

Т.Р. Татарчук, Г.О. Сіренко, М.Р. Лясковська

Оксиген: хронологія історичних відкриттів. Частина 1. Триразове відкриття Оксигену та хімічна революція

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

На основі аналізу літературних джерел інформації наведено хронологію історичних відкриттів, пов'язаних з Оксигеном, від найдавніших часів до XVIII століття: згадки у китайських рукописах середини VIII ст. н.д. та у працях Леонардо да Вінчі, створення підводного човна (Корнеліус ван Дреббель), повітряного насосу (Роберт Гук, Роберт Бойль), пневматичної ванни (Стівен Гейлс). Наведено факти, які свідчать про майже одночасне відкриття кисню різними вченими: шведським хіміком Карлом Вільгельмом Шееле, англійцем Джозефом Прістлі, французьким хіміком Антуаном Лавуазьє, що викликало у різних країнах суперечки з пріоритету у відкритті. Показано, як відкриття Оксигену (кисню) зруйнувало існуючу на той час помилкову теорію флогістону, здійснивши «хімічну революцію».

Ключові слова: Оксиген, кисень, Шееле, Прістлі, Лавуазьє, пневматична хімія, газ, флогістон.

T.R. Tatarchuk, H.O. Sirenko, M.R. Lyaskovska

Oxygen: Chronology of Historical Discoveries. Part 1. Thrice Discovery of Oxygen and Chemical Revolution

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

Based on the analysis of the literature shown the historical timeline of discoveries related to oxygen, from ancient times to the eighteenth century: a mention in the middle of Chinese manuscripts VIII BC and in the works of Leonardo da Vinci, the creation of a submarine (Cornelius van Drebbel), air pump (Robert Hooke, Robert Boyle), air baths (Stephen Heyls). These facts, which indicate the almost simultaneous discovery of oxygen by various scholars: Swedish chemist Carl Wilhelm Scheele, Englishman Joseph Priestley, Antoine Lavoisier, a French chemist, which caused controversy in various countries of priority in the discovery. It is shown how the discovery oxygen destroyed existing at the time the false phlogiston theory by making «chemical revolution».

Key words: Oxygen, Scheele, Priestley, Lavoisier, pneumatic chemistry, gas, phlogiston.

Стаття поступила до редакції 11.07.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Оксиген – хімічний первень VI групи Періодичної системи первнів; атомний номер 8, атомна маса 15,9994; за н.ф.у. Оксиген (кисень) – газ без кольору, запаху та смаку.

Українські назви: хімічного первня – Оксиген, простої речовини – кисень. Оксиген від лат. Oxigenium [17-20], що від д. гр. οξύς – кислий + γεννάω – народжувати [21], утворювати (н. гр. οξύς – кислий + γεννάω – народжую [22]); англ. Oxxygen; нім. Sauerstoff m; фр. Oxugène m; ісп. el Oxígeno; шв. Syre; норв. Oksygen; біл. Оксиген; болг. Оксиген; пол., чес., слц., слн., мак., схв. Oxygen [23-26].

Оксиген – найрозповсюдженіший хімічний первень у земній корі: він присутній у природі як у вигляді простої речовини (кисню), так і у складі багаточисельних сполук [1]. У атмосфері міститься 23 % (мас.) Оксигену, у літосфері – 46 % (мас.), у гідросфері – більше 85% (мас.) (в океанах ≈85,8% Оксигену, у чистій воді 88,81%). Як не дивно, Оксиген також найрозповсюдженіший первень місячної поверхні, де три із кожних п'яти атомів – атоми Оксигену (44,6 % за масою). Людський організм містить до 65 % (мас.) Оксигену.

Та незважаючи на широку розповсюдженість Оксигену у природі та його необхідність у житті живих істот (в т.ч. і людини), він був відкритий порівняно пізно.

Першовідкривачами кисню вважають К. Шеєле і Дж. Прістлі, які виявили його незалежно один від одного в 1773-1774 рр., хоча деякі більш ранні дослідники спостерігали властивості кисню без виділення і докладного опису цього газу [2-5]. Звичайно, пріоритет Шеєле і Прістлі не піддається сумніву. Обидва висловили думку, що повітря складається із двох первнів: кисню та азоту. І через деякий час вони відкрили і сам кисень. Проте, важко використовувати термін «відкриття» в його прямому значенні, коли це стосується такого всюдисущого об'єкту, як кисень; особливо, якщо врахувати, що, по-перше, результати експериментального вивчення процесів горіння і дихання інтерпретувалися з позиції теорії флогістону, по-друге, не існувало загальноновизнаної думки про те, що слід вважати Оксиген хімічним первнем; по-третє, розробка атомістичної теорії Дальтона була ще в далекому майбутньому. Більше того, у першій половині XVIII ст. існували технічні труднощі, які стосувалися виділення газів і роботи з ними, а це ще більше заплутує питання про пріоритет відкриття Оксигену. Таким чином, безсумнівно, що деякі дослідники ще раніше отримали кисень, не збираючи його або вважаючи складовою частиною «звичайного повітря», тобто багато інших вчених підійшли до відкриття кисню, але їм потрібно було більше часу, щоби зробити правильний висновок [1].

I. Ранні експерименти

1. Процеси горіння і дихання давно приваблювали увагу вчених. Дослідник східної культури Генріх Юліус Клапрот, син Мартіна Клапрота, знайшов китайські рукописи середини VIII ст. н.д., в яких китайський вчений **Мао Хоа** писав, що повітря неоднорідне: воно є сумішшю двох зовсім різних частин: активної, яка підтримує горіння і дихання, і неактивної, тобто «довершеного яня» та «недовершеного іня». Ці два компоненти по-різному поведуться з металами, сіркою і вуглецем. «Інь» можна вилучити з повітря за допомогою горіння – адже він сполучається з усіма речовинами, які горять. Жителям найбільшої азіатської країни було відомо і те, що кисень сполучається з деревним вугіллем, палаючою сіркою, деякими металами. Китайці могли і отримувати кисень, використовуючи сполуки, наприклад, селітру. Неважко здогадатися, що загадковий «інь» – то кисень, властивості якого описані правильно, а довершений «янь», що не підтримує горіння, безумовно, азот! Більше того, Янь і Інь – це основні принципи релігійної філософії даоцизму, з якого Нільс Бор черпав мужність і натхнення [6]. Отже, Мао Хоа випередив учених Європи на ціле тисячоліття! Проте усі ці давні відомості поступово забулися.

2. У Європі набагато пізніше першим, хто висловив думку про те, що повітря складається із кількох складових частин, одна з яких підтримує

горіння, був великий італійський учений, художник і філософ **Леонардо да Вінчі** (1452-1519). Він розглядав повітря як суміш двох газів, лише один з яких витрачається під час горіння і дихання. Він писав: «Вогонь постійно руйнує повітря, його живить; утворилася б порожнеча, якби не приходило нове повітря, щоб її заповнити. Коли повітря не в змозі утворити полум'я, в ньому не може існувати ні вогонь, ні яка-небудь тварина наземна або повітряна». Не менш доречно і інше спостереження Леонардо да Вінчі, коли він стверджує, що «кіптява в центрі полум'я свічки утворюється тому, що повітря, яке входить до складу полум'я, не може проникнути до середини. Воно зупиняється біля верхньої полум'я і тут піддається перетворенню» [7]. Леонардо вчив: «Де полум'я не може горіти, тварина не може дихати» [6].

3. Цікавим фактом є те, що вперше кисень виділили не хіміки. Це зробив винахідник підводного човна голландець **Корнеліус ван Дреббель** (1572-1633) (рис. 1). Про нього відомо дуже мало. Ймовірно, то був великий винахідник і великий вчений. Приблизно у 1620 р. (у літературних джерелах інформації немає точної дати) він продемонстрував у Лондоні англійському королю Іакову I та кільком тисячам глядачів, які зібрались на березі Темзи, створений ним перший у світі підводний човен (рис. 2).



Рис. 1. Корнеліус ван Дреббель (1572 – 1633).



Рис. 2. Перша підводна лодка ван Дреббеля (Lithographie aus dem Jahre 1626 von G.W. Tweedale).



Рис. 3. Роберт Бойль (1627 – 1691).

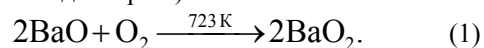
Поряд з різними технічними завданнями, які Дреббелю довелося вирішувати під час конструювання човна (герметизація корпусу, портів для весел і т.д.), він зіткнувся із завданням забезпечення команди і пасажирів необхідним для дихання повітрям і блискуче впорався з цією, здавалося б незрозумілою для його часу, проблемою. Відомо, що здорова людина в спокійному стані за добу прокачує через свої легені близько 7200 л повітря, забираючи безповоротно 720 л кисню. Крім того, серйозні проблеми з диханням у закритих приміщеннях виникають через накопичення вуглекислого газу. У зв'язку з цим човен, за описом свідків, все одно час від часу був змушений підніматися на поверхню води для провітрювання.

Однак, за свідченнями численних очевидців, винахідник підводного човна успішно, хоча і частково, вирішив проблему дихання за допомогою хімічних речовин.

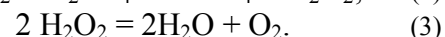
4. Роберт Бойль (1627-1691) (рис. 3) писав у 1660 р. у книзі «New Experiments Physico-Mechanicall, Touching the Spring of the Air and its Effects» («Нові фізико-механічні експерименти, що стосуються пружності повітря»): «...окрім механічної конструкції човна, у винахідника був у наявності хімічний розчин (liquor), який він вважав головним секретом підводного плавання. І коли час від часу він переконувався в тому, що придатна для дихання частина повітря вже витрачена та ускладнювала дихання людей, які знаходяться у човні, він міг, розкупоривши наповнену цим розчином посудину, швидко поповнити повітря таким вмістом життєвих частин, які зробили б його знову придатним для дихання на досить тривалий час».

Спосіб отримання кисню Дреббелем відносився до військової таємниці, і тому утримувався у найсуворішому секреті. Цікаво, з чого ж міг отримувати кисень Корнеліус ван Дреббель? Не ви-

ключений варіант «барієвого» циклу (одержання кисню за методом Бріна):



«Секретний розчин Дреббеля» міг бути розчином гідроген пероксиду:



До речі кажучи, саме цим шляхом і пішли пізніше конструктори підводних човнів. Однак, численні висловлювання сучасників Дреббеля і тих вчених, які знали про його човен зі слів очевидців або з чуток, які висловлювалися у наукових колах, дозволяють з високим ступенем ймовірності припустити, що Дреббель використовував для «відновлення» повітря у підводному човні кисень, який він навчився отримувати шляхом нагрівання селітри:



Сам винахідник не залишив жодних вказівок з цього приводу, якщо не рахувати одного, досить туманного місця в його «Короткому трактаті про природу первнів» (Ein kurzer Tractac von der Natur der Elementum, Leiden, 1608), з якого можна зробити висновок, що Дреббель експериментально виявив виділення якогось газу під час нагрівання селітри. Проте роботи Дреббеля практично не вплинули на розвиток прикладної хімії. Його винахід носив воєнний характер і все, що було так чи інакше з ним пов'язане, постарались своєчасно утаємничити.

5. У XVII ст. на збільшення ваги металів під час нагрівання звертають пильну увагу Лефевр, який проводив досліди зі стибієм, і Жан Рей, що угледів надбавку у вазі під час нагрівання свинцю і цини [7].

6. У 1660 р. фізик, хімік, теолог Роберт Бойль у своїх експериментах з вакуумним насосом для відкачування повітря з камери показав, що повітря необхідне для підтримки полум'я свічки. Це було описано в першій науковій роботі Р. Бойля «New Experiments Physico-Mechanicall, Touching the Spring of the Air and its Effects», опублікованій у 1660 р.

Роберт Бойль був ідейним і науковим керівником «оксфордської наукової групи», до якої також входили Томас Уїлліс (1621-1675), Вільям Петті (1623-1687), архітектор Крістофер Рен (1632-1723), Джон Локк (1632-1704), Джон Мейоу (1643-1679), Роберт Гук (1635-1703), Річард Ловер (1631-1691) та інші. Ця група ентузіастів проводила цікаві дослідження по диханню і кровообігу, що стали згодом одними з наріжних каменів історичного фундаменту сучасної медицини критичних станів.

7. Так, наприклад, англійський лікар Річард Ловер (1631-1691) (рис. 4), який зіграв важливу роль у розвитку медичної науки, виявив, що темна венозна кров, притікаючи в наповнені повітрям легені, набуває яскраво червоного кольору, на підставі чого Ловер дійшов висновку, що кров абсорбує в легенях «щось із повітря». І він показав, що



Рис. 4. Річард Ловер (1631 – 1691).



Рис. 6. Джон Мейоу (1640 – 1679).



Рис. 5. Роберт Гук (1635 – 1703).

цей процес зміни кольору крові відбувається не в серці, а саме в легенях за допомогою повітря або якогось компонента повітря, який він іноді називає «азотистим духом» (nitrous spirit), який надходить у кров у процесі дихання, і те, що це надходження повітря в кров є дуже важливим для живих організмів [8].

8. Роберт Гук (1635-1703) (рис. 5) був одним з провідних англійських вчених XVII ст. У молодості він працював у Королівському товаристві, де його завданням було проводити експерименти та виконувати демонстраційні досліди. Пізніше він став його секретарем. Гук рано зацікавився проблемою повітря та його властивостями. Він спроектував і побудував повітряний насос, який Бойль використав для дослідження зв'язку між тиском і

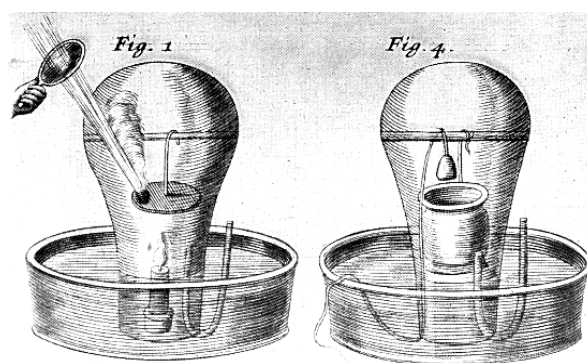


Рис. 7. Дослід Джона Мейоу з вивчення горіння.

об'ємом газів (закон Бойля). У своїй книзі «Мікροграфія» (1665), Гук сформулював теорію горіння і висловив думку, що повітря складається з двох речовин, інертної та активної, остання також присутня у твердій селітрі.

9. Подальший розвиток ці погляди отримали в книзі «Про селітру і повітряний спирт селітри», написаній в 1669 р. іншим активним учасником «оксфордської групи» англійським хіміком **Джоном Мейоу (1640-1679)** (рис. 6). Мейоу, провівши знамениті досліди з палаючою свічкою під дзвоном (рис. 7), намагався довести, що в повітрі міститься особливий газ (spiritus nitroaëreus), що підтримує горіння і необхідний для дихання. Він назвав його «селітрянно-вогненним повітрям».

Поглинаючи кисень повітря оксидом Нітрогену, Мейоу близько підійшов до вирішення питання про кількісний склад повітря. Він же довів присутність кисню в селітрі та азотній кислоті, збільшення ваги заліза під час термообробки, утворення кислоти під час спалювання сірки у вологій атмосфері. Мейоу встановив необхідність кисню в процесах бродіння, дихання і теплоутворення, довів аналогію між процесами горіння і дихання тощо.



Рис. 8. Стивен Гейлс (1677 – 1761).



Рис. 10. Ломоносов М.В. (1711 – 1765).

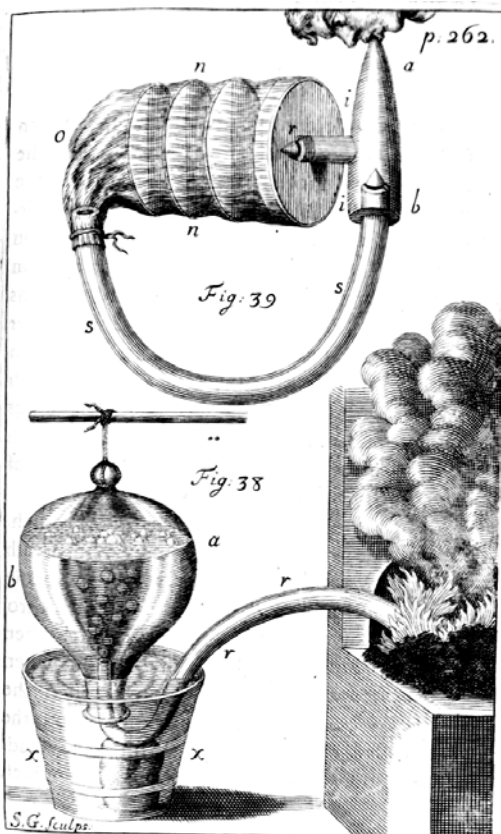


Рис. 9. Прилади Стивена Гейлса для збору повітря та пневматична ванна (рисунок із «Рослинної статики», с. 262).

Мейоу провів чудові спостереження над природою кисню, але не виділив його у вільному стані, мало займався питаннями кількісного обліку продуктів, що утворюються під час різних процесів, і тому роботи його не змогли попередити появу та загальне визнання помилкового вчення про флогістон [7].

10. На початку XVIII століття (у 1731 р.) англійський хімік **Стивен Гейлс (1677-1761)** (рис. 8) зробив важливий крок з подолання експериментальних труднощів – він винайшов «пневматичну ванну» (рис. 9) – прилад для уловлювання газів, що виділяються під час розкладання речовин, який представляв собою посудину з водою, занурену догори дном у ванну з водою. Тим самим дослідники отримали найважливіший інструмент для виділення, ідентифікації і вивчення різних легких речовин. Гейлс отримав кисень у вільному стані нагріванням селітри, виміряв отриману кількість газу, але не довів, що він є складовою частиною повітря [9].

11. Російський вчений М.В. Ломоносов (1711-1765) (рис. 10) у Санкт-Петербурзі зазначив, що метали збільшують свою вагу під час горіння. У 1756 році він нагрівав метали в герметично закритих пробірках, що містили повітря. Метали перетворювалися на оксиди. Він зважував пробірки до і після досліду (охолоджуючи їх до кімнатної температури). Маса не змінювалася. Таким чином, маса закритого повітря зменшувалася пропорційно зростанню маси металу. Кисень, який містився у даному повітрі витратився на утворення оксиду металу. Без сумніву, ці експерименти стали причиною його ранньої відмови від теорії флогістону. Це ставить його на передову хімічної революції XVIII ст.

12. У епоху, коли пневматична хімія завойовувала одну позицію за іншою, французький хімік **П'єр Байєн (1725-1798)** (рис. 11) у 1774 р. опублікував статтю, в якій міркував про причини збільшення маси металів під час спалювання. У цій статті Байєн висловив точку зору, що причиною збільшення ваги металу в даному випадку є приєднання до металу особливого виду «повітря». Він отримав це «повітря» нагріванням різних сортів



Рис. 11. П'єр Байєн (1725 – 1798).

«ртутного вапняку» і назвав його «пружним флюїдом». Він встановив, що «пружний флюїд» важчий за звичайне повітря. Під час дії ж «флюїду» на ртуть остання перетворюється на червоний оксид.

Учений фактично мав справу з киснем. Проте ніяких дослідів з горінням і диханням у цьому «пружному флюїді» Байєн не описав. І все ж він, один з хіміків, які відкрили одночасно з Прістлі і Шеєле кисень. Очевидно, що це відкриття до 1774 р. було настільки підготовлено всім ходом розвитку хімії, що буквально «витало в повітрі» і було майже одночасно зроблено різними хіміками в різних країнах [10].

II. Джозеф Прістлі та відкриття кисню

1. У тому ж році з тією ж сполукою експериментував англієць **Джозеф Прістлі (1733-1804)** (рис. 12), пастор з Бірмінгема (Англія).

Незадовго до цього (у 1771 р.) він помітив, що рослини виділяють газ, який може очистити повітря. Це був факт величезної цінності не лише для хімії, але і для біології. Дж. Прістлі вперше довів виділення рослинами кисню, тобто відкрив явище **фотосинтезу** [6, 11]. У публікації «Експерименти і спостереження різних видів повітря» (Бірмінгем, 1790) Прістлі писав:

«Я дуже зрадів, коли випадково натрапив на метод відновлення повітря, яке було зіпсоване в результаті горіння свічки, і виявив, принаймні, одне із відновлень, які природа використовує для цієї мети. Цю функцію виконують рослини. Спостереження дали підстави думати, що рослини відновлюють склад повітря, яке було зіпсоване внаслідок горіння свічки...».

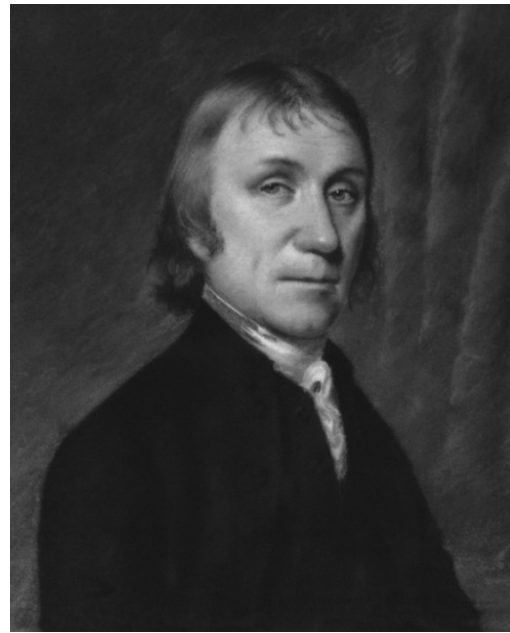


Рис. 12. Джозеф Прістлі (1733 – 1804).

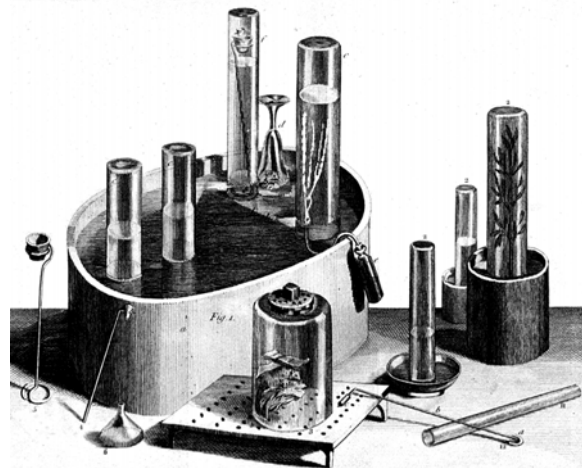


Рис. 13. Обладнання Прістлі для експериментів з газами (у банці на передньому плані, перевернутій догори дном, є миші).

Прістлі також провів дослід над мишами (рис. 13), який підтверджував процес відновлення повітря рослинами. Він розділив об'єм «зіпсованого повітря» на дві частини, в одну з них поставив гілочку м'яти, а в іншу – ні. Через вісім-дев'ять днів у кожному банку була поміщена миша. У банці з м'ятою миша жила прекрасно, а в іншій – померла зразу ж [6].

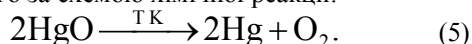
2. У 1773 р. Прістлі був нагороджений золотою медаллю Королівського товариства за дослідження повітря. У цитатах була висловлена думка, що: «...ці експерименти показують нам, що жодна рослина не росте марно, а з користю для людства. Навіть ті, які, здається, не мають спеціального використання, допоможуть зберегти атмосферу досить чистою для життя тварин».

На початку Прістлі не знав які саме речовини в повітрі відновлюються рослинами. Значно пізні-

ше, в 1778 р., він назвав цей газ дефлогістованим повітрям, тобто киснем [6].

3. З 1774 по 1799 р.р. Джозеф Прістлі відкрив та вперше отримав сім газових сполук: N_2O , HCl , NH_3 , SiF_4 , SO_2 , CO_2 та O_2 . Прістлі вдалося виділити та дослідити ці гази у чистому вигляді, оскільки він суттєво покращив попереднє лабораторне обладнання для збирання газів. Замість води у пневматичній ванні, запропонованій раніше англійським вченим Стівеном Гейлсом (1727), Прістлі став використовувати ртуть (раніше він переконувався в тому, що вода досить добре розчиняє гази).

Прістлі брав подовжену скляну посудину, наповнював її ртуттю і перекидав у ванну з тією ж рідиною. Потім через горло склянки Прістлі вводив досліджувану речовину. Остання спливала і поміщала між склом і ртуттю, так як більшість мінералів мають меншу питому вагу, ніж металева ртуть. Далі досліджувана речовина піддавалася нагріванню променями сонця, які концентрувала лупа Прістлі (рис. 14, 15). І ось у неділю, 1 серпня 1774 р., Джозеф Прістлі помістив у запаяну посудину червоний порошок, відомий ще алхіміку Геберу, який отримують нагріванням ртуті на повітрі [меркурій (II) оксид], і направив на нього сонячні промені, сфокусовані великою лінзою (30,5 см у діаметрі). Речовина почала розкладатися з виділенням газу і утворенням блискучої металевої ртуті (через деякий час цей газ отримує назву «кисень» [виявиться третім газом – первнем]), отриманого за схемою хімічної реакції:



Досліджуючи меркурій (II) оксид, який називався тоді «mercurius calcinatus perse», Прістлі виявив, що він особливо багато виділяє газу, в атмосфері якого полум'я свічки відрізняється особливою яскравістю та інтенсивністю, а миша зробилася більш жвавою і рухливою. Під час змішування його з повітрям нічого не спостерігалось, але під час змішування газу Прістлі з селітряним газом виникали бурі пари (що в сучасному трактуванні означає утворення NO_2 з NO). Втім, така ж картина спостерігалася і під час зіткнення селітряного газу із звичайним повітрям, хоча і не так виразно. Дж. Прістлі залишалося лише вимовити фразу: «Новий газ є складовою частиною повітря». Проте він явно був не готовий вимовити її, а назвав новий вид повітря дефлогістованим. Навряд чи щось інше можна було б чекати від прибічника флогістонової теорії [7, 11]. (За уявленнями хіміків XVIII ст. флогістон – це невагома речовина – «вогняна матерія», яка нібито міститься в усіх речовинах, здатних горіти, і яка під час горіння вивітрюється, зникає).

4. Свій дослід, зображений на пам'ятнику, спорудженому вченому в місті Ліде, Прістлі описує таким чином: «Діставши лінзу з діаметром у 2 дюйми (30,5 см), я почав досліджувати з її допомогою, яке повітря виділяється з найрізноманітніших речовин, природних і штучно приготованих.

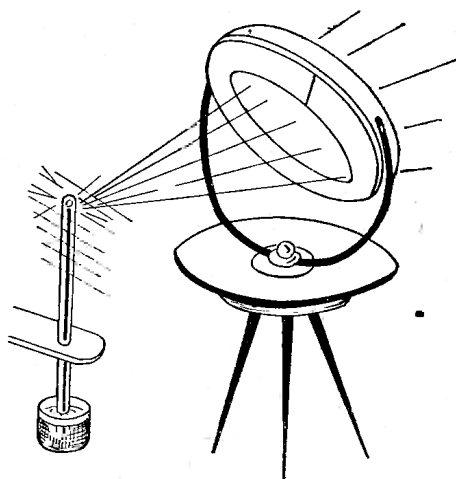


Рис. 14. Дослід Прістлі для одержання кисню з меркурій (II) оксиду під час нагрівання.



Рис. 15. Прістлі використовував сильне збільшувальне скло, яке називали палаючою лампою, щоб нагріти хімічні речовини, сфокусувавши сонячні промені.

Після низки інших дослідів 1 серпня 1774 р. я спробував виділити повітря з ртутної окалини і виявив, що повітря легко може бути вигнане з неї за допомогою лінзи. Яке ж було моє здивування, коли я виявив, що свічка горить у цьому повітрі надзвичайно яскравим полум'ям. Марно намагався я знайти пояснення для цього явища» [7].

5. Прістлі провів цікавий дослід з мишами, поміщаючи їх в атмосферу нового газу. Його дуже вразило те, що в кисні миші почували себе краще, ніж на повітрі. «Хто знає, – писав Дж. Прістлі, – може цей газ стане згодом модним предметом розкоші? Поки що лише я і мої дві миші скористались привілеєм дихати ним і він може бути корисним під час деяких хворіб легень».

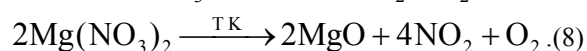
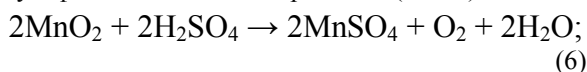
6. Отже, Прістлі не тільки одержав кисень, а й відразу помітив його погану розчинність у воді і велику здатність підтримувати горіння [12].

Прістлі передбачав можливість багатьох практичних застосувань цього дуже активного газу – «він може бути дуже корисним при деяких важких хворобах легенів, коли (як він пояснював у прийнятій ним термінології флогістону) звичайне повітря не може досить швидко видаляти флогістовані зіпсовані випари». У наш час кисень дійсно застосовується під час запалення легенів, звуження дихальних шляхів, коли легені настільки зменшуються в об'ємі, що пацієнт не отримує достатньо кисню з повітря. Пожежники, які борються з задушливим димом, рятувальні загони в шахтах, льотчики і альпіністи, що піднімаються на висоти, де повітря дуже розріджене, беруть з собою балони з чистим киснем.

III. Карл Вільгельм Шеєле та відкриття кисню

1. Одночасно із Прістлі в галузі пневматичної хімії працював і шведський хімік та аптекар Карл Вільгельм Шеєле (1733-1804) (рис. 16). Шеєле був одним з тих учених, яких супроводжувала удача в їх роботі. Його експериментальні дослідження істотно сприяли перетворенню хімії в науку. Він відкрив кисень, хлор, марганець, барій, молібден, вольфрам, органічні кислоти (винну, лимонну, шавлеву, молочну), сірчаний ангідрид, сірководень, неорганічні кислоти – плавикову і гексафлуоросилікатну, багато інших сполук. Він вперше отримав гази амоніак і хлористий водень. Шеєле також показав, що залізо, мідь і ртуть мають різні ступені окисації. Він виділив з жирів речовину, яку згодом назвали «гліцерин» (пропантріол). Шеєле належить заслуга отримання ціанідної (синільної) кислоти з берлінської блакиті. Найбільш значна праця Шеєле «Хімічний трактат про повітря і вогонь», яка містить його експериментальні роботи, була виконана в 1768 – 1773 роках.

2. У період з 1771 по 1773 р.р. Шеєле неодноразово отримував кисень різними способами: термообробкою KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, сурика, Ag_2CO_3 , HgO та суміші H_3AsO_4 з MnO_2 , дією розчину сульфатної кислоти на піролюзит (MnO_2):



Він назвав отриманий газ «вогненным повітрям» і зазначив, що він безбарвний, не має смаку і запаху і підтримує горіння краще, ніж звичайне повітря [1]. Але К. Шеєле не надавав великого значення своїм винаходам і не поспішав їх публікувати [12]. Його книга «Хімічний трактат про повітря та вогонь» була опублікована лише в 1777 р., тому честь відкриття кисню часто приписують Прістлі, хоча історично це не відповідає дійсності.



Рис. 16. Карл Вільгельм Шеєле (1733 – 1804).

3. У «Хімічному трактаті про повітря та вогонь» (рис. 18), написаному у 1775 р., проте через вину видавця опублікованому у 1777 р., К. Шеєле виклав результати своїх дослідів, проведених у 1770-1773 р.р. на експериментальній установі (рис. 17). З цього трактату видно, що К. Шеєле ще в 1772 р. отримав та описав властивості «вогняного повітря» (кисню) повніше та чіткіше, ніж це зробили П. Байєн та Дж. Прістлі.

«Вогняне повітря», – писав Шеєле, – є те саме, за допомогою якого підтримується циркуляція крові та соків у тварин і рослин ... Я схильний думати, що «вогняне повітря» складається з кислотої тонкої матерії, сполученої з флогістоном, і, ймовірно, що всі кислоти отримали свій початок від «вогняного повітря».

4. Шеєле пояснював отримані ним результати припущенням, що тепло є сполука «вогняного повітря» (кисню) і флогістону. Отже, він так само, як і М.В. Ломоносов, і Г. Кавендіш, ототожнював флогістон з воднем і думав, що під час спалювання водню в повітрі (під час сполучення водню і «вогняного повітря» – кисню) утворюється тепло [11, 13].

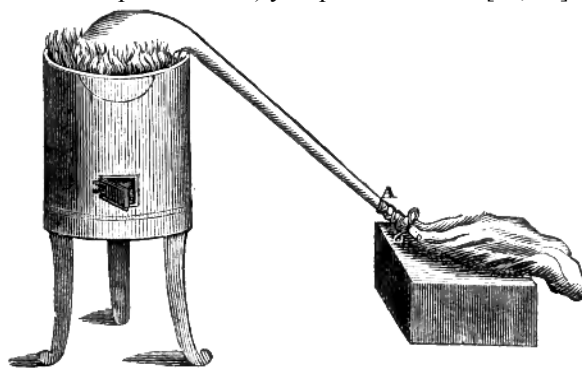


Рис. 17. Експериментальна устава Шеєле: виділення «вогняного повітря».



Рис. 18. Сторінка рукопису Шееле.

У 1775 р. хімік Торберн Бергман (друг Шееле) опублікував статтю про відкриття К. Шееле «вогняного повітря» та про його теорію. Отже, Т. Бергман повідомив про відкриття К. Шееле кисню на три місяці раніше відкриття Прістлі. Хоча зазвичай і говорять, що К. Шееле запізнився з публікацією своєї статті порівняно з Дж. Прістлі приблизно на два роки, але стаття Т. Бергмана відновлює дату відкриття Шееле, зробленого, по крайній мірі, не пізніше відкриття Прістлі [13]. «Залишається тільки жалкувати, що результати роботи К. Шееле були опубліковані із запізненням. З'явилися б вони раніше, то, ймовірно, процес пізнання природи простих газів, процес тяжкий і суперечливий, міг би помітно прискоритись» [11]. Тому правильно, що і Прістлі, і Шееле мають пріоритет у відкритті кисню.

5. **Всепоглинаючий інтерес до хімії** та велика працездатність Шееле дали свої результати. Але за це довелося заплатити високу ціну. Через 15 років інтенсивного навчання та напруженої наукової праці він повністю втратив здоров'я. І у віці тільки 44 років він помер...

IV. Відкриття кисню та хімічна революція Лавуазьє

1. **Карл Шееле відкрив «вогняне повітря»**, нічого не знаючи про досліди Джозефа Прістлі, і 30 вересня 1774 р. написав про це видатному французькому хіміку **Ангуану Лорану Лавуазьє (1743-1794)** (рис. 19) [11]. У цьому листі він дає



Рис. 19. Антуан Лоран де Лавуазьє (1743 – 1794).

інформацію про те, як нагріванням аргентум (I) карбонату можна отримати кисень. Він рекомендує Лавуазьє використати свою велику лупу для нагрівання цієї речовини. Під час цього процесу, писав Шеєле, утворюються однакові частини кисню та карбон діоксиду. Під час збирання цієї газової суміші над вапняною водою, останній адсорбується, у той час як кисень залишається.

Шеєле писав [6, 14]: «Je vous serai infiniment obligé, si vous me faites savoir le resultat de cet experiment» («Я був би дуже вдячним, якщо б Ви повідомили мені результати цього експерименту»).

Проте немає інформації про те, чи проводив Лавуазьє цей експеримент.

2. У жовтні 1774 р., через два місяці після відкриття «дефлогістованого повітря» (кисню), у Париж разом із лордом Шелберном приїхав Джо́зеф Прістлі. Під час перебування в Парижі друг Прістлі Магеллан, нащадок кругосвітнього мандрівника, представив його всім найбільш видатним французьким хімікам. У лабораторії Лавуазьє у присутності цілого ряду вчених Прістлі розповів про результати деяких своїх найбільш цікавих дослідів. І Лавуазьє надав йому честь своєю увагою. Під час спільного обіду з ним Прістлі не приховав нічого, що йому вдалося відкрити в останні роки його занять наукою, «не маючи в той час жодного уявлення про те, куди приведуть ці чудові дослідди». Лавуазьє прислухався до кожного слова забавного англійця. Прістлі детально розказав про те, як було зроблено це відкриття і з яких речовин (ртутна та свинцева окалина) нове «повітря» віді-

ляється. Коли Прістлі пішов від нього на прийом до міністра, Лавуазьє відправився у свою лабораторію, розпалив піч і повторив всі дослідди Прістлі.

Прістлі повернувся до Англії, не підозрюючи, що ж вийде з його зустрічі з Лавуазьє. Він вже знав, що повітря не представляє собою просту, елементарну речовину.

3. На той час Лавуазьє провів кілька експериментів (рис. 20), які показали, що метали, згоряючи на повітрі, збільшують свою масу. А відповідно до теорії флогістону вона повинна була зменшитися. Тепер інформація отримана від Прістлі, допоможе спростувати теорію флогістону, якою користувалися хіміки XVII-XVIII ст., адже під час горіння флогістон не виділяється із металу [6]. До зустрічі із Прістлі Лавуазьє не знав, що в горінні і диханні приймає участь тільки частина повітря. Тепер він по-новому поставив розпочаті двома роками раніше дослідження горіння, проводячи скрупульозні кількісні вимірювання: все, що можливо, зважувалось або ж по-іншому вимірювалось.

4. Лавуазьє проводив дослідди з ртуті (II) оксидом. Для цього він використовував запаяну реторту. Лавуазьє помістив у реторту ртуть і запаяв її та нагрів. Він спостерігав утворення червоного нальоту [ртуті (II) оксиду], зменшення об'єму повітря на 1/5 частину. В іншій реторті, за більш високої температури, розклав отримані у попередньому дослідді 2,7 г ртуті (II) оксиду, в результаті чого було отримано 2,5 г ртуті і 8 кубічних дюймів газу, про який говорив Прістлі. У першому дослідді, в якому частина ртуті була перетворена на оксид, якраз на 8 кубічних дюймів зменшився об'єм повітря, а те, що в ньому залишилось стало «азотом» – безжиттєвим газом, який не підтримує ні дихання, ні горіння. Газ, який виділився у результаті розкладу оксиду, виявив протилежні властивості до азоту, і Лавуазьє спочатку назвав його «життєдайним газом». Лавуазьє вивчив та вияснив суть процесу горіння. Був зроблений сильний удар по теорії флогістону і потреба

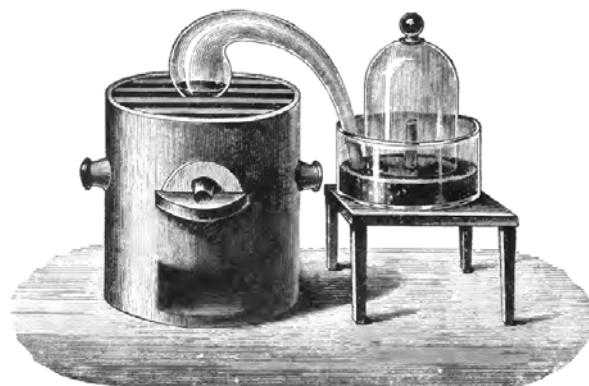


Рис. 20. Відома експериментальна устава Антуана Лавуазьє по виділенню кисню із повітря – нагрівання червоного оксиду ртуті в колбі, виконаній у формі «фламінго» (1780, *Traité Elementaire de Chimie*).

в ній зникла. Метал не сполучається із повітрям, як думав колись Лавуазьє, під час горіння метали сполучаються із киснем. Тобто було з'ясовано роль кисню у процесах горіння. Це була справжня хімічна революція! На зміну теорії флогістону прийшла киснева теорія горіння [6].

5. У квітні 1775 р. А. Лавуазьє зробив у Академії наук доповідь: «Мемуар про природу речовини, що сполучається з металами під час термообробки і збільшує їх масу». Це і було повідомлення про відкриття кисню. «Це повітря, – говорив Лавуазьє, – було відкрите майже в один час Прістлі, Шееле і мною. Я дав йому спочатку назву «вкрай легко вдихуваного повітря», але потім замінив назвою «життєдайне або цілюще повітря».

Вже тільки це показує, наскільки далі просунувся А. Лавуазьє у розумінні природи кисню, ніж його сучасники. «Життєдайне повітря» стає тепер предметом всебічних досліджень.

6. Крім того, у 1779 р. Лавуазьє запропонував назву нового первня – *oxygene*, яке походить від грецьких слів *ὀξύς* – «кислий» + *γεννάω* – «народжувати», тобто «утворюючий кислоти». Лавуазьє вибрав цю назву тому, що він думав, що всі кислоти містять Оксиген. Тобто, новий елемент був відповідальний за «формування кислот». Проте, у цьому одному випадку Лавуазьє помилився: не всі кислоти містять Оксиген, хоча до складу більшості кислот він входить [15]. Хоча ця назва і невдала, проте лягла в основу латинської назви первня.

7. Завершальним акордом становлення оксигенної теорії стало з'ясування складу води. У 1781 р. Г. Кавендіш спостерігав, що під час спалювання «горючого повітря» воно майже цілком, разом з дефлогістованим повітрям, перетворюється

на чисту воду. Проте свої результати англійський учений опублікував лише у 1784 р. Знаючи про ці досліди Г. Кавендіша і повторивши їх, А. Лавуазьє дійшов висновку, що вода не проста речовина, а складається із «горючого повітря» і «життєдайного повітря». Цей висновок був зроблений у 1783 р., тому А. Лавуазьє і вважають першовідкривачем складу води. Проте, насправді першим був Г. Кавендіш. З'ясування складу води дозволило правильно зрозуміти природу Гідрогену та водню.

8. Рік за роком колеги Лавуазьє, особливо Прістлі, бурчали з приводу того, що той нібито привласнив собі першість в експериментах, які вони теж здійснили. Прістлі одного разу пообідав у будинку подружжя Лавуазьє і розповів їм про своє позбавлене флогістону повітря, а шведський аптекар Шееле відправив Лавуазьє лист з розповіддю про свої досліди. Але при всьому вони продовжували думати, що кисень – це повітря, позбавлене флогістону.

9. У п'єсі «Кисень», прем'єра якої відбулася в 2001 р., два хіміки, Карл Джерассі і Роальд Хоффман, придумали сюжет, в якому шведський король запросив цих трьох учених до Стокгольму, щоб вирішити питання про те, кого з них вважати першовідкривачем кисню. Шееле був першим, хто виділив газ, а Прістлі першим опублікував роботу, в якій говорилося про його існування, проте тільки Лавуазьє зрозумів те, що їм вдалося відкрити [16].

10. Отже, відкриття кисню як газу-первня, не було справою рук тільки однієї людини. Знадобилось кілька послідовних кроків, щоб від емпіричного спостереження кисню дійти до правильного розуміння його природи як газу хімічного первня.

Література

1. Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов. В 2-х томах (БИНОМ, Москва, 2008).
2. J.W. Mellor, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry (Longmans, Green, 1922).
3. M.E. Weeks, Discovery of the Elements. 6th ed. (Mack Printing Company, Easton, USA, 1960).
4. J.R. Partington, A History of Chemistry. Vol. 3 (MacMillan, London, 1962).
5. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie. 8th edn. (Verlag Chemie, «Sauerstoff» System, 1943).
6. P. Enghag, Encyclopedia of the Elements (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).
7. Г.Г. Диогенов, История открытия химических элементов (краткие очерки) (Госуд.учеб.-педагог.изд-во Мин.просвещения РСФСР, Москва, 1960).
8. R.S. Tubbs, M. Loukas, M.M. Shoja, M.R. Ardalan, W.J. Oakes, International Journal of Cardiology, 128 (1), 17 (2008).
9. S. Brown, D.C. Simcock, Medical Physiology Online, 10, 1 (2011).
10. Н.А. Фигуровский, Очерк общей истории химии. От древнейших времен до начала XIX в. (Наука, Москва, 1969).
11. Д.Н. Трифонов, В.Д. Трифонов, Как были открыты химические элементы: Пособие для учащихся (Просвещение, Москва, 1980).
12. А.М. Голуб, Загальна та неорганічна хімія (Вид-во Київського ун-ту, Київ, 1968).
13. Ю.И.Соловьев, История химии: Развитие химии с древнейших времен до конца XIX в. (Просвещение, Москва, 1983).
14. S.M. Jurgensen, Die Entdeckung des Sauerstoffs [The Discovery of Oxygen] (Ferdinand Enke, Stuttgart, 1909).
15. D.E. Newton, Chemical elements. 2nd ed. (Cengage Learning, Gale, 2010).

16. Д. Джонсон, Десять самых красивых экспериментов в истории науки (Колибри, Москва, 2009).
17. Л.П. Чуракова, Латинський словник: латинсько-український, українсько-латинський (ВД «Чумацький шлях», Київ, 2009).
18. Н.М. Яковенко, В.М. Миронова, Латинська мова: Підручник (Знання, Київ, 2005).
19. М.М. Закалюжний, Г.Б. Паласюк, Латинська мова і основи медичної термінології: Підручник (Укрмедкнига, Тернопіль, 2004).
20. Є.І. Світлична, І.О. Толок, Латинська мова: Підручник (Центр учбової літератури, Київ, 2011).
21. Л.Л. Звонська-Денисюк, Давньогрецька мова: Підручник (Томіріс, Київ, 1997).
22. С.Э. Вайсберг, БСЭ: Водород (Сов. энциклопедия, Москва, 1971).
23. М.П. Саврук, Українсько-англійський науково-технічний словник (Наукова думка, Київ, 2008).
24. Іван Ковальський, Англо-німецько-французько-український хемічний словник (Наукове товариство ім. Шевченка, Львів-Торонто, 1999).
25. В. Козирський, В. Шендеровський, Словник фізичної лексики: українсько-англійсько-німецько-російський (Рада, Київ, 1996).
26. Оскар Перлин, Самоучитель испанского языка (с упражнениями и ключами) (Методика, Киев, 1998).

Татарчук Тетяна Романівна – кандидат хімічних наук, доцент, член-кореспондент Академії технологічних наук України, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Сіренко Геннадій Олександрович – доктор технічних наук, професор, академік Академії технологічних наук України, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії.

Ляковська Марія Романівна – студентка 3 курсу кафедри неорганічної та фізичної хімії.