

развитии науки. Полнота изложения фактического материала необходима как для понимания хода развития науки, так и для выработки историко-научной методологии. В этом аспекте работы Партингтона занимают особое место.

Литература

1. *Partington J. R., Shilling W. G.* The specific heats of gases. London, 1924.
2. *Partington J. R.* A Text-book of thermodynamics with special reference to chemistry. London, 1913.
3. *Партингтон Д. Р.* Курс химической термодинамики (Пер. с англ.) 2-е изд. М.—Л., 1932.
4. *Partington J. R.* Chemical thermodynamics. A modern introduction to general thermodynamics and its applications to chemistry. 3-rd ed. London, 1940; *Partington J. R.* Thermodynamics. A modern introduction to general thermodynamics and its applications to chemistry and physics. 4-th ed. London, 1950.
5. *Partington J. R.* A Text-book of inorganic chemistry, 6-th ed. London, 1950.
6. *Partington J. R.* General and inorganic chemistry for university students. 3-rd ed. London — N. Y., 1958.
7. *Partington J. R.* Everyday chemistry. London, 1929; 3-rd ed., 1952. В русском переводе «Химия в жизни». М.: ОНТИ, 1935.
8. *Partington J. R.* A College course of inorganic chemistry. London, 1939.
9. *Partington J. R.* An advanced treatise on physical chemistry. V. 1—5. London, 1949—1954.
10. *Partington J. R.* Origins and Development of applied chemistry. London — N. Y.—Toronto, 1935.
11. *Partington J. R.* A short history of chemistry. London, 1937.
12. *Partington J. R.* The early history of strontium.—Ann. Sci., 1942, v. 5; The early history of strontium(II).—Ann. Sci., 1951, v. 7.
13. *Partington J. R.* Joseph Blackes «Lectures on the elements of Chemistry».—Chymia, 1960, v. 6.
14. *Weeler T. S. and Partington J. R.* The Life and Work of William Higgins. Chemist (1763—1825). London, 1960.
15. *Partington J. R.* A History of Chemistry. v. 1, p. 1. London, 1970; v. 2—4. London, 1961—1964.
16. *Погодин С. А.* Рецензия на 2-й и 3-й т. т. «Истории химии» Д. Р. Партингтона.—Вопросы истории естествознания и техники, 1965, вып. 18; *Погодин С. А.* Рецензия на 4-й т. «Истории химии» Д. Р. Партингтона.—Вопросы истории естествознания и техники, 1967, вып. 21.
17. *Weyer J.* Chemiegeschichtsschreibung von Wiegand (1790) bis Partington (1970). Hinderheim, 1974.
18. *Partington J. R.* A History of greek fire and gunpowder. Cambridge, 1960.
19. *Partington J. R.* Oxidation and Reduction.—Scintia, 1938, v. 64.
20. *Partington J. R.* The concepts of Substance and chemical element.—Chymia, 1948, v. 1.

К ИСТОРИИ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АТОМНЫХ ВЕСОВ

Е. Р. ВОРОНЦОВА

Вопросу анализа химических методов определения атомных весов до сих пор не уделялось должного внимания. Для исследования эволюции экспериментальных методов определения атомных весов нами были проанализированы библиографические источники, которые охватывают отдельные периоды в истории определения атомных весов и включают обзоры У. Уолластона (1814) [1], Г. Беккера (1882) [2], Ф. Кларка (1883, 1897, 1910) [3], отчеты национальных (1894—1930) [4] и международных комиссий (1900—1979) [5] по атомным весам.

Как показывает анализ указанных материалов, в истории химического определения атомных весов можно выделить три основных периода.

В первый период, с начала XIX в. до 40-х годов XIX в., было постепенно осуществлено определение атомных весов всех элементов, известных в XVIII в., а также элементов, которые были открыты в начале XIX в. Этот период связан с деятельностью

Дж. Дальтона, Т. Томсона, Я. Берцелиуса, Ж. Гей-Люссака, У. Праута и других ученых.

Второй период истории определения атомных весов, 40—70-е годы XIX в., начался с пересмотра атомных весов углерода, водорода, кислорода, азота, хлора и других элементов, которые входят в органические соединения. Возникла необходимость пересмотра атомных весов всех известных в то время элементов, так как благодаря работам Ж. Дюма, Ж. Стаса, Т. Пелуза, Ш. Мариньяка, О. Эрмана, Р. Маршана появились более совершенные методы химического анализа.

Третий период, начинающийся с 70-х годов XIX в., связан с утверждением и дальнейшим развитием периодической системы Д. И. Менделеева. Новая волна экспериментальных работ вначале коснулась лишь отдельных элементов, атомные веса которых были предсказаны или исправлены на основе периодической системы. Значительная часть работ была связана с исследованием аномалий, которые отметил Менделеев (атомные веса кобальта и никеля, атомные веса теллура и иода). Особый интерес исследователей вызывало размещение в периодической системе группы редкоземельных элементов, для определения атомных весов которых изыскивались методы химического разделения.

В этот период эксперименты по определению атомных весов значительно усложнились в связи с трудоемкостью получения особо чистых веществ. Так, если в XIX в. могло быть включено в одну публикацию исследование по определению атомных весов одного или нескольких элементов, то к началу XX в. исследованию по определению атомного веса только одного элемента могло быть посвящено до пяти статей. Исследования, как правило, стали проводиться двумя-тремя учеными (соавторами). Большая часть работ Т. Ричардса, удостоенного Нобелевской премии в области определения атомных весов (1914 г.), была выполнена совместно с его учениками [8]. В лабораториях Г. Бакстера, О. Хонигшмидта и других учеников Ричардса были проведены фактически завершающие исследования с помощью химических методов определения атомных весов. После создания Ф. Астоном первых моделей масс-спектрографов в 20—30-х годах физическими методами были определены массы изотопов большинства элементов. К середине 50-х годов эти методы стали основными для определения атомных весов элементов и масс-изотопов.

В первой половине XIX в. между учеными существовали разногласия по поводу расчета весовых отношений элементов в соединениях. Они являлись объективным отражением трудности однозначно установить стехиометрические формулы анализируемых веществ. Действительно, химический анализ позволял лишь определить весовые количества элементов, которые образуют конкретное соединение. Еще до введения понятия «атомный вес» были известны количественные данные об отношении весовых частей или процентном содержании элементов в окисях и солях постоянного состава («соединительные» веса). Таким образом, в разных соединениях один и тот же элемент имел разные соединительные веса. Предложенные Дальтоном (1803) атомные веса позволили характеризовать весовые отношения между элементами постоянной для каждого элемента величиной. Для того чтобы рассчитать по данным химического анализа атомный вес, необходимо было установить формулу анализируемого соединения. Существовало несколько способов определения стехиометрического состава, применение каждого из которых было довольно ограниченным.

1. Если два элемента, один из которых принимается за стандартное вещество, образуют несколько соединений друг с другом, то наименьшее общее кратное соединительных весов отвечает атомному весу другого элемента. Недостаточность закона кратных весовых отношений для правильного определения стехиометрического состава иллюстрируют формулы Дальтона HO и NH для воды и аммиака. Не располагая другими данными, Дальтон, естественно, выбрал простейший бинарный состав этих соединений (1803).

2. Формулы газообразных веществ можно было определить по отношению объемов реагирующих газов на основе закона Ж. Гей-Люссака (1805—1808). Однако попытки А. Авогадро (1811—1821) и в дальнейшем Ш. Жерара (1842—1848) использовать аналогичные отношения для не газообразных веществ привели к неправильным формулам ряда окисей (за исключением щелочных металлов и серебра). Общей ошибкой многих

исследователей было то, что всем окисям по аналогии приписывали один и тот же состав, например типа R_2O , RO или RO_2 .

3. Из закона изоморфизма Э. Митчеллиха (1818—1820) можно определить неизвестную формулу вещества, если оно образует кристаллическую форму, сходную с известной. Например, на основании изоморфизма фторосиликатов и фторостаннатов. Ш. Мариньяк считал, что формула окиси кремния SiO_2 , а не SiO_3 , как ранее предполагалось по аналогии с трехокисью серы. Этот метод определения формул применим только для твердых соединений, которые имеют удобные для сравнения кристаллические формы.

4. Согласно закону П. Дюлонга и А. Пти (1819) произведение атомного веса на удельную теплоемкость твердого тела — величина постоянная. Из этого отношения нельзя точно вычислить атомный вес, но закон позволяет выбирать правильные формулы анализируемых веществ. Например, после определения удельной теплоемкости серебра появилось предположение, что ранее установленный атомный вес следует уменьшить приблизительно вдвое. Отсюда следовало, что окись серебра содержит не один, а два атома серебра на один атом кислорода.

5. Законы электролиза М. Фарадея (1834) позволяли определить весовые отношения между положительно и отрицательно заряженными частями электролитов при прохождении эквивалентного количества электрического тока. Эти отношения совпадали с атомными весами только для простых однозарядных ионов. Однако атомные веса и электрохимические эквиваленты ошибочно отождествляли и для многозарядных электролитов, формулы которых не были четко установлены. В частности, согласно Берцелиусу, все кислоты считались одноосновными, например, угольная кислота $H_2O^+CO_2^-$. В дальнейшем Т. Грэхем (1833) и Ю. Либих (1838) доказали многоосновность некоторых кислот.

Таким образом, любой метод определения стехиометрического состава распространялся на соединения лишь ограниченного числа естественных элементов. Не случайно в первой половине XIX в. существовала путаница в формулах химических веществ. Для определения атомных весов старались использовать реакции простейших бинарных соединений, чтобы уменьшить число возможных отношений при установлении формул этих соединений.

Дальтон рассчитал атомные веса шести элементов по данным анализа простых газообразных соединений кислорода, водорода, серы, азота, углерода, фосфора. Он выбрал в качестве относительной единицы вес самого легкого газа — водорода. В дальнейшем благодаря работам У. Уолластона, Т. Томсона, Я. Берцелиуса наибольшее распространение получила кислородная единица, так как атомные веса большинства элементов устанавливали по составу окисей.

Прямой метод окисления при сжигании элементов в кислороде во многих случаях был трудно осуществим на практике. Иногда удавалось использовать обратную реакцию восстановления окисей водородом или другим восстановителем. Часть элементов превращали в окиси путем их растворения в кислотах. Из полученного раствора осаждали соль, основание или кислоту и прокачивали до постоянного веса. Однако многие элементы не имели устойчивых весовых форм. Некоторые вещества были легколетучими или гигроскопическими, другие имели переменный состав, третьи чрезвычайно трудно было выделить в чистом виде. Для этих элементов приходилось подыскивать другие соединения и реакции. Наиболее распространенными реакциями были осаждение хлоридов с нитратом серебра и осаждение сульфатов с хлоридом бария. Очень редко использовались сульфиды, карбонаты, хроматы или другие соли.

Среди известных элементов только кислород и галогены образуют соединения почти со всеми естественными элементами, поэтому именно эти соединения преимущественно использовались для определения атомных весов. Водород, кислород, а также хлор и бром являются легколетучими веществами, которые в лабораторных условиях трудно взвесить с точностью, достигаемой при взвешивании твердых устойчивых веществ. Очевидно, это послужило причиной того, что по существу в качестве весового химического эталона использовалось серебро, хотя формально не существовала «серебряная» шкала атомных весов. Вес атома серебра был выражен по отношению к водородной (H-1) или кислородной (O-1, O-10, O-100, O-16) единицам, которые использовали те или иные ученые XIX в.

Использование серебра было удобно тем, что этот металл существует в свободном состоянии при обычных условиях, мало окисляется на воздухе, легко плавится и измельчается. Кроме того, серебро образует труднорастворимые соли с галогенами. При исследовании разнообразных неорганических веществ, вероятно, можно было выбрать и другой стандарт, однако использование известного с глубокой древности серебра стало исторически сложившейся традицией. В период с середины XIX в. до первой четверти XX в. большая часть атомных весов была установлена на основе реакций растворимых солей серебра с хлоридами или бромидами элементов (иодиды многих элементов, как правило, менее устойчивы). Реакции с непосредственным участием водорода для определения атомных весов практически не использовались. Реакции кислородных соединений широко использовались в основном в первой половине XIX в.

Поскольку в начале XIX в. данные количественного анализа были немногочисленными, расхождения опытных данных по определению атомного веса одного и того же элемента были не столь часты. Если же в опытах и обнаруживали расхождение, то один из них обычно считали неудачным и отбрасывали этот результат, публикуя данные только одного опыта. Однако в некоторых случаях приходилось приводить несколько результатов, так как было не ясно, какой опыт следует признать неудачным. Опыт повторяли и правильным считали тот результат, который совпал с данными повторного эксперимента.

В середине XIX в. в связи с попытками систематизировать данные органического анализа возникла дискуссия по поводу атомного веса углерода (1838—1849). Экспериментальное определение этой величины провели Я. Берцелиус (12,23), Ж. Дюма (12,0), Ж. Стас (12,005), Ю. Либих (12,137), О. Эрдман и Р. Маршан (12,009) и др. [2]. Это было одним из первых примеров, когда данные нескольких ученых в той или иной степени расходились. Для доказательства точности проведенных ими исследований ученые прибегали к самым различным критериям.

Ученые пытались доказать, что использовали вещества, которые очищали тщательнее, чем в предшествующих работах, например обнаруживали следы магния в карбонате кальция или другие ранее не учитываемые примеси.

Для доказательства воспроизводимости своих данных увеличивали число опытов по определению атомного веса одного и того же элемента. Вместо обычных 2—5 опытов проводили до 20 опытов в одной серии. В частности, Дюма опубликовал данные 19 опытов по определению атомных весов кислорода и водорода.

Предполагалось также проверять данные химического анализа синтезом, взвешивая все начальные и конечные продукты аналитической реакции. На основе подобных исследований, например, Стас (1865) пытался строго доказать, что вес соединения точно равен сумме весов элементов, из которых оно состоит [7]. Однако почти всегда наблюдалось некоторое отклонение в сумме весов начальных и конечных продуктов реакции по данным анализа или синтеза.

Предполагалось, что доказательством точности анализа может служить совпадение атомных весов, установленных совершенно различными методами на основе разных соединений элемента — окисей, сульфатов, сульфидов, хлоридов, бромидов, иодидов и др. В частности, по данным Дж. Кука (1877) были получены следующие значения атомного веса сурьмы: 121,82 при анализе хлорида, 119,86 при анализе бромида, 119,79 при анализе иодида, 120,55 при анализе сульфида [3]. При большом несовпадении результатов те или иные соединения отбрасывали и рассчитывали атомный вес на основе только одного устойчивого соединения, как правило, хлорида или бромида.

Таким образом, в результате увеличения числа опытов по определению атомных весов оказалось, что данные разных ученых в некоторой степени расходятся. Для создания единой таблицы атомных весов известный американский геохимик Ф. Кларк (1883) начал использовать некоторые принципы математической статистики [3]. Он рассчитал средний результат не только каждой серии опытов, но и объединил данные разных ученых в общий результат. Однако некоторые слишком расхоdivшиеся ранние результаты он отбросил как неточные. В каждом конкретном случае ему приходилось решать, какие экспериментальные данные отбросить, а какие принять для расчета общего результата.

В дальнейшем подобным отбором данных занимались созданные в конце XIX в. национальные (1894—1930) и международная (с 1900) комиссии по атомным весам.

Основным критерием отбора данных было минимальное расхождение результатов при увеличении числа надежных цифр после запятой в величине атомного веса. При таком подходе постепенно отбрасывались все предшествующие данные, так как более современные данные считались более точными. Практически от идеи расчета атомного веса как среднего результата опытов разных ученых пришлось отказаться. Например, атомные веса, установленные Ричардсом (1909, Гарвард), считались более точными, чем атомные веса тех же элементов, установленные Стасом (1865, Брюссель). Другими словами, новые методы или более совершенные по технике эксперимента их модификации отрицали использование предыдущих методов.

При определении атомных весов каждый исследователь руководствовался собственными критериями чистоты, выбора концентрации анализируемых веществ и измерительной аппаратуры. Например, в начале XIX в. Берцелиус [6] анализировал вещества в количествах около 10 г, Стас [7] в середине XIX в. работал с количествами приблизительно от 1 до 500 г, в начале XX в. Ричардс [8] анализировал вещества в миллиграммовых количествах (при физических способах определения атомных весов используются в основном микрограммовые количества веществ). Предполагалось, что количественные отношения, полученные в узком диапазоне концентраций анализируемых веществ, распространяются на любые количества этих веществ, хотя формально это следовало бы доказать. Действительно, данные микроанализа не всегда строго соответствуют данным макроанализа, так как нет идеальных веществ, в которых элементы равномерно распределены, и нет идеальных способов измельчения, перемешивания и пробоотбора веществ.

Следовало полагать, что если атомные веса сохраняют среднее постоянное значение в соединениях любого состава, то эти величины можно определить на основе любых устойчивых соединений. Хотя Стас, Мариньяк, Ричардс высказывались, что необходимо устанавливать атомные веса при анализе разных соединений, эта идея практически не осуществилась. Относительная величина атомного веса идеально должна выражать массу одного элемента по отношению к массе любого другого элемента, в каких бы условных единицах ни выражали эту величину (с 1803 по 1961 г. предлагались шкалы атомных весов: H-1, O-100, O-16, ^{18}O -18, ^{19}F -19, ^4He -4, ^{12}C -12 и др.). Однако атомные веса не устанавливают таким образом, чтобы масса каждого элемента последовательно сравнивалась с массами всех других элементов. При таком подходе, который практически трудно осуществить, не могло бы оказаться, что величины атомных весов определены с разной точностью. С начала XIX в. до настоящего времени методы определения атомных весов состояли в том, что относительная масса каждого элемента устанавливалась по отношению к массе одного элемента, выбранного за стандарт. Определяя атомный вес только одного или нескольких элементов по отношению к стандарту, каждый ученый выражал эту величину с той точностью, которую считал возможной на основе своего индивидуального опыта. В результате атомные веса естественных элементов определены с разной точностью, хотя эти элементы в природе образуют единую взаимосвязанную систему химических соединений. Как раньше, так и теперь атомные веса используются прежде всего для расчета количественного элементного состава химических соединений. С этой точки зрения нельзя считать независимой точность определения атомного веса одного элемента от точности этих величин для других элементов.

В принципе за основу относительной шкалы атомных весов можно выбрать любое произвольное число, обозначающее массу любого элемента. Однако выбор единицы носит не совсем произвольный характер, так как определяется методом, которым можно сравнить эту единицу с атомными весами других элементов. Круг химических соединений настолько велик и настолько условны границы между соединениями постоянного и переменного состава, что еще в XIX в. возникло сомнение, достаточно ли одного метода, чтобы установить массовые отношения между элементами, которые с наибольшей вероятностью соблюдаются в любых веществах. Другими словами, химики сомневались в том, что атомные веса, установленные на основе только одного отношения между элементом и эталоном, с той же точностью соблюдаются в других отношениях между элементами.

Со статистической точки зрения чем больше экспериментальных данных, тем выше точность устанавливаемой величины. При таком подходе правомерно рассчитывать атомные веса как средний результат всех возможных методов, которые охватывают

обширную область состава и концентрации веществ. Например, при введении единой шкалы атомных весов на основе изотопа ^{12}C -12 (1961 г.) сопоставлялись данные как химических, так и масс-спектрометрических методов. Эти методы имели многочисленные модификации, которые различались либо по составу анализируемых веществ, либо техникой измерений.

В настоящее время комиссия по атомным весам Международного союза теоретической и прикладной химии вносит некоторые уточнения в величины атомных весов, полученных только масс-спектрометрическими и другими физическими методами. В связи с переходом к физическим способам измерения предлагалось изменить термин «атомный вес» на термин «атомная масса» (1961 г.). Однако в дальнейшем оказалось (1969), что это предложение не привилось и комиссия предложила сохранить в химии термин «атомный вес» как традиционный.

Таким образом, исторически сложились два направления отбора наиболее достоверных данных по определению атомных весов. В первом случае атомные веса рассчитывали на основе одного наиболее современного метода анализа, а результаты всех предыдущих отбрасывали как устаревшие или неточные. Во втором случае пытались найти средний результат, полученный новым и предыдущим методами или даже всеми методами, которые когда-либо предлагались. Тогда атомный вес рассчитывали как средний статистический массовый коэффициент элемента, который отвечает более широкой области состава и концентрации веществ. Выбор того или иного способа расчета зависел от того, насколько доступна была его практическая реализация.

Большинство затронутых здесь вопросов можно разрешить только с помощью новых экспериментальных данных. Исторический анализ показывает, что существуют предпосылки для нового пересмотра величин атомных весов в соответствии с более современными и систематическими данными химического анализа. Кроме того, вопросы, связанные с распространенностью изотопов и вариацией изотопного состава элементов в природе, требуют более систематических исследований состава химических соединений.

Литература

1. Wallaston W. H. A synoptic scale of chemical equivalents.—Philos. Trans., 1814, v. 104, p. 1—22.
2. Becker G. F. Atomic weights determination.—Smith. Miscell. Coll., 1882, v. 27. 152 p.
3. Clarke F. W. A recalculation of atomic weights.—Smith. Miscell. Coll., 1883, v. 27. 271 p.; 1897, v. 38. 397 p.; 1910, v. 54. 370 p.
4. Annual reports of the committee on atomic weights determination.—J. Amer. Chem. Soc., 1894—1930, v. 16—52.
5. IUPAC. Compt. rend. 1st—29th Conf., 1920—1977.
6. Berzelius J. J. Über die Bestimmung der relativen Anzahl von einfachen Atomen in chemischen Verbindungen.—Annalen der Physik, 1826, B. 8, S. 1—24, 177—190.
7. Stas J. S. Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. Oeuvres complètes. T. 2, 1894, p. 419—749.
8. Richards T. W. Experimentelle Untersuchungen über Atomgewichte. Hamburg, Leipzig, 1909.

ИСТОРИЯ ОРГАНИЗАЦИИ В РОССИИ ГОСУДАРСТВЕННОЙ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

С. И. РОМАНОВСКИЙ (Ленинград)

До самого последнего времени история борьбы русских геологов за организацию в стране государственной геологической службы была известна лишь в самых общих чертах. Однако в 1979 г. в Центральном государственном историческом архиве СССР (в дальнейшем ЦГИА) удалось обнаружить материалы, содержащие официальную переписку по поводу организации геологической службы в стране, и появилась возможность для детального изучения этой истории.