

### 三、填满周期表

20世纪初，周期表作为一种有用的工具被普遍接受了，但它还存在着明显的空位及一些较基本的元素尚未确定的缺陷。稀土元素的混乱仍未解决；谁也不知道稀土元素到底有多少。过渡元素与主族元素的关系并没完全确立。放射性同位素的迅速发现使得对周期表最后一部分的校正产生了重大疑问。

由于莫斯莱有关原子序数的工作，元素总数及稀土元素数目的问题接近解决。他的研究涉及铝(13)和金(79)之间的许多元素。在玻尔1920年的周期表里，铀被列为92号元素。表中43、61、72、75、85和87号元素的空位仍未填充。莫斯莱所进行的稀土元素的X射线光谱研究揭示了铈(60)和钇(62)之间的一个未知元素及另一个元素镱(71)。他的工作一方面指出了未知元素在周期表中出现的位置，另一方面提供了一种新的鉴定方法，从而足以使未知元素的研究重新开展起来。

#### 铈

在G·于尔班(George Urbain)得知莫斯莱的研究后不久，他就把自己的某些稀土元素的制备方法带到牛津去进行检验。莫斯莱在几天内通过鉴定铈、铈、铈和镱产生的谱线，进一步证实了于尔班许多年工作的结果。同时他还证实，于尔班根据电弧光谱认为是一种新元素(celtium)的物质，它所显示的X射线谱线只与铈和镱相一致。

第一次世界大战结束后，于尔班重新开始了他和莫斯莱早年观察到的稀土元素空位中72号元素的研究。他利用德布罗依发展的一种改进了的X射线分析法，确认自己观察到了两条与预测的72号元素的那些谱线几乎吻合的弱线。然而他未能达到进一步的富集——因为他是在稀土元素残渣中——一个不可能的地方中寻找这个元素！与此同时，其它地方正在进行更成功的研究。

玻尔根据自己的量子理论主张，认为72号元素一定是五价的而不是三价的，因而不会在稀土元素中发现。他因此拒绝接受于尔班关于的断言，坚持认为稀土元素系列应以71号元素结尾，72号元素应与镱相关。实际上，人们一直猜想镱并不是一种单一元素，并且在几个场合，对与镱有关的一种新元素的发现已经作了断定。这些断定中没有一个被证实是可靠的。当时玻尔建议他的匈牙利同事G·冯·赫维西(1885—1966)去观察含该元素的镱矿石。

这项研究证明是成功的。1923年初，赫维西和哥本哈根的物理学和气象学教授D·考斯特宣布：借助X射线光谱(考斯特所专门从事的一种研究技术)发现了这种元素。这种元素被以哥本哈根的名称命名为铈。

#### 铈和铈

43号和75号元素是在1925年由W·诺达克(1893~1960)、艾达·塔克和维尔纳—西门子公司实验室的一位X射线光谱学家O·伯格宣布的。诺达克和后来成为诺达克夫人的塔克小姐都在柏林的物理—化学试验室工作。1922年，他们开始对43号加75号元素进行研究。起初，他们对原子序数为奇数的元素作了全面研究，观察到这些元素较为稀少。然后他们检验了铂矿和铈铁矿，铂矿普遍含有原子序数在24至29、44至47和76至79之间的元素，铈铁矿普遍含有原子序数在39至42和72至74之间的元素。

既然43号和75号元素出现在周期表中锰元素的下面，那么人们相信它

们的性质也应与锰类似。在发现这两个元素之前，它们常被称作类锰和亚锰。诺达克和塔克对这两个元素进行了研究，并在富集了十万倍的一种硅铍钇矿碎片后，最终得到了一种其 X 射线谱线相当于 75 号元素的物质。他们把这个新元素以莱茵河区的名字命名为镱。

1925 年，诺达克、塔克和伯格还宣布在镱精矿中发现了其微弱 X 射线谱线相当于 43 号元素的物质。他们将这个元素命名为鐳（鐳），意为东普鲁士的马苏伦兰（Masurian）。诺达克所选的名字有着一种强烈的民族主义味道；莱茵河和马苏伦兰沼地是第一次世界大战中协约国军队从未跨过的东西德间的屏障。

43 号元素的推测并没得到证实。诺达克等人从未富集到这个元素。尽管符号 Ma 是在 20 世纪 30 年代的周期表中出现的，但实际上对它是否可置于那个位置越来越缺乏信心。

1936 年，巴勒莫的 E·塞格雷（Segre）从放射化学的角度重新研究 43 号元素。他和 C·佩里埃从 E·O·劳伦斯那儿得到一种钼的样品，该样品已用加利福尼亚回旋加速器中的氘轰击了几个月。塞格雷和佩里埃发现，这种放射性元素与铈、铈和钼没有联系，而与钼载体和镱载体有关。通过在氯化氢气流中进行挥发，使该元素从载体中分离了出来。他们在实验中所获的 43 号元素的量是不能称量的，因为它只有  $10^{-10}$  克左右。1940 年，塞格雷和 C·S·吴（吴健雄）在铀的裂变产物中发现了 43 号元素。1947 年，F·A·潘内特（Peneth）提议：人工元素的第一位制造者有权像天然元素的发现者一样命名元素，在这以后佩里埃和塞格雷就提名该元素为鐳（意为人造的），因为它是地球上迄今为止未知的第一个人造元素。

#### 85 号和 87 号元素

对 85 号和 87 号元素的研究很活跃，特别是在莫斯莱的工作之后。1931 年，阿里森有关这两个元素的发现被作了广泛宣传。F·阿里森是亚拉巴马理工学院物理学教授，他提出过一种分析化学元素的磁性光学法。他和他的一个学生认为，他们用这种磁光仪得到了相当于那两种未知元素的谱线，阿里森以自己出生的州名和工作地点的州名分别将它们命名为 Virginium（87）和 alabamine（85）。其他研究者即使使用了他的仪器，也未能证实他的结果。另一些有关 87 号元素的发现，如叫做 Russium, alcoliwium 和 moldavium 同样未能得到证实。人们逐渐相信这两种元素是放射性的，因此不能自然出现，除非它们是某些元素衰变产物的一部分。

1939 年，居里研究所的 M·玛格丽特·佩雷（Perey 1900—1975）在铀—227 的衰变产物中找到了 87 号元素的痕迹。该元素的  $\alpha$  衰变很久以来就知道了。佩雷发现在很小的程度上（1%），它也能发生  $\beta$  衰变，形成质量数为 223 的 87 号元素的同位素。她最初把这个衰变产物叫做铀 K，并继续对该元素进行了纯化和研究，从而证实了预测元素的性质与碱金属相同。1944 年，佩雷给它起名为钷。

1940 年，D·R·考尔森（Corson）、K·R·麦肯齐和塞格雷在加利福尼亚利用回旋加速器中的  $\alpha$  粒子轰击铋，从而发现了 85 号元素的第一个同位素。他们分离了一种放射性为 7.5 小时的同位素，这种同位素能与所有邻位元素分离并显示金属性。第二次世界大战期间，他们利用精密示踪技术研究半衰期很短的同位素，直到战后才又开始 85 号元素的进一步研究。该元素属于卤族，但金属性很强；这是与沿周期表第七族向下，电正性逐渐增强一致

的。它比碘的挥发性低，但对银有很强的亲合性，并且同碘一样，易浓集于动物的甲状腺里。这些发现者给该元素起名为砒（astine 不稳定的），因为它是唯一没有稳定同位素的卤素。

## 钷

由于有关钷和钷之间性质不连续的争论，1902年，布劳纳推断：这两个元素之间可能存在一个元素。这一推断为莫斯莱所证实，他表明：X射线谱线在稀土元素系列的61号元素的位置有不连续性出现。第一次世界大战结束后，一些实验室的化学家对该未知元素进行了细心研究，他们感到含有那两个相邻元素的独居石矿砂也应含有61号元素。

1924年，佛罗伦萨的L·布鲁内蒂和R·布鲁内蒂在罗马科学院放置了一个密封包，声称发现了这个被他们命名为florentium的元素。1926年，新罕布什尔的C·詹姆斯（1880—1928）和H·C·福格收集了该元素，当时他们在密执安的J·M·科克的X射线实验室里对它进行了检验，证实了该元素的存在。在此之前不久，伊利诺斯的B·史密斯·霍普金斯、J·阿伦·哈里斯和L·F·英特马宣布在由林德赛·赖特公司和威尔斯巴赫·曼特尔公司提供的稀土元素残留物中发现了该元素，霍普金斯把该元素命名为illinois。同时，罗拉还揭示了那个密封包的内容物。

罗拉、詹姆斯和霍普金斯在稀土元素化学方面都做了大量很好的工作，这些工作都是与一些优秀的X射线光谱学工作者合作进行的。怀疑他们的结果是没有道理的，但W·普兰德尔和诺达克实验室却都不曾证实这些发现。

1938年，俄亥俄州回旋加速器开始投入使用时，L·L·奎尔及其同事用各种粒子轰击钷和钷，得到了许多放射性物质，其中一些被认为是61号元素产生的，他们把该元素命名为Cyclonium。他们的结果是通过有限的化学分离法得到的，因而结论并不都正确，尽管他们所得的物质极有可能含有该元素的同位素。

后来在第二次世界大战期间，J·A·马林斯基和L·E·格仑登宁在同C·D·科里尔等人进行裂变产物的鉴定工作时，对该元素作了结论性的分离和鉴定。他们从作为碘酸盐的稀土元素馏分中沉积出钷，并用碳酸盐溶液蒸煮，把钷、钷和钷除去，然后使残渣通过含有离子交换树脂的一个离子交换柱。钷、钷、61号元素和钷就被吸附在柱的不同高度上。在适当pH值时用柠檬酸铵洗提，就得到其放射性可以研究的碎片。61号元素与半衰期为

3.7年的一种 $\alpha$ —辐射体有关。并与十一天 $\beta$ —衰变的 $^{147}_{60}\text{Nd}$ 的半衰期接

近，这种与 $^{147}_{61}\text{Nd}$ 同样接近的情况通过质谱得到了证实。其它同位素已被制备出来，其中之一的半衰期为25年。马林斯基和格仑登宁把该元素命名为promethium，这是根据一个神话，传说大力士普罗米修斯Prometheus从神那儿偷取火种供给人类。1949年，G·M·科里尔提出钷的拼法为promethium，并为国际化学联合会采用。这样，国际化学联合会承认了马林斯基和格仑登宁在该元素鉴定方面具有领先权的主张。那些20年代的主张几乎没有得到证实，因为这些研究者没有一位进行过放射性物质的研究，而且不曾碰到过稳定同位素。