



Nagrody Nobla w dziedzinach fizyki i chemii w 1904 roku za odkrycie gazów szlachetnych

Maria Średniawa

II LO w Krakowie

Przed stu laty przyznano Nagrody Nobla w dziedzinie fizyki i chemii dwóm współpracującym ze sobą uczonym angielskim. Laureatem nagrody z dziedziny fizyki został **John William Strutt (lord Rayleigh)** za badania gęstości najważniejszych gazów i związane z tym odkrycie argonu. Nagrodę w dziedzinie chemii otrzymał sir **William Ramsay** za odkrycie gazowych obojętnych pierwiastków w powietrzu i za określenie ich miejsca w układzie okresowym.

Lord Rayleigh

John William Strutt (lord Rayleigh) urodził się w 1842 roku w rodzinie arystokratycznej w Loneyford Grove w hrabstwie Essex. Studia w Cambridge ukończył w 1865 roku. Przez następnych sześć lat pełnił tam obowiązki wykładowcy w Trinity College. Po śmierci ojca w 1871 roku przejął majątek rodowy i administrował nim przez pięć lat. Do pracy naukowej w Cambridge powrócił w 1876 roku. Trzy lata później został profesorem uniwersytetu, następcą zmarłego Jamesa Maxwella i kierownikiem Cavendish Laboratory. W latach 1887–1905 był profesorem Royal Institution of Great Britain w Londynie. W 1877 roku został członkiem Royal Society, w którym w latach 1885–1895 pełnił funkcję sekretarza, a w latach 1905–1908 piastował godność prezesa. Zmarł w roku 1919.

Lord Rayleigh zajmował się wieloma zagadnieniami fizyki, między innymi akustyką, teorią elektromagnetyzmu, optyką, rozpraszaniem światła w atmosferze, promieniowaniem ciała doskonale czarnego i pomiarami gęstości gazów. Jego zainteresowanie akustyką zaowocowało klasycznym dwutomowym dziełem *Theory of Sound*.

Rozpraszanie światła w atmosferze jest przyczyną zjawiska błękitu nieba. Rayleigh uważał powietrze za „mętny ośrodek, składający się z próżni i zawieszonych w niej drobin gazowych”. Nierównomierność ich rozkładu powoduje rozpraszanie światła. Obliczenia Rayleigha wykazały, że natężenie światła rozpraszanego przez taki ośrodek jest odwrotnie proporcjonalne do czwartej potęgi długości fali.

Badaniami nad rozpraszaniem światła w atmosferze zajmował się również Marian Smoluchowski (1872–1917), który uważał, że nierównomierność ośrodka, jakim jest atmosfera ziemską, jest spowodowana przez powstawanie w niej fluktuacji gęstości rozmieszczenia cząsteczek gazów. W dwóch pracach, ogłoszonych

w latach 1904 i 1907, Smoluchowski wykazał, że fluktuacje gęstości ośrodka wywołują zarówno zjawisko opalescencji w pobliżu stanu krytycznego, jak i zjawisko błękitu nieba. Zależność natężenia światła rozproszonego przez fluktuacje gęstości w atmosferze obliczył w 1910 roku na podstawie teorii pola elektromagnetycznego Albert Einstein, i również otrzymał prawo Rayleigha.

Badania własności gazów tworzących atmosferę prowadzono od XVII wieku. Brali w nich udział Boyle, Priestley, Cavendish, Lavoisier, Regnault i inni fizycy i chemicy. Badania te podjął też Lord Rayleigh, wykonując dokładniejsze niż poprzednicy pomiary gęstości gazów wchodzących w skład atmosfery. Stwierdził, że gęstość azotu atmosferycznego jest o pół procenta większa niż gęstość azotu otrzymywanego z jego związków w wyniku reakcji chemicznych. Aby wyjaśnić tę rozbieżność, przypuścił, że w atmosferze znajduje się nieznaną jeszcze gaz, cięższy niż znane do owego czasu gazy atmosferyczne. W celu wyodrębnienia owego cięższego gazu i otrzymania ilości, pozwalającej na zbadanie jego właściwości, nawiązał współpracę z Williamem Ramsayem. Obydwaj pracowali osobno w swoich laboratoriach, komunikując sobie wzajemnie, prawie codziennie, otrzymane rezultaty badań. W 1894 roku obydwaj otrzymali wyodrębniony z azotu atmosferycznego gaz o gęstości o połowę większej niż gęstość azotu, niereagujący chemicznie, o cząsteczkach jednoatomowych (na co wskazywała wartość 1,67 stosunku ciepła właściwego pod stałym ciśnieniem do ciepła właściwego przy stałej objętości). Gaz ten nazwano argonem (nieczysty). Jego zawartość objętościowa w powietrzu atmosferycznym wynosi 1,18%, a symbolem chemicznym jest $^{39,95}_{18}\text{Ar}$.

Rayleigh i Ramsay badali w ciągu następných miesięcy własności argonu i innych gazów atmosferycznych, a w szczególności odstępstwa stanów tych gazów od stanu gazu doskonałego przy niskich ciśnieniach i ciśnieniach zbliżonych do jednej atmosfery.

Sir William Ramsay

William Ramsay urodził się w 1852 roku w Glasgow. Po studiach w rodzinnym mieście wyjechał do Tybingi, gdzie w 1872 roku uzyskał doktorat na podstawie pracy z dziedziny chemii organicznej. Po powrocie pracował w Glasgow. W 1886 roku został mianowany profesorem chemii w Bristolu, a w 1887 roku otrzymał nominację na stanowisko profesora chemii nieorganicznej w University College w Londynie, gdzie pracował do czasu przejścia na emeryturę w 1913. Zmarł w 1916 roku.

Pierwsze jego prace dotyczyły chemii organicznej. Później badał wraz z Sydneyem Youngiem przede wszystkim zjawiska zachodzące w warunkach zbliżonych do stanu krytycznego. W latach 1885–1890 ogłosił kilka prac o własnościach tlenku azotu. Studiując dawne prace Cavendisha, doszedł, niezależnie od Rayleigha, do wniosku, że przyczyną większej gęstości azotu atmosferycznego jest

obecność nieznanego gazu w atmosferze. Podjął z Rayleighem współpracę, która zaowocowała odkryciem argonu.

Poszukując argonu w minerałach, Ramsay wyodrębnił z kleweitu, minerału zawierającego uran, gaz, którego linie widmowe nie były identyczne z liniami widmowymi argonu, lecz z liniami zaobserwowanymi uprzednio w widmie słonecznym podczas zaćmień Słońca. Linie te przypisywano nieznanemu do owego czasu pierwiastkowi, który nazwano helem. Ramsay otrzymał zatem po raz pierwszy hel w warunkach ziemskich. Wyzначzył jego ciężar atomowy jako równy 4 i stwierdził, że jest to gaz jednoatomowy. Zauważywszy, że argon posiada ciężar atomowy o wartości pomiędzy ciężarami atomowymi chloru i potasu, a ciężar atomowy helu leży pomiędzy ciężarami atomowymi wodoru i litu, Ramsay podjął wysiłki znalezienia pierwiastków o ciężarach atomowych leżących pomiędzy ciężarami atomowymi znanych wówczas fluorowców i litowców, co przedstawił w poniższej tabeli:

H	F	Cl	Br	I
He	?	Ar	?	?
Li	Na	K	Rb	Cs

Ramsay wraz z ówczesnym swoim asystentem W. Traversem rozpoczął poszukiwanie tych pierwiastków od przebadania wielkiej liczby minerałów i źródeł mineralnych. W jednym ze źródeł Ramsay i Travers stwierdzili obecność nowego pierwiastka o ciężarze atomowym 20 i nadali mu nazwę neon (nowy). Następnie, prowadząc wielokrotną frakcjonowaną dyfuzję argonu w niskiej temperaturze, stwierdzili istnienie wśród gazów atmosferycznych jeszcze jednego pierwiastka, który nazwali kryptonem (ukryty).

Po zgromadzeniu dostatecznych ilości argonu i helu, Ramsay wraz z konstruktorem udoskonalonej skraplarki Hampsonem wyodrębnili w 1898 roku z argonu neon (${}^{20}_{10}\text{Ne}$). W tym samym roku wyodrębnili z helu krypton (${}^{84}_{36}\text{Kr}$) i zbadali własności obu tych pierwiastków.

Przeprowadzając dyfuzję frakcjonowaną z większą ilością (1 litra) ciekłego powietrza Ramsay i Travers wyodrębnili jeszcze jeden gaz, który nazwali ksenonem (obcym) (${}^{131}_{54}\text{Xe}$). Nowo odkryte gazy nazwano szlachetnymi i ich symbole umieszczono w tabeli periodycznej pierwiastków w osobnej kolumnie między kolumnami litowców i fluorowców.

Ostatnim odkrytym gazem szlachetnym był radon, zwany ówczesnie „emanacją”. Jej izotopy, emanację torową i emanację radową odkryli Ernest Rutherford i Frederic Soddy w 1898 roku.

Kontakty Williama Ramsaya z Karolem Olszewskim

Kontakty naukowe Williama Ramsaya z profesorem chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Karolem Olszewskim (1846–1915) zaczęły się od listu, który Ramsay wysłał z Londynu do Olszewskiego na przełomie listopada i grudnia 1894 roku. List zawierał wiadomość, że profesor Royal Institution James Dewar powtarzał w Royal Society doświadczenia Olszewskiego, lecz pominął przy tym jego nazwisko, wywołując wrażenie, że to Dewar wykonał je po raz pierwszy. Ramsay zachęcił Olszewskiego do przedstawienia streszczenia swoich prac przed angielskim środowiskiem naukowym i oddał do jego dyspozycji łamy czasopisma *Philosophical Magazine*. Olszewski podjął polemikę w obronie uznania swojego pierwszeństwa i przeciw przywłaszczaniu swoich wyników przez Dewara.

Do trwającej kilka miesięcy polemiki włączyli się Ramsay i Patison Muir, popierając argumenty Olszewskiego. Polemika zakończyła się sukcesem Olszewskiego.

Po odkryciu argonu Ramsay przesłał Olszewskiemu próbkę 300 cm³ tego gazu z prośbą o szybkie zbadanie jego własności. W styczniu 1895 roku Olszewski skroplił i zestalił argon.

Również po odkryciu helu Ramsay przesłał Olszewskiemu próbkę 140 cm³ helu z prośbą o skroplenie. W próbach skroplenia helu Olszewski osiągnął temperaturę $-263,9^{\circ}\text{C}$ (o $5,5^{\circ}\text{C}$ wyższą niż temperatura skraplania helu). Niestety, zarówno ta, jak i późniejsze dwie próby Olszewskiego nie doprowadziły do skroplenia gazu. Hel skroplił dopiero w 1908 roku Heike Kamerlingh Onnes.

Literatura:

- [1] *Nobel Lectures in Physics*, 1901–1921, Elsevier, Amsterdam 1962.
- [2] *Nobel Lectures in Chemistry*, 1901–1921, Elsevier, Amsterdam 1967.
- [3] W.V. Bonin, E. Bage, R. Heringer, *Laureaci Nagrody Nobla. Chemia, fizyka, medycyna*. Iskry, Warszawa 1969.
- [4] Z. Wojtaszek, H. Kuzyk, A. Morzyniec, J. Dubowy, K. Łopata, *Karol Olszewski*, Zeszyty Naukowe UJ, Acta Chemica, t. 33 (1–196), Kraków 1990.