной около 3 дюймов представляет собой капилляр. Когда платиновые проволочки подключены ко вторичной обмотке катушки Румкорфа, а трубка частично откачана, в капилляре появляется сверкающее свечение. С помощью стеклянной призмы можно видеть, что разные газы дают разные наборы цветных линий в пределах видимой части спектра. Так, водород дает три ярко выраженные линии — ярко-красную, переливчатосинюю и фиолетовую; азот демонстрирует большое число нескольких расплывшихся полос красного, оранжевого, желтого и желто-зеленого цвета; тогда как новый газ, хотя и демонстрировал полосы, характерные для азота, давал еще и группы красных и зеленых линий, которые, как оказалось, не принадлежали спектру ни одного из известных газов" [38, с. 162].

Одновременно с Рэлеем, начиная с апреля 1894 г., стал связывать азот воздуха и опытный химик Уильям Рамзай, привлекший к работе своих сотрудников. Рамзай знал не только о способе Кавендиша окислять азот, но и о способности раскаленной магниевой стружки его поглощать⁵⁶.

Рамзай решил раскалить магниевые токарные стружки, которые могли быть сделаны очень тонкими и рыхлыми, в трубке из огнеупорного стекла в присутствии атмосферного азота, тщательно очищенного от кислорода, который в противном случае тоже бы соединялся с металлическим магнием (рис. 6). Первая же попытка дала 40 см^3 остатка.

Несмотря на небольшое количество газа Рамзай ожидал, что увеличение веса будет существенно превышать точность взвешивания. И первое же взвешивание (в мае 1894 г.) показало, что остаток азота увеличил плотность, став тяжелее водорода не в 14 раз, как азот, а примерно в 15 раз.

"Результат был ободряющим и вел к заключению, что либо азот каким-то образом изменился, либо в атмосфере присутствует неизвестная составляющая. Поэтому эксперимент был продолжен в больших масштабах, атмосферный азот пропускался туда и обратно от одного большого стеклянного газгольдера А к другому В сквозь трубку G, заполненную магнием (нагретым до красного каления), для поглощения азота; над раскаленной окисью меди (a)(b), для того чтобы углеродсодержащие вещества вроде пыли окислялись бы до двуокиси углерода и воды, которые в случае

⁵⁶ За несколько лет до описываемых событий Рамзай пытался синтезировать аммиак из смеси водорода и азота, пропускаемой над раскаленными металлами, и отметил, что раскаленные магниевые стружки — хороший абсорбент азота.

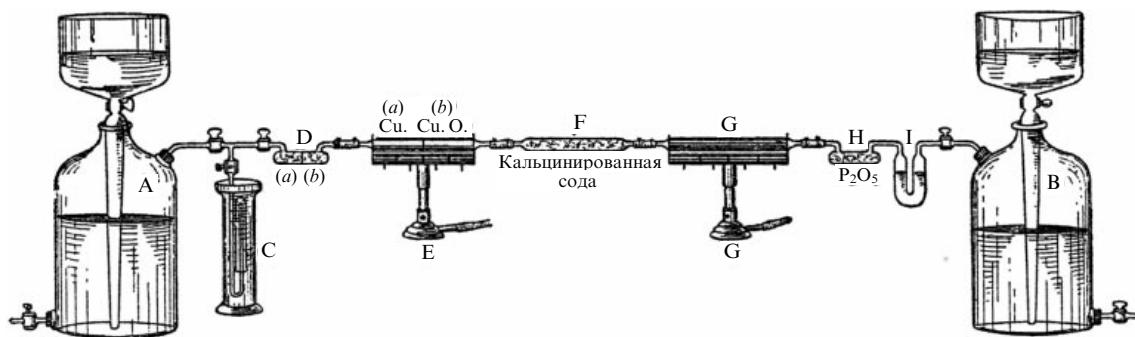


Рис. 6. Установка по поглощению азота из воздуха (Рамзай, 1894 г.).

образования поглощались бы, попадая в ряд трубок, две из которых, F и I, были заполнены смесью соды и извести для поглощения двуокиси углерода, которая могла образоваться, а две другие, D и H, — пятиокисью фосфора для осушения газа, чтобы водяные пары, попадающие в трубки из газгольдеров, содержащих воду, могли быть удалены прежде, чем газ пройдет над раскаленным магнием; так как вода взаимодействует с нагретым магнием, образуя окись магния и водород, то газ оказался бы загрязненным, если бы не была предпринята эта предосторожность.

Процесс шел десять дней, и за это время большая часть азота была поглощена. После этого прибор был несколько изменен для того, чтобы получить возможность работать с меньшим количеством газа; но трубы,

предназначенные для поглощения азота, водорода и etc., были заполнены теми же материалами, что и прежде. Спустя еще несколько дней объем был уменьшен до одной седьмой от того объема, при котором был совершен переход на аппарат, работающий с меньшим количеством газа, или примерно в 80 раз от изначально взятого объема атмосферного азота.

Затем газ был взвешен, на этот раз в сосуде большего размера, вес оказался равным 0,2190 г, и появилась возможность взвешивания на хороших весах с точностью в одну двухтысячную от величины веса. Теперь найденная плотность газа оказалась равной 16,1. На этой стадии все еще полагалось, что новый газ — это озоноподобная модификация азота, труднопоглощающая магнием... Поэтому было решено продолжить абсорбцию со свежим магнием в течение более длительного времени в надежде получить трехатомный азот. Но стало видно, что яркая поверхность металлического магния теперь почти не корродировала, и после определения общего количества поглощенного азота путем обработки азото-магниевого соединения водой и вы свобождения азота в виде аммиака, оказалось, что было образовано лишь небольшое количество нитрида магния. Плотность дополнительно очищенного газа была снова измерена, и было обнаружено, что теперь літр газа весит 1,7054 г, что соответствует плотности 19,086.

Часть этого газа была смешана с кислородом и подвергнута воздействию электроразряда в присутствии каустической соды; фактически, это было обращение к старому плану Кавендиша — заставить азот вступить в химическую реакцию. Произошло уменьшение объема смеси, и после удаления избытка кислорода было определено уменьшение объема на 15,4 % по сравнению с его начальным значением. Предполагая, что газ плотностью 19 все еще содержит азот, влияющий на плотность, следовало заключить, что чистый газ мог быть более плотным, чем водород, в 20 раз" [38, с. 157–161].

Закончив эксперимент с поглощением азота магнием 3 августа 1894 г., Рамзай послал образец газа Круксу для спектроскопического исследования, а 4 августа написал письмо Рэлю с сообщением о полученных результатах: "Я наконец изолировал новый газ. Его плотность 19,075, и он не поглощается магнием. Плотность газа X непрерывно увеличивалась по мере того, как шел процесс поглощения; как Вы видите, полученные результаты не являются случайными и выходят за пределы возможных ошибок эксперимента" [34, с. 94]. Через два дня Рэлей



Рис. 7. У. Рамзай в лаборатории.

ответил Рамзаю: "Полагаю, что тоже выделил газ, хотя в убого малых количествах ... Теперь о публикации. Я думал дать в Оксфорд некоторые определенные результаты работы. Но, кажется, они так переплетаются с Вашей работой, что трудно или невозможно излагать их отдельно. По моему мнению, единственным решением может быть совместная публикация" [34, с. 95, 96]. Седьмого августа Рамзай ответил согласием: "Я думаю, что совместная публикация была бы лучшим решением, и я весьма признателен за это предложение" [34, с. 97].

В письме Рэлея шла речь о предстоящем в Оксфорде в августе 1894 г. заседании Британской ассоциации. Рэлей и Рамзай решили, что собраны достаточно убедительные доказательства существования в воздухе неизвестного газообразного элемента, и 13 августа на заседании химической секции ассоциации Рэлей (от имени обоих соавторов) сделал сообщение об открытии нового газообразного элемента. Отчет о выступлении Рэлея опубликовала газета *The Times*, кроме того, редактор *Химических новостей* Крукс в номере от 24 августа поместил сообщение о предположительном открытии нового газообразного элемента в атмосфере [40]. Из заметки Крукса следует, что Рэлей сообщил о том, что после очистки атмосферного азота от всех известных газов остается около 1 % примеси, главным свойством которой является еще большая, чем у азота, инертность. Плотность (по водороду) нового газа 18,9–20, а характерный спектр отличается от спектра азота.

Сообщение Рэлея было встречено с интересом, удивлением и недоверием, граничащим с хамством. Физик О. Лодж после сообщения задал вопрос: "Не открыли ли вы, господа, и имени этого газа?" [34, с. 97]. Другими словами, Лодж намекал на то, что Рэлей и Рамзай выделили какой-то известный газ, а миру сообщают об открытии чего-то нового. Коллега же Рэлея по Королевскому обществу профессор химии Королевского института Дьюар немедленно откликнулся на сообщение в *The Times* двумя письмами, отправленными с интервалом в один день (15 и 16 августа, письма напечатаны также в *Химических новостях* [40]), в первом из которых называет неизвестный газ рэлеевским новым азотом, безапелляционно утверждая, что если в атмосфере есть что-то неизвестное, то его содержание должно быть предельно малым (а не однопроцентным). Другими словами, Дьюар, не разобравшись в существе дела и скоропалительно отправив письмо в газету, уподобился чеховскому персонажу, утверждавшему по поводу "черных пятнушек" на Солнце, что "этого не может быть, потому что этого не может быть никогда" [41, с. 14].

На следующий день Дьюар, видимо, опомнился, и вдогонку первому письму отправил второе, в котором уже не подвергал огульному отрицанию установленный Рэлеем и Рамзаем факт наличия в азоте 1%-ной примеси, однако высказал мнение о том, что Рэлей и Рамзай выделили не новый элемент, а создали в процессе удаления азота из воздуха трехатомные молекулы "озоноподобного азота" N_3 аналогично тому, как из кислорода получают озон под действием электрических разрядов. При действии на азот раскаленного магния, по мнению Дьюара, тоже должны были создаваться молекулы N_3 , не существующие в воздухе в виде однопроцентной примеси.

"Журнал *Electric Review* организовал против «мифа нового газа» самую настоящую кампанию и предложил,

чтобы исследователи еще раз «изучили новый газ хорошо известными методами анализа» и не вводили общественность в заблуждение только «анализом спектра»" [34, с. 98].

Если отбросить хамскую составляющую критики, последовавшей за первым сообщением, то следует отметить, что конструктивная критика после сообщения Рэлея об открытии неизвестного газа имела право на существование, поскольку устное сообщение еще было предварительным и слишком кратким, к тому же не сопровождалось письменной публикацией. Теперь соавторам открытия предстояло опровергнуть высказанную Дьюаром версию о создании нового газа (якобы трехатомного азота) в процессе удаления из воздуха азота, т.е. подтвердить его постоянное присутствие в воздухе, уточнить плотность нового газа, более полно определить его физические и химические свойства. Последующие четыре месяца прошли в интенсивной работе, причем соавторы распределили усилия: Рэлей взял на себя физическую часть исследования, а Рамзай — химическую.

В итоге, 31 января 1895 г. на самом представительном в истории Королевского общества собрании, на котором присутствовало более 800 человек, а председательствовал президент Королевского общества Кельвин, Рамзай сделал подробное сообщение об открытии. Соответствующая статья под названием "Аргон, новая составляющая атмосферы" [37] заняла 54 страницы большого формата в трудах Королевского общества *The Philosophical Transactions*. На этот раз Рэлей и Рамзай представили исчерпывающие доказательства существования в атмосфере нового газа, не оставив "насмешникам" ни одного шанса. Статья Рэлея и Рамзая была разбита на 16 параграфов.

В первом параграфе, озаглавленном "Плотность азота из разных источников", указываются способы получения азота из химических соединений, к которым, помимо уже упомянутых в настоящей статье, добавлен способ получения азота из мочевины. Извлекался химически чистый азот и из воздуха. Сначала азот из воздуха связывался раскаленным магнием, а затем превращался в аммиак под воздействии воды на нитрид магния. Затем из аммиака выделялся азот, плотность которого не отличалась от плотности химически чистого азота. Приведены итоговые абсолютные значения плотности при нормальных условиях атмосферного азота $1,2572 \text{ г л}^{-1}$ и химически чистого азота $1,2511 \text{ г л}^{-1}$, причем последняя величина всего на $0,0005 \text{ г}$ отличается от современного значения $1,2506 \text{ г л}^{-1}$.

Второй параграф статьи имеет заголовок "Доводы в пользу предположения о существовании до сих пор неизвестной составляющей воздуха". Отвергается объяснение азотной аномалии как следствия загрязнения химически чистого азота легкими газами или его диссоциации, что уже давно было опровергнуто Рэлеем. Поскольку химически чистый азот вряд ли мог быть смесью чего бы то ни было, иначе смесью оказывались бы все его продукты, например азотная кислота, авторы указывают на простейшую возможность, высказывая предположение о том, что "атмосферный азот" содержит более тяжелую примесь. Авторы указывают, что если бы примесь была в два раза тяжелее азота, то было бы достаточно ее добавки в 0,5 %, а если в полтора раза, — то тогда необходимо было бы 1 % примеси. И вот здесь-то и приходится столкнуться с тем невероятным

фактом, что эта примесь, в огромном количестве окружающая человека со всех сторон, оставалась незамеченной до 1894 г.

Чтобы доказать свою правоту и опровергнуть версию Дьюара о создании примеси в процессе удаления из воздуха азота, авторы ссылаются на явление диффузии, успешно применяемое для разделения смесей и не вызывающее никаких химических реакций, но описание соответствующих экспериментов, как более поздних по времени, откладывается до шестого параграфа. Вначале же авторы сочли необходимым напомнить, что чистый аргон фактически был выделен еще в 1785 г. Кавендишем (о чем уже упоминалось выше), чей опыт и Рэлей, и Рамзай воспроизводили при получении аргона.

Третий параграф называется "Методы, вызывающие связывание свободного азота". Подробно описаны все известные химические соединения азота.

Четвертый параграф "Первые эксперименты по окислению азота в электрическом разряде в присутствии щелочи" посвящен повторению Рэлеем опыта Кавендиша, о чем ранее также уже было рассказано.

Пятый параграф "Ранние эксперименты по удалению азота из воздуха посредством раскаленного магния" содержит описание первой успешной попытки Рамзая (описанной выше в настоящей статье) удалить из воздуха азот.

Шестой параграф "Доказательство присутствия аргона в воздухе с помощью диффузии" посвящен прямому подтверждению того, что аргон является составной частью атмосферы, а не создается в процессе удаления азота из воздуха. Фактически эта часть исследования стала ответом на малоубедительную версию Дьюара, упомянутую выше.

Прибор для разделения газовой смеси Рэлей изготовил, соединив 12 длинных глиняных чубуков от курительных трубок в три группы — по четыре последовательно соединенных чубуков в каждой, все три группы были помещены в одну и ту же стеклянную трубу, поддерживаемую при пониженном давлении посредством водяного насоса. Герметизированные выводы позволяли вывести один конец чубуков в стеклянный сосуд с брусками каустической соды (обычно применяемой для осушения воздуха), а другой — в аспиратор (отсасывающее устройство) — бутылку, первоначально заполненную водой.

Воздух из первой бутыли устремлялся в чубуки, сквозь которые быстрее дифундировали более легкие фракции воздуха — азот и кислород, так что в аспиратор попадала смесь, обогащенная аргоном, т.е. более тяжелая. Для сбора необходимых 4 л газа требовалось 16 часов. Затем из полученной смеси обычным образом выделялся "атмосферный азот", который оказался ощутимо тяжелее обычного "атмосферного азота", полученного без применения процесса диффузии. Результат эксперимента свидетельствовал, что "атмосферный азот" является смесью, частично разделяемой диффузией. Речи о протекании химической реакции во время диффузии идти не могло. Версия Дьюара была опровергнута.

Седьмой параграф называется "Эксперименты, свидетельствующие, что аргон не создается из азота или из химических источников". Надо сказать, что этот пункт вызвал разногласия между Рэлеем и Рамзаем. Рамзай считал, что доказательств ошибочности версии Дьюара достаточно, так что продолжение подобной работы

было бы пустой тратой времени, однако более строгие требования, предъявляемые Рэлеем, заставили Рамзая согласиться на проведение работы⁵⁷. Было взято 3 л химически чистого азота, который был подвергнут обычной процедуре поглощения магнием в лаборатории Рамзая. Никакого остатка, естественно, получено не было. Если диффузионный эксперимент свидетельствовал, что аргон постоянно присутствует в воздухе, то полное поглощение чистого азота с помощью той же процедуры, которой Дьюар приписал "создание" аргона из азота, неопровержимо доказывало, что аргон не создается из азота. Этот вывод был подтвержден еще несколько раз при вариации условий поглощения.

Для определения физических и химических свойств аргона требовалось большое его количество, и Рэлей с Рамзаем создали соответствующие установки, описанные в восьмом параграфе "Получение больших количеств аргона".

В девятом параграфе "Плотность аргона, выделенного с помощью кислорода" шла речь о первом *расчете* плотности аргона (для чего не требовалось его большого количества) путем сравнения значений плотности химически чистого и атмосферного азота с учетом объема остатка после удаления из воздуха азота по методу Кавендиша. В предположении, что аргон является единственной примесью в азоте, элементарный расчет дал завышенное значение плотности аргона — 20,6, так как действительное значение содержания аргона в азоте из-за высокой растворимости аргона в воде больше измеренного. Авторы пришли к выводу о необходимости прямого определения плотности аргона.

Этому и посвящен десятый параграф "Плотность аргона, полученного с помощью магния". В качестве результата приводится значение плотности аргона (по водороду) при нормальных условиях — 19,88. Понятно, что аргон у Рэлея и Рамзая содержал примеси всех остальных благородных газов и результат не мог быть абсолютно точным. Тем не менее он мало отличается от современного значения 19,85 (в тех же единицах) [32].

В одиннадцатом параграфе "Спектр аргона" описывается спектр аргона и содержатся ссылки на изучение спектра аргона физиком Артуром Шустером и, особенно, на тщательное исследование спектра аргона Круксом — признанным специалистом в данной области⁵⁸. Вслед за статьей Рэлея и Рамзая в том же номере журнала помещена и обстоятельная статья Крукса "О спектре аргона" [42]. Интересно, что изучение спектра аргона позволило выдвинуть предположение, что и сам аргон может быть смесью газов. Особенно подчеркивалось, что спектр газа, полученного при удалении азота с помощью магния или окисления в электроразряде, — один и тот же. При достаточной очистке газа линий азота в спектре аргона не наблюдалось.

Двенадцатый параграф "Растворимость аргона в воде" разъяснил вопрос, почему аргон исчезал, когда

⁵⁷ В книге "Жизнь лорда Рэлея" его сын писал: "Вряд ли можно представить, что партнерство обоих людей (Рэлея и Рамзая. — А.А.М.) могло продолжаться больше, чем несколько месяцев. Однако, если каждый из них временами раздражался упрямством другого, оба ученых сохранили чувство глубокого взаимного уважения" [34, с. 100].

⁵⁸ Как уже было упомянуто выше, считается, что еще в 1861 г. Крукс открыл таллий с помощью спектрального анализа.

его небольшое количество помещалось над большим объемом воды. Причиной оказалась высокая растворимость аргона, найденная равной 3,94 объемам аргона на 100 объемов воды при температуре 12 °C, т.е. приблизительно в 2,5 раза большая, чем растворимость азота. Отсюда следовало, что аргон должен более интенсивно концентрироваться в дождевой воде. Соответствующее исследование показало, что, действительно, содержание аргона в газах, растворенных в дождевой воде, выше, чем в атмосферном воздухе. Приведены данные и о содержании аргона в некоторых минеральных источниках.

Тринадцатый параграф "Поведение при низких температурах" посвящен определению температур кипения и плавления аргона. Собственных возможностей по оживлению аргона Рэлей и Рамзай не имели, поэтому образец газа был отправлен Рамзаем известному специалисту по поведению вещества при низких температурах Ольшевскому в Краков. Предваряя сообщение Ольшевского, опубликованное в том же журнале [43], Рэлей и Рамзай приводят для нормального давления температуры кипения $-186,9^{\circ}\text{C}$ ($-185,9^{\circ}\text{C}$) и плавления аргона $-189,6^{\circ}\text{C}$ ($-189,3^{\circ}\text{C}$), измеренные Ольшевским (для сравнения в скобках даны современные значения)⁵⁹. Комментарии вряд ли требуются.

В четырнадцатом параграфе "Отношение удельных теплоемкостей аргона" исследуется принципиально важный вопрос о составе молекулы аргона. Теперь любой успевающий студент знает, что в рамках классической физики (в соответствии с развитыми Больцманом представлениями о равнораспределении энергии по степеням свободы) отношение удельных теплоемкостей газа при постоянных давлении и объеме C_p/C_v зависит от числа i степеней свободы молекулы: $C_p/C_v = (i+2)/i$. Многочисленные измерения этого отношения для воздуха при нормальных условиях дали значение $C_p/C_v \approx 1,4$, свидетельствующее о наличии у двухатомных молекул кислорода и азота пяти степеней свободы — трех поступательных и двух вращательных. Было известно, что для паров ртути при достаточно высокой температуре $C_p/C_v \approx 5/3$, что свидетельствовало о том, что при высокой температуре ртуть одноатомна, в то же время отношение C_p/C_v по мере усложнения молекул хотя и уменьшалось, но не давало возможности определить никакого целого значения для числа степеней свободы молекулы. Как известно, только развитие квантовых представлений позволило объяснить такое поведение газов. Тем не менее для одно- и двухатомных газов классическая концепция Больцмана работала довольно хорошо.

Отношение C_p/C_v для аргона было определено Рамзаем с помощью измерения скорости звука в аргоне. Как известно [44, с. 29], скорость звука в газе впервые (не совсем верно) определил Ньютона, а затем Лаплас дополнил рассуждение Ньютона, получив для скорости звука v в газе известную формулу

$$v = \sqrt{\frac{p}{\rho} \frac{C_p}{C_v}}, \quad (3)$$

где p — давление, ρ — плотность газа. Учитывая, что $v = f\lambda$, где f — частота, а λ — длина звуковой волны, можно при прочих равных условиях для двух газов

⁵⁹ Ольшевский нашел также критические давление и температуру аргона.

(аргона и воздуха) написать соотношение, учитывающее экспериментально измеренное значение C_p/C_v для воздуха:

$$\frac{(\rho\lambda^2)_{\text{air}}}{(\rho\lambda^2)_{\text{argon}}} = \frac{1,408}{(C_p/C_v)_{\text{argon}}}. \quad (4)$$

Задача измерения $(C_p/C_v)_{\text{argon}}$ свелась, таким образом, к измерению отношения длин волн звукового колебания одной и той же частоты в аргоне и воздухе при одном и том же давлении. В статье просто дается ссылка на известный метод определения длины звуковой волны, однако позднее Рамзай в своей книге более подробно описал используемый прибор [38, с. 204–206] (рис. 8):

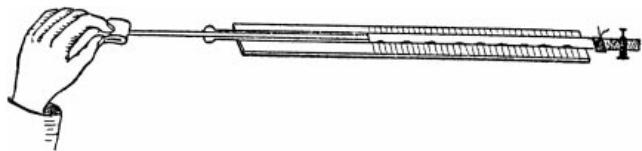


Рис. 8. Измерение длины звуковой волны по Кундту.

"Простой аппарат для этой цели разработал физик Кундт. Он состоит из стеклянной трубки, через один конец которой проходит стеклянный стержень, так что половина стержня находится внутри трубки, а другая половина — вне ее⁶⁰. В экспериментах с аргоном стержень был герметизирован; в иных случаях лучше прикреплять его с помощью резины или пропускать через пробку.

Открытый конец трубы служит для подачи газа, так что после откачивания из трубы воздуха в нее подается сухой и чистый газ. Какой-либо мелкий порошок (лучше всего подходит порошок ликоподия — сухие споры плауна⁶¹) помещается в трубку, причем распределяется вдоль нее однородно, так что, когда последняя горизонтальна, полоска порошка располагается вдоль нее от начала до конца. Часть стержня вне трубы натирается тряпочкой, смоченной в спирте, и стержень издает резкий звук, или скрип, обусловленный продольными колебаниями; высота тона зависит, естественно, от длины стержня — длинный стержень дает более низкий тон, чем короткий. Колебания стержня приводят газ в трубке в движение, и звуковые волны идут через газ от одного конца трубы к другому. Так как трубка с другой стороны закрыта, волны отражаются назад, и с особой тщательностью надо проследить, чтобы отраженная волна усилила звук⁶², т.е. чтобы области сжатия отраженной волны совпали с областями сжатия прямой волны, идущей от стержня".

Измерив C_p/C_v для воздуха, углекислого газа и водорода вышеуказанным способом, Рамзай сравнил

⁶⁰ Полная длина стержня была 30 см. (Примеч. А.А.М.)

⁶¹ Плаун — род вечнозеленых травянистых растений семейства плауновых. (Примеч. А.А.М.)

⁶² Другими словами, в замкнутой с двух сторон трубке может возникнуть стоячая волна, если длина трубы равна целому числу длин волн. Для выполнения этого условия на второй конец стеклянной трубы надевалась тонкостенная резиновая трубочка, которая в нужном месте пережималась зажимом. (Примеч. А.А.М.)

свои результаты с многочисленными результатами, полученными разными учеными. Так, для трехатомного углекислого газа Рамзай получил 1,276, тогда как среднее значение десяти разных измерений, выполненных до него, равнялось 1,288. Точность оказалась вполне приличной, и Рамзай в пяти сериях измерений нашел, что $(C_p/C_v)_{\text{argon}} = 1,644$ при температуре около 17,5°C. Так как теоретическое значение C_p/C_v для одноатомного газа равнялось 1,667, то Рэлей и Рамзай сделали совершенно верный вывод о том, что молекулы аргона одноатомны.

В пятнадцатом параграфе "Попытки вызвать химическую реакцию" описываются многочисленные эксперименты Рамзая по получению какого-либо соединения аргона. Лишь краткий перечень попыток, за которыми кроется огромная работа, содержится в следующей цитате из книги Рамзая [38, с. 190, 191]:

"Много усилий было затрачено на получение соединений аргона. И последовательный провал этих попыток привел к выбору для вновь открытого элемента названия «аргон», или «неактивный», «ленивый». Методы, используемые для приготовления аргона, свободного от азота, а именно, инициирование реакции смеси газов с кислородом под воздействием электрического разряда и пропускание смеси над раскаленным докрасна магнием показали, что аргон нельзя заставить соединиться с одним из наиболее электроотрицательных элементов — кислородом, а также с одним из наиболее электроположительных — магнием. Он также не вступает в соединение с водородом или с хлором, когда подвергается воздействию электроразрядов в их присутствии, а также не абсорбируется и не изменяет своего объема при пропускании через раскаленную докрасна трубку, содержащую пары фосфора, серы, теллура или натрия. Раскаленная докрасна каустическая сода, или смесь соды и извести, которая атакует даже исключительно стойкую платину, не подействовала на аргон. Комбинированное воздействие кислорода и щелочи в виде расплавленного нитрата калия или раскаленного пероксида натрия также ни к чему не привело. Правда, золото выдерживает подобное воздействие, однако и оно не выдерживает следующей комбинации, а именно персульфида натрия и кальция. Над этой смесью, находящейся в состоянии красного каления, пропускался аргон, и вновь безрезультатно. Появляющийся хлор, т.е. хлор в момент высвобождения, полученный из смеси азотной и соляной кислот, не возымел действия"⁶³.

В последнем, шестнадцатом параграфе "Общие выводы" подводятся итоги, свидетельствующие об открытии нового газа (или даже газов, как прозорливо отметили авторы, ведь выделенный ими аргон, конечно же, содержал всю группу благородных газов, и вскоре необыкновенно интенсивная и плодотворная деятельность Рамзая привела к открытию гелия, неона, криптона и ксенона), названного аргоном.

Не повторяя доводов авторов, укажем лишь, что в пользу факта именно присутствия аргона в воздухе (а не создания его в процессе приготовления) приведено семь неопровергимых аргументов.

⁶³ Как известно [45], только в 1962 г. были синтезированы первые химические соединения ксенона, а химические соединения аргона до сих пор не известны. Удалось синтезировать лишь соединения включения аргона (клатраты).

На основе выводов четырнадцатого параграфа снова делается заключение об элементарной природе аргона, молекулы которого одноатомны. Это полностью опровергало версию об аргоне как о трехатомной молекуле азота и в то же время позволило определить его атомную массу как равную примерно 40 (современное значение атомной массы аргона в углеродной шкале 39,948). При этом соавторы открытия проявили непредвзятость мышления, не отрицая возможности того, что выделенный ими аргон является смесью газов. Однако доказательств последнего не было, и аргон объявлялся вновь открытым элементом с атомным весом около 40. Вот только места для него в периодической системе не оказалось, о чем свидетельствовал ряд известных элементов с массами, близкими к 40, приведенный Рэлеем и Рамзаем:

Хлор	35,5,
Калий	39,1,
Кальций	40,0,
Скандиний	44,0.

Доказав, что открыт новый элемент, аргон, Рэлей и Рамзай совершенно справедливо отмечают, что периодическая классификация элементов неполна, и даже опять-таки правильно намечают⁶⁴ возможное место аргона в восьмой группе, завершающей ряд кремния Si (четырехвалентного элемента), фосфора P (трех- и пятивалентного элемента), серы S (двух- и шестивалентного элемента) и хлора Cl (одно- и семивалентного элемента). В этом ряду аргон A мог быть последним элементом без валентности (т.е. нулевой валентности, без способности образования химических соединений). Следом за ним должен идти калий K — одновалентный элемент.

В завершение работы отмечается поразительная инертность аргона как причина того, что его так долго не могли обнаружить, и предлагается химический символ для нового элемента аргона — A.

На сообщение об открытии аргона посыпались восторженные отклики. Еще на ежегодном заседании Королевского общества 30 ноября 1894 г. президент Королевского общества лорд Кельвин отметил: "Выдающимся научным событием минувшего года, по моему мнению, бесспорно является открытие новой составной части нашей атмосферы. Если можно что-либо добавить к интересу, с которым мы все отнеслись к этому потрясающему открытию, то это — чувство восхищения перед тем, как оно было сделано" [47, с. 291]. Впрочем, на историческом собрании Королевского общества 31 января 1895 г., посвященном открытию аргона, Кельвин возражал против доказательства одноатомности аргона.

Выдающийся немецкий химик Вильгельм Оствальд, будущий Нобелевский лауреат по химии, выразил желание опубликовать полностью огромную статью Рэлея и Рамзая в издаваемом им журнале *Физическая химия*, где она и была напечатана в том же 1895 г.

Крупный французский химик, один из основателей современной органической химии Марселен Бертело послал Рамзаю 5 февраля 1895 г. свои поздравления [34, с. 103]: "Я объявил вчера Французской академии о Вашем прекрасном открытии, которое было встречено с большой благосклонностью и аплодисментами, проявление

⁶⁴ Отвергая как маловероятную версию предположение, что аргон — смесь элементов с массой, сильно отличающейся от 40.

редкое и необычное. Я составил о нем небольшое резюме, которое появится в ближайшее воскресенье в наших отчетах. Я старался передать в нем как можно более точно Вашу мысль.

Г-н Муассан, которому я передал Ваше желание, сказал, что он находится всецело в Вашем распоряжении: опыты с фтором можно легко провести, так как его аппарат находится в настоящий момент в действии. Муассан получит вакуум в пробирке для фтора и введет туда аргон, что позволит даже немного его подогреть. Но образец не сможет служить для других опытов из-за трудности обращения с ним.

Я беру на себя смелость спросить вас, проверили ли Вы закон сжимаемости аргона, а также его закон расширения, так как вычисление отношения удельной теплоемкости основывается на этих двух законах...

Вы изучили так глубоко физические свойства аргона, что я думаю, что это замечание с моей стороны не покажется Вам чрезмерным ... Передайте мой привет лорду Рэлею, примите уверения моего уважения. М. Бертело".

В письме шла речь о просьбе попытаться получить соединение фтора и аргона, обращенной к другому крупнейшему французскому химику, будущему Нобелевскому лауреату по химии Анри Муассану, который первым выделил фтор в чистом виде, о чем уже сообщалось ранее.

Муассан быстро откликнулся на просьбу Рамзая в письме от 23 февраля 1895 г. [34, с. 104, 105]: "Господин и уважаемый коллега, я хочу прежде всего горячо поздравить Вас, а также лорда Рэлея с прекрасным открытием, которым Вы обогатили ученый мир. Г-н Бертело был так добр написать Вам, что я нахожусь в Вашем распоряжении и могу начать изучение действия фтора на аргон".

Соответствующие исследования были проведены, но аргон вновь продемонстрировал свою инертность.

Пришло поздравление и из России — от Менделеева, которому Рамзай послал полный текст сообщения от 31 января. В ответ 12/24 февраля 1895 г. Менделеев послал телеграмму следующего содержания [46, с. 143]: "Поздравляю открытием аргона думаю молекулы содержат три азота выделением тепла. Менделеев".

В телеграмме Менделеев указывал Рэлею и Рамзаю, что те открыли не одноатомный газ аргон, а трехатомный "озоноподобный азот", при образовании молекул которого энергия выделяется, т.е. трехатомный азот, по мнению Менделеева, должен быть более устойчивым, чем двухатомный. В марте 1895 г. в шестом издании "Основ химии" Менделеев высказался более развернуто: "Если же, как ныне пока и должно сделать, допустить, что аргон есть новый элемент, то на основании плотности аргона вытекает, что вес его атома должен быть близок к 40, т.е. к атомным весам К = 39 и Са = 40, что не отвечает существующим сведениям о периодичности свойств элементов в зависимости от их атомного веса, потому что между Cl = 35,5 и K = 39, на основании существующих сведений, нет никакого повода допускать промежуточных элементов, выше же калия — все места в периодической системе элементов заполнены (курсив мой. — А.А.М.). На основании этого и желательна новая проверка определений скорости звука в аргоне" [48, с. 463].

Таким образом, безупречные результаты измерения скорости звука в аргоне, обнародованные от имени двух

выдающихся экспериментаторов — Рэлея и Рамзая — были публично подвергнуты сомнению не вникнувшим в существование проблемы и не слишком искусственным экспериментатором Менделеевым⁶⁵.

Как уже было отмечено выше, выводы Рэлея и Рамзая скоропалительно оспорил и Дьюар в августе 1894 г. Если бы Дьюар не стал голословно отрицать факт существования однопроцентной примеси в атмосферном азоте, его выступление на том этапе исследований еще можно было бы рассматривать как вполне корректную, конструктивную критику с предложением альтернативного объяснения экспериментальных результатов. Но высказанная Дьюаром контрверсия открытия была убедительно опровергнута Рэлеем и Рамзаем, о чем подробно было рассказано выше: плотность аргона не могла быть плотностью трехатомного азота; отношение удельных теплоемкостей аргона не могло быть отношением удельных теплоемкостей трехатомной молекулы; спектр атомарного аргона (резкие линии) никак не позволял спутать его с молекулярным спектром азота, содержащим расплывчатые линии.

Даже тактичный Рэлей, не будучи химиком, *теперь*, в апреле 1895 г., довольно резко возражал против безапелляционного мнения об аргоне как о трехатомном азоте, заявив: "Большинство химиков, с которыми я консультировался, придерживаются мнения, что N₃ должен быть исключительно взрывчатым или, во всяком случае, чрезвычайно неустойчивым ... я не сторонник догматизма" [20, с. 35].

Защищаясь от бесцеремонных нападок, Рэлей не напрасно упомянул о догматизме. Единственной причиной упорного отрицания Менделеевым выводов Рэлея и Рамзая была неверная формулировка "периодического закона", не допускавшая появления аргона с массой 40, и Менделеев возражал Рэлею и Рамзаю еще более пяти лет (до марта 1900 г.). При этом Менделеев догматически трактовал свою постоянно переделываемую таблицу не как более или менее удачное обобщение эмпирических данных, а как "периодический закон", не допускающий исключений. Однако основные посылки, положенные Менделеевым в основу "периодического" закона, — все атомы данного элемента одинаковы; между атомами разных элементов нет ничего общего; сила химического сродства зависит от массы, причем "периодически" — были ложными. Здесь все неверно. Менделеев, ошибочной формулировкой "периодического закона", по существу, направил своих приверженцев по ложному следу.

Но даже в рамках формулировки Менделеева существуют противоречия, такие как полное отсутствие какой-либо периодичности химических свойств лантаноидов и актиноидов, а также расположение трех пар

⁶⁵ Как уже было отмечено выше, Менделеев в 1895 г. при определении веса одного литра воды при 4°C ошибся на 126 мг (т.е. на 126 миллионных долей), получив 999,847 г (современное значение 999,973 г). Для сравнения приводятся результаты определения той же величины французскими учеными [23, с. 265]: Macé de Lépinay, Fabry, Pero (1899) — 999,974; Buisson, Macé de Lépinay, Benoit (1905) — 999,971–999,974; Chappuis (1906) — 999,974; Benoit (1907) — 999,972; Guillaume (1909) — 999,973. Сравнение не в пользу Менделеева, результаты деятельности которого на посту первого президента Главной палаты мер и весов явно противоречили его наполеоновским планам "содействовать увеличению точности взвешиваний от миллионных частей груза до миллиардных (! — А.А.М.) их долей" [48, с. 286].

элементов⁶⁶: А (39,95) — К (39,10), Со (58,93) — Ni (58,70) и Тe (127,60) — I (126,90).

Однако еще до открытия аргона *Менделеев отрицал наличие двух последних аномалий*. В 1871 г. он "исправил" (т.е. сделал неверное предсказание на основе "периодического закона") атомный вес теллура на 125 [49, с. 160], а "правоверный менделеевист" Б. Браунер⁶⁷ тут же "подтвердил" этот неверный прогноз [7, с. 328]. *Менделеев отрицал и кобальт-никелевую аномалию*, утверждая вплоть до 1902 г., что атомный вес никеля больше атомного веса кобальта, а в таблице приводил одинаковое значение 59 для обоих элементов [49, с. 362]. Соответственно, и после открытия аргона Менделеев ошибочно заявил, что в периодической системе места для элемента с такими свойствами вообще нет.

К этому следует добавить, что превратно истолкованная Менделеевым "периодическая" закономерность систематически приводила его в число противников почти всех вновь возникавших физических концепций в конце XIX в. Так, он был категорическим противником теории электролитической диссоциации С. Аррениуса, за которую тот в 1903 г. получил Нобелевскую премию по химии; отрицал открытие электрона Дж. Дж. Томсоном и через 5 лет после открытия, в 1902 г., говоря о "мало понятной гипотезе электронов" [49, с. 513], отрицал взаимопревращаемость атомов после открытия радиоактивности; отрицал делимость атомов и настаивал на "индивидуальной самобытности химических элементов" [49, с. 479], утверждая, что атомы не могут содержать единых частей, придерживаясь в этом вопросе дальтоновской точки зрения, восходящей, по существу, к Демокриту⁶⁸.

Таким образом, Менделеев напрочь отвергал то рациональное зерно (общность вещества разных элементов), которое содержалось в гипотезе Праута, оказавшейся гораздо ближе к истине, чем взгляды Демокрита, Дальтона и Менделеева об "индивидуальной самобытности химических элементов". В результате идея изотопии химических элементов с большим трудом пробивала себе дорогу несколько десятилетий. Сотрудник Резерфорда А.С. Рассел на мемориальной конференции в Манчестере в 1950 г. поставил вопрос, "почему неорганическая химия так медленно усваивала концепции изотопов и атомного номера" [50, с. 157, 158]. Отметив, что "не может не поразить, что химики так долго колебались в распределении около 40 радиоэлементов по соответствующим местам таблицы"⁶⁹, Рассел спрашивающими указал, что классификация элементов "не была явно периодической: редкоземельные элементы демонстративно не «влезали» в нее: были трудности с атомными весами аргона и калия и других пар соседних

⁶⁶ В скобках приведены современные значения атомных весов.

⁶⁷ Профессор химии Богемского университета в Праге Б. Браунер так называл себя сам [46, с. 154].

⁶⁸ При этом о некоторых высказываниях Демокрита Менделеев писал, не сдерживаясь в выражениях: "Думаю, что ничего сколько-нибудь подобного этому не снি�лось даже в бреду ни одному современному естествоиспытателю и даже отъявленному материалисту новых времен" [49, с. 471].

⁶⁹ Следует добавить, что колебались химики и при распределении по местам лантаноидов, и никакой периодический закон им не помог бы, если бы Мозли не открыл закон о рентгеновских спектрах элементов, монотонно, а не периодически изменяющихся при увеличении заряда ядра. (Примеч. А.А.М.)

элементов, а хуже всего то, что не было критерия для ограничения числа элементов, которые могут быть тяжелее свинца и легче водорода... В своем развитии классификация Менделеева никогда не шла точно в ногу с открытиями... Так что критикам она всегда представлялась скорее... мнемоническим средством для зубрил, чем подлинным принципом в эмбриональном состоянии..." [50, с. 159].

Ошибочные возражения Менделеева и некоторых других ученых против элементарности аргона весьма негативно действовали на Рэлея, который "оставил изучение аргона и химию вообще и сосредоточил свои интересы на физических проблемах" [1, кн. 1, с. 248, 249]. При этом, по свидетельству сына, Рэлей сказал: "Я хочу вернуться обратно от химии к физике. Человек второго сорта, по-видимому, лучше знает свое место" [20, с. 36].

Рэлей напоследок лишь опубликовал статью "О некоторых физических свойствах аргона и гелия" [51], в которой, в частности, вновь определил плотность аргона, а также измерил его показатель преломления и вязкость.

Соавтор же Рэлея по открытию аргона Рамзай продолжил поражающие воображение своей результативностью и трудоемкостью исследования. По иронии судьбы теперь уже Рамзай, а не отрицающий открытие нового элемента аргона Менделеев, предсказал существование других благородных газов, которые и стал целенаправленно искать. Хотя и не избежав ошибок, так как он был более поспешен в своих выводах, чем Рэлей, Рамзай в 1895 г. открыл гелий, а в 1898 г. — неон, криптон и ксенон (совместно со своим ассистентом М.У. Траверсом).

Выходящая далеко за рамки настоящей статьи фактическая сторона открытия всей группы благородных газов изложена в книге самого Рамзая [38], на русском же языке существует его биография с достаточно подробным описанием выдающихся работ этого ученого [34]. В весьма кратком изложении "из первых рук" история последующих открытий такова.

Первое время после открытия аргона Рамзай продолжал попытки обнаружить его химическое соединение. Поэтому, когда ему сообщили о том, что сотрудник геологической службы США Хиллебрандт получил при нагревании минерала клевеита большое количество газа, предположительно азота, он решил исследовать, не выделяет ли клевеит и аргон, что могло бы указать на элементы, с которыми "попытка заставить прореагировать аргон могла оказаться успешной" [38, с. 233]. Рамзай пишет: "Образец клевеита был раздобыт и нагрет в присутствии серной кислоты; газ был собран и после очистки в электроразряде с кислородом в присутствии каустической соды исследован с помощью спектроскопа. Главной особенностью спектра явилось наличие яркой желтой линии, значительно превосходящей по интенсивности все остальные линии; и первой мыслью было, что это, должно быть, произошло из-за разряда, заставившего светиться натрий в разогретом стекле. Однако положение линии не совпадало с линиями натрия, наложенными на поле зрения с целью сравнения; предвзятую идею, что линия возникла благодаря натрию, было трудно немедленно отбросить, и спектроскоп был разобран, призмы заново отточированы, а спектры заново сравнены. Теперь сомнений не осталось: линии не совпадали. Изучение таблицы солнечного спектра вскоре показало, что был открыт земной гелий. Подоб-

но аргону, это газ без установленной способности к образованию химических соединений, почти не растворяющийся в воде; тогда как 100 объемов воды при атмосферной температуре (15°C) растворяют 4,1 объема аргона, гелия они растворяют только 1,4 объема; таким образом, растворимость гелия почти такая же, как и у азота, наименее растворимого среди газов. Попытки заставить гелий вступить в химическую реакцию провалились так же, как и в случае аргона; и поэтому разумно поместить его в тот же класс элементов, что и аргон, особенно потому, что отношение его удельных теплоемкостей показывает, что он походит на аргон, являясь одноатомным газом. Его плотность около 2,0, если плотность кислорода принять за 16,0; это наиболее легкий среди известных газов после водорода, плотность которого 1,007⁷⁰ [38, с. 233–235].

После открытия гелия Рамзаю стало ясно, что должны существовать и другие пока неизвестные газы, подобные уже открытому. Доводы в пользу этого были высказаны им в адресе, зачитанном на собрании Химической секции Британской ассоциации, которое состоялось в 1897 г. в Торонто:

"Вскоре после того, как в 1803 г. Джон Дальтон вновь ввел в оборот старую греческую гипотезу об атомистической структуре вещества, а также сделал частично неудачную попытку определить относительные веса атомов элементов, появилось предположение о возможной связи между весами этих атомов. В конце концов эти спекуляции, как уже было показано, достигли своей кульминации в периодической таблице ... Последняя колонка таблицы содержит элементы гелий и аргон. Элементы предыдущих групп показывают приблизительно регулярные разницы между их атомными весами; так, например, разница между атомными весами азота, 14, и фосфора, 31, — 17; разница для кислорода, 16, и серы, 32, — 16; водород и фтор дают разность 18, фтор и хлор — 16,5; а литий, натрий и калий дают разности 16 и 16,1 соответственно. Поэтому представлялось очень вероятным, что должен существовать элемент с весом примерно на 16 единиц большим, чем у гелия⁷⁰, и на 17 или 18 единиц меньшим, чем у аргона. Он должен иметь яркий спектр и точку кипения (в жидком состоянии) выше, чем у гелия, и ниже, чем у аргона; подобно этим газам он должен быть одноатомным и инертным, не вступающим в химическую реакцию с другими элементами. Подобные аргументы привели к заключению, что должны быть найдены еще два элемента с большими атомными весами, один с атомным весом, несколько превышающим атомный вес брома 80, но несколько меньшим атомного веса рубидия 85,4; третий же элемент должен идти за иодом, с атомным весом больше 127, но меньше 133. Так как не известны элементы в столбцах хлора или натрия с еще большими атомными весами, представлялось крайне маловероятным, что будет открыт элемент с еще большим атомным весом, скажем, 130, принадлежащий столбцу гелия" [38, с. 239–241].

"Но где надо было искать эти элементы? Очень большое число минералов нагревалось в вакууме, и газы, которые они выделяли, откачивались; некоторые вообще не выделяли никаких газов, большинство выде-

лялоmonoокись и двуокись углерода и в небольших количествах водород, тогда как значительное число выделяло гелий, а один минерал ... выделял и гелий, и аргон. Спектры инертных газов были тщательно изучены, но неизвестных линий не обнаружилось. В вакуумную трубку вводился и гелий из минеральных вод, но его спектр также не свидетельствовал о наличии неизвестной составляющей. Диффузия гелия, которая могла бы рассматриваться как средство отделения легкого компонента от тяжелого, также ничего нового не дала, кроме обнаружения следов аргона; единственной подсказкой, причем не слишком обнадеживающей, был результат многократной диффузии аргона, когда получались две порции: одна немного тяжелее, а другая немного легче первоначального газа. Но разница была предельно малой и, вероятно, могла быть результатом ошибки измерения.

Однако, когда все другие возможные источники были испробованы, остался только один неиспробованный, и после безрезультатного исследования морской воды из атмосферы было выделено большое количество аргона с целью его ожигания и дистилляции⁷¹, процесса, который мог бы разделить небольшое количество легкого и тяжелого компонентов более совершенно, чем любой другой метод" [38, с. 241, 242].

Последняя идея и привела Рамзая, работавшего вместе со своим помощником Траверсом, к открытию в 1898 г. неона, криптона и ксенона, которые, как сегодня ясно, ожигались вместе с аргоном, выделенным из воздуха, а затем отделялись от аргона путем многократной дистилляции, в процессе которой при кипячении жидкого аргона первые порции испарившегося газа обогащались гелием и неоном, а последние — криптоном и ксеноном. Окончательное разделение легких газов осуществлялось благодаря разности в температурах их затвердевания. Так, когда Траверс построил аппарат для ожигания водорода, с помощью которого и охладили смесь гелия с неоном, "неон затвердел, тогда как гелий остался газообразным; гелий откачали, а твердый неон нагрели, превратили в газ и собрали отдельно" [38, с. 249]. Аргон, криптон и ксенон разделялись путем многократного повторения операции фракционирования, так что в конце концов Рамзай и Траверс получили 15 см³ криптона и вчетверо меньшее количество ксенона, изучение свойств которых заняло еще два года. В итоге Рамзай предложил включить в восьмую группу периодической системы открытые при его непосредственном участии благородные газы: гелий, неон, аргон, криптон и ксенон⁷².

⁷¹ Дистилляция — очищение жидкости от растворимых летучих веществ, или разложение жидкой смеси на фракции, осуществляемые путем нагрева или кипячения жидкого вещества. (Примеч. А.А.М.)

⁷² Однако не успел Рамзай ввести в общирную таблицу элементов, как Менделеев вновь отличился. Стремясь "прежде всего извлечь из периодического закона то, что он может дать", он *неверно предсказал* (в статье 1903 г. "Попытка химического понимания мирового эфира" [52]) существование двух новых благородных газов — эфира (того самого эфира — гипотетического носителя электромагнитного поля, причисленного Менделеевым к химическим элементам!) с атомным весом $A < 0,00000096$, который Менделеев собрался было назвать ньютонием, и некоего корония с атомным весом $A \sim 0,4$. Заодно уж предсказал Менделеев и существование новых элементов с $1 < A < 4$ (в частности, галогена с атомным весом $A = 3$).

⁷⁰ В тексте Рамзая опечатка: вместо гелия он упоминает неон. (Примеч. А.А.М.)

4. Заключение

Драматическое открытие аргона в 1894 г. стало первым в ряду вскоре последовавших открытий рентгеновских лучей (1895 г.), радиоактивности (1896 г.), электрона и делимости атома (1897 г.), ознаменовавших наступление квантового века. Во всех перечисленных открытиях, заложивших краеугольный камень новой физики, есть общие черты — все эти открытия были совершены случайно очень любознательными, искусными и добросовестными экспериментаторами, нашедшими вовсе не то, что они начинали искать.

Общеизвестно, что Рентген полтора года изучал катодные лучи, а открыл рентгеновские только благодаря своей наблюдательности; Беккерель пытался обнаружить рентгеновские лучи, а открыл радиоактивность только благодаря тому, что решил поставить контрольный опыт, проявив необлученную фотопластину; Томсон, исследовавший катодные лучи, заранее не предполагал, что атомы делимы, и он имеет дело с универсальной составной частью всех атомов — электронами. И все эти открытия были отмечены Нобелевскими премиями по физике: первым был В. Рентген (1901 г.), А.А. Беккерель получил половину премии в 1903 г.; Дж.Дж. Томсон стал лауреатом в 1906 г.; Рэлей — в 1904 г.

Однако перечисленные открытия были встречены по-разному. Если рентгеновские лучи и радиоактивность были признаны без каких-либо возражений, то аргону и электрону пришлось пробивать себе дорогу, преодолевая сопротивление догматиков, в рядах которых оказался Менделеев, трактовавший атомы как какие-то непознаваемые сущности, невесть почему отличающиеся друг от друга массой и химическими свойствами. Поэтому нельзя согласиться с мнением Бора, высказанным в его воспоминаниях о Мозли, "о потрясающей интуиции Менделеева, который в определенных местах своей таблицы отошел от правильной последовательности возрастания атомных весов" [50, с. 171]. Как было показано выше, мнение Бора, свидетельствующее о недостаточном знании физиками истории естествознания⁷³, основано на мифе — Менделеев как раз отрицал наличие аномалий в периодической системе, хотя и высказал кое-какие пожелания по исправлению атомных весов некоторых элементов, отнюдь не изменяющих "правильной последовательности возрастания атомных весов".

Многочисленная же панегирическая литература о Менделееве, особенно написанная Б.М. Кедровым, вообще не содержит указаний на то, что сформулированный Менделеевым "периодический закон" попросту неверен. Обычно об ошибочных предсказаниях Менделеева, отрицании им открытия аргона, отсталых физических представлениях апологеты Менделеева не пишут. Автор же придерживается мнения, что, вознося выше

⁷³ По этому поводу стоит вспомнить высказывание на эту большую тему другого Нобелевского лауреата по физике Г.А. Лоренца: "Физиков часто упрекают в том, что они совершенно не проявляют интереса к истории своей науки, посвящая все свое время решению текущих проблем. Как бы то ни было, но, говоря об этом, я, подобно многим своим коллегам, испытываю чувство стыда и сожаления, ибо никто из нас не может оспаривать справедливость этого упрека" [53, с. 202].

небес удачные предсказания⁷⁴, нужно адекватно оценить и значительное число неудачных предсказаний, одно из которых, высказанное по поводу открытия Рэлеем и Рамзаем аргона, было сделано очень беспакально.

Сенсационное открытие аргона, завершившееся обнаружением и остальных благородных газов, было быстро и по заслугам отмечено Нобелевским комитетом в 1904 г., присудившим лорду Рэлею премию по физике "за исследования плотностей наиболее распространенных газов и за открытие аргона в ходе этих исследований"⁷⁵, а по химии — Рамзаю "в знак признания открытия им в атмосфере различных инертных газов и определения их места в периодической системе".

К этому остается только добавить, что значительную часть своей Нобелевской премии (7 000 фунтов стерлингов) Рэлей пожертвовал на строительство нового крыла для Кавендишской лаборатории [18, с. 159].

Благодарности. Автор считает своим приятным долгом поблагодарить руководство ежегодной зимней школы ПИЯФ РАН им. Б.П. Константинова за приглашение прочитать лекцию о присуждении Нобелевских премий в 1904 г. Также автор благодарит А.П. Головицкого за помочь в получении ксерокопий статей У. Праута и Т. Томсона, и за помочь в переводе с немецкого цитированвшейся статьи А.В. Реньо.

Список литературы

1. Популярная библиотека химических элементов Кн. 1, 2 (Отв. ред. И.В.Петрянов-Соколов) 3-е изд. (М.: Наука, 1983)
2. Эмсли Дж Элементы (М.: Мир, 1993)
3. Менделеев Д.И. Журн. Русск. физ.-хим. общества **1** (2–3) 60 (1869)
4. Рожанский И.Д. УФН **95** 335 (1968)
5. Dalton J Memoirs Literary Philos. Soc. Manchester, Second Ser. **1** 271 (1805); Статья перепечатана в книге: Foundations of the Atomic Theory: Comprising Papers and Extracts by Dalton J, Wollaston W.H., Thomas Th (1802–1808) (Alembic Club Reprints, No. 2) (Edinburg: The Alembic Club, 1899) p. 15
6. Кедров Б.М. Три аспекта атомистики Т. 2 Учение Дальтона (М.: Наука, 1969)
7. Меншуткин Н.А. Очерк развития химических воззрений (СПб.: В. Демаков, 1888)
8. Дальтон Дж Сборник работ по атомистике (Л.: Госхимиздат, 1940)
9. Thomson Th. Philos. Trans. **98** 63 (1808); Извлечение из статьи перепечатано также в [5], p. 41
10. Prout W Ann. Philos. **6** 321 (1815)
11. Ramsay W. The Gases of the Atmosphere. The History of Their Discovery 2nd ed. (London: Macmillan and Co., 1902) p. 146, 147
12. Физические величины. Справочник (Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова) (М.: Энергоатомиздат, 1991)
13. Prout W Ann. Philos. **7** 111 (1816)
14. Thomson Th Ann. Philos. **7** 343 (1816)
15. The Dictionary of National Biography Vol. 16 (London: Oxford Univ. Press) p. 426
16. Kendall J Proc. R. Soc. Edinburgh **63** 1 (1949)
17. Кедров Б.М. Три аспекта атомистики Т. 2 Учение Дальтона (М.: Наука, 1969) с. 61

⁷⁴ Три удачных предсказания Менделеева крупный немецкий химик К. Винклер в 1897 г. в своей речи "Открытие новых элементов за последние двадцать пять лет" назвал «смелой спекуляцией» [34, с. 136].

⁷⁵ Авторы биографии Рамзая почему-то сочли, что Нобелевская премия по физике Рэлею была присуждена за изучение колебательных и волновых процессов! [34, с. 87].

18. Говард Дж *УФН* **88** 149 (1966)
19. *Лауреаты Нобелевской премии. Энциклопедия Т. 2 (М-Я)* (М.: Прогресс, 1992) с. 448
20. Гиберт Э Н "Замечания по поводу открытия аргона. Первый благородный газ", в кн. *Соединения благородных газов* (Пер. с англ. под ред. М Ф Пушленкова) (М.: Атомиздат, 1965) с. 14
21. Scott A *Proc. R. Soc. London* **42** 396 (1887)
22. Храмов Ю А *Физики. Биографический справочник* (Под ред. А И Ахиезера) 2-е изд. (М.: Наука, 1983) с. 232
23. Хвольсон О Д *Курс физики Т. 1* (Берлин: ГИЗ, 1923)
24. Regnault V *Poggendorf's Ann. Phys. Chem.* **65** 395 (1845)
25. Стротт Дж В (Лорд Рэлей) *Волновая теория света* (М.-Л.: ГТТИ, 1940)
26. Lord Rayleigh *Proc. R. Soc. London Ser. A* **43** 356 (1888)
27. Kaye G W C *High Vacua* (London: Longmans, 1927)
28. Lord Rayleigh *Proc. R. Soc. London Ser. A* **45** 425 (1889)
29. Lord Rayleigh *Proc. R. Soc. London Ser. A* **50** 448 (1892)
30. Mendeléeff D *Proc. R. Soc. London Ser. A* **59** 143 (1896)
31. Lord Rayleigh *Proc. R. Soc. London Ser. A* **53** 134 (1893)
32. *Физическая энциклопедия Т. 1–5* (Гл. ред. А М Прохоров) (М.: Советская энциклопедия, Большая Российская энциклопедия, 1988–1998)
33. Lord Rayleigh *Nature* **46** 512 (1892)
34. Соловьев Ю И, Петров Л П *Вильям Рамзай. 1852–1915* (М.: Наука, 1971)
35. Lord Rayleigh *Chem. News* **69** 231 (1894); *Proc. R. Soc. London* **55** 340 (1894)
36. Cavendish H *Philos. Trans.* **75** 372 (1785)
37. Lord Rayleigh, Ramsay W *Philos. Trans.* **186** (Pt. I) 187 (1895)
38. Ramsay W *The Gases of the Atmosphere. The History of Their Discovery* 2nd ed. (London: Macmillan and Co., 1902)
39. Crookes W *Chem. News* **70** 87 (1894)
40. Dewar J *Chem. News* **70** 87 (1894)
41. Чехов А П *Полное собрание сочинений и писем Т. 1* (М.: Наука, 1974)
42. Crookes W *Philos. Trans.* **186** (Pt. I) 243 (1895)
43. Olszewski K *Philos. Trans.* **186** (Pt. I) 253 (1895)
44. Стретт Дж В (Лорд Рэлей) *Теория звука Т. 2* (М.: ГТТИ, 1955)
45. *Соединения благородных газов* (Пер. с англ. ред. М Ф Пушленкова) (М.: Атомиздат, 1965)
46. Кедров Б М *Прогнозы Д.И. Менделеева в атомистике Т. 1 Неизвестные элементы* (М.: Атомиздат, 1977)
47. Lord Kelvin *Chem. News* **70** 288 (1894)
48. Кудрявцев П С *История физики Т. 2 От Менделеева до открытия кванта (1870–1900 гг.)* (М.: Учпедгиз, 1956)
49. Менделеев Д И *Периодический закон* (М.: Изд-во АН СССР, 1958) с. 470
50. Старосельская-Никитина О А *Эрнест Резерфорд. 1871–1937* (М.: Наука, 1967)
51. Lord Rayleigh *Proc. R. Soc. London Ser. A* **59** 198 (1896)
52. Менделеев Д И *Вестн. и Библиотека самообразования (1–4)* (1903); статья перепечатаана в кн. [49]
53. Лоренц Г А *Старые и новые проблемы физики* (М.: Наука, 1970)

"Prout's law" and the discovery of argon

A.A. Matyshev

*Department of Radiophysics, St. Petersburg State Technical University,
ul. Politekhnicheskaya 29, 195256 St. Petersburg, Russian Federation
Tel. (7-812) 552-75 16. Fax (7-812) 552-95 16
E-mail: matyshev@mail.spbstu.ru*

The discovery of the first noble gas, argon, is described — an achievement which was awarded with a double Nobel Prize in 1904.

PACS numbers: **01.65.+g**, 82.33.Tb, 94.10.Fa

Bibliography — 53 references

Received 28 February 2005, revised 4 April 2005

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **175** (12) 1357–1381 (2005)

Physics – Uspekhi **48** (12) (2005)