

化学史

铪元素及其同位素的发现:技术进步和思想发展的共同结晶

达璇 袁振东*

(河南师范大学化学化工学院 新乡 453007)

摘要 1869 年,门捷列夫在第一张元素周期表中的锆元素后留出原子量为 180 的元素位置,预测铪与锆同族。1913 年,原子序数和莫斯莱定律的提出揭示了铪元素在周期表中位置排列的实质,为铪元素的发现提供理论基础。20 世纪 20 年代,玻尔理论的发展证实铪与锆同族,指导科学家从锆矿石中寻找铪元素。1923 年,赫维西和科斯特借助 X 射线光谱技术发现铪元素,彰显了 X 射线光谱技术的独特价值。20 世纪 30 年代以后,同位素理论和质谱技术促成了铪同位素的发现,使人们对铪元素有了新的认识。总之,铪元素及其同位素的发现是技术进步和思想发展的共同结晶。

关键词 铪元素 铪同位素 技术进步 思想发展

Discovery of Hafnium and Its Isotopes: The Common Crystallization of Technological Progress and Ideological Development

Da Xuan, Yuan Zhendong*

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang, 453007)

Abstract In 1869, Mendeleev set aside an element position with atomic weight of 180 after zirconium in the first periodic table and predicted that hafnium and zirconium are of the same family. In 1913, the atomic number and Moseley's law revealed the essence of the position arrangement of hafnium in the periodic table, which provided a theoretical basis for the discovery of hafnium. In the 1920s, the development of Bohr's theory confirmed that hafnium and zirconium belong to the same family, and guided scientists to search for hafnium from zirconium ores. In 1923, Hevesy and Coster discovered hafnium element with the help of X-ray spectroscopy, which demonstrated the unique value of X-ray spectroscopy. After the 1930s, isotope theory and mass spectrometry technology contributed to the discovery of hafnium isotopes, which made people have a new understanding of hafnium. In short, the discovery of hafnium and its isotopes is the common crystallization of technological progress and ideological development.

Keywords Hafnium element, Hafnium isotopes, Technical progress, Ideological development

铪元素(Hf)是 1923 年利用 X 射线光谱技术发现的第一个元素。它的发现为化学元素的发现展示了新的路径,这在化学元素发现史上有着重要意义。铪元素的发现不仅指导科学家利用 X 射线光谱技术发现铪元素,也深化了人们对原子结构的科学认知。

那么,科学家如何意识到铪元素的存在?为什么铪元素长期未被识别?铪元素的发现及本质

的确认经历了哪些过程?铪元素的发现对元素周期律有何影响?哪些因素为铪元素的发现提供契机?这些问题使得铪元素的发现成为重要的化学史研究课题。

迄今为止,关于铪元素的发现,国内外已有一些简介性文献^[1-5]。然而,已有文献未对影响铪元素发现的因素及其独特性进行深入分析,且未梳理铪元素同位素的发现。为此,本文拟采用历

* 联系人,袁振东 男,博士,教授,主要从事化学史研究。E-mail: yuanzhendong64@126.com

2022-08-11 收稿,2022-09-19 接受

1907年,法国化学家乌尔班(G. Urbain, 1872~1938)和奥地利化学家威尔斯巴赫(Auer von Welsbach, 1858~1929)分别将尼尔森的 ytterbium 分离成两种元素。威尔斯巴赫使用了 cassiopeium (Cp)和 aldebaranium(Ad)的名称,乌尔班则命名为 néo-ytterbium(Yb)和 lutecium(Lu)^[9]。同年,他们继续寻找镨矿物中的第三种元素。威尔斯巴赫从200公斤的 gadolinite(钆铁矿)开始研究,经过四年的分离结晶最终得到半克溶液。经过彻底的化学分析,他发现这部分完全由 cassiopeium 组成^[10]。乌尔班基本使用了与威尔斯巴赫同样的方法分离第三种成分,并于1911年宣布发现了一种新稀土元素 Celtium,他预言其为72号元素^[9]。而当时的科学技术不能鉴定 Celtium 的成分。因

此,72 号属于过渡元素还是稀土元素,仍处于未知状态。

这一时期,科学思想的发展促进铈元素假说的萌芽。人们能从科学事实出发预见铈元素的存在,但由于理论发展不成熟和技术手段不先进,未能确认铈元素的本质。落后的科学技术阻碍了铈元素的鉴定,预示着科学技术将进一步变革。

2 铈元素假说的形成

2.1 原子结构的内部探索:否定 Celtium 为 72 号元素的预言

二十世纪起,科学家开始探索原子的内部结构,科学技术和科学思想得到显著提升。

1911 年,英国物理学家卢瑟福(Ernest Rutherford, 1871~1937)正式提出原子的核模型^{[11]283},并指出:原子的性质主要由其核电荷决定^[12]。1913 年,英国物理学家莫斯莱(Henry Gwyn Jeffreys Moseley, 1887~1915)开始研究各种元素的特征 X 射线。1914 年 4 月莫斯莱在《*The High Frequency Spectra of the Elements. Part II*》论文中指出:“从铝到金的每种元素都用一个整数 N (即原子序数)表示,其决定了元素的 X 射线光谱^[14],即莫斯莱定律”。他还指出原子序数在数值上恰好等于核电荷数^{[13]282},揭示了元素周期律的实质,即化学性质由元素的原子序数(而不是原子量)决定。

当莫斯莱发现元素的 X 射线光谱与其原子序数之间存在简单关系时,周期表中有七个未填充的空间,即 43、61、72、75、85、87 和 91 号元素尚未披露^[4],揭开了铈元素的位置之谜。

莫斯莱定律将元素的原子序数与 X 射线光谱频率联系起来,实现了思想与技术的有机融合。思想发展确认了铈元素为原子序数为 72 的元素,而技术进步为铈元素的鉴定提供证据支持。1914 年,乌尔班将 Celtium 样品送请莫斯莱进行 X 射线光谱检测,最终没有发现 72 号元素的谱线,而仅见属于镱(70)和镥(71)的谱线,说明这个 Celtium 是镱和镥的混合物^{[1]201,202},进而否定 72 号为稀土元素的预言。莫斯莱创造的 X 射线光谱技术彰显了科学领域的先驱精神和伟大的创造能力,为铈元素的发现和鉴定提供契机。

2.2 玻尔理论的发展:铈元素与锆元素同族假说的正式形成

1913 年起,丹麦物理学家玻尔(Niels Henrik

David Bohr, 1885~1962)应用量子理论研究原子结构,在 1921~1922 年提出原子核外电子排布理论。根据他的理论,稀土元素的原子结构随原子序数增加,核外电子只排布在 N 层的 4f 亚层上,而更外层的电子数不变,至 71 号元素 N 层电子达到全充满,而 72 号元素新增的电子应配置在 O 层的 5d 亚层上,成为价电子^{[1]202}。这说明稀土元素自 57 号起至 71 号止,72 号元素应与锆和铪同属一族,而不与稀土元素共生。玻尔理论还指明:新元素应从含铪和锆的矿石中寻找。

这一时期,科学家通过探索原子的内部结构,实现对元素从原子量到原子序数的微观转变,同时加深对元素周期律的本质理解。20 世纪 20 年代,玻尔理论不仅证实铈与锆同族,还指明铈元素假说的实践途径:从锆矿石中寻找铈。自此,铈元素的假说正式形成。

3 铈元素的发现

3.1 锆矿石中寻找铈元素的早期探索

在铈发现以前,除 Celtium 的名字外,还出现过 norium、nigrum、euxenium 等,它们都是从含锆矿石中被检验出来的,但这些主张都没有得到证实^{[15]14}。

1825 年,德国矿物学家布赖特绍普特(August Breithaupt, 1791~1873)从一种含锆矿石 ostanite 中分离出一种新元素,并命名为 ostanium^{[1]203}。1845 年,瑞典化学教授斯凡柏格(Lars Frederik Svanberg, 1805~1878)指出,锆矿物中含有一种类似于锆的元素,他称之为 norium^[10]。1866 年,英国伦敦化学教授丘奇(A. H. Church)根据光谱鉴定,宣称在斯里兰卡地区的含锆矿石中存在一种与锆相似的元素,并命名为 nigrum。1869 年,英国地质学家索比(H. C. Sorby, 1826~1908)利用光谱分析从黄锆石 jargon 中发现了一种新元素,他命名为 jargonium,并认为它与 norium 和 nigrum 相似^{[1]203}。1901 年德国化学家霍夫曼(Karl Andreas Hofmann, 1870~1940)和普兰特尔(W. Prandtl)报告,从黑稀金矿 euxenite 获得的氧化锆中发现了一种新元素,并命名为 euxenium^{[1]203}。

早期的科学家意识到锆矿石中存在一种新元素,但都没有得到证实。这是由于当时的科学事实和实验材料不够完备,科学思想和技术发展未能提供有效支持,但这些发现为赫维西和科斯特

从锆矿石中发现铪元素奠定基础。

3.2 赫维西和科斯特从锆矿石中发现铪元素

19 世纪末到 20 世纪初,依据发现化学元素的方法或特点,化学元素发现史可分为(1)光谱分析时期(1860~1898):主要借助光谱分析发现元素,如:铯、铷、稀有气体等^[16]。(2)放射性时期(1898~1925):主要通过对元素放射性的观察研究发现,如:钋、镭、镤等^[16]。这两个时期,科学思想和科学技术飞速发展。铪元素的发现处于放射性时期,但不同于对元素的放射性的研究,它是在对原子结构的内部探索中发现的。X 射线光谱技术的发展为铪元素的发现和鉴定提供了不同于放射性元素发现的独特分析技术,丰富了元素发现路径。

1922 年 12 月 11 日,玻尔在瑞典科学院的诺贝尔演讲接近尾声时,出人意料地宣布:匈牙利化学家赫维西(George Charles de Hevesy, 1885~1966)和荷兰物理学家科斯特(Dirk Coster, 1889~1950))在哥本哈根刚刚成功发现了 72 号元素^[5]。

思想发展需要经受住实践考验,这样才能获得坚实的证据基础^{[17]265}。1922 年,玻尔根据他的理论建议赫维西和科斯特从锆矿石中寻找 72 号元素^{[18]455}。在此以前,科斯特已经花了两年时间帮助瑞典物理学家西格班(Karl Manne Georg Siegbahn, 1886~1978)研制新的 X 射线光谱仪。同年 9 月,科斯特来到哥本哈根工作时,起初不愿意进行搜寻 72 号元素的研究,他认为这种元素非常罕见,超出了现有 X 射线光谱仪的灵敏度极限。后来,赫维西说服了他^[5]。11 月底,赫维西和科斯特用 X 射线光谱仪检查从附近的哥本哈根矿物学博物馆获得的大量挪威富锆矿物样品(硅酸锆, $ZrSiO_4$)时,发现原子序数 72 处出现了明显的 $L\alpha_1$ 和 $L\beta_2$ 线^[9],这表明硅酸锆矿物中含有少量的未知元素。但是,很难辨别哪些谱线是由于与更强的锆线相重合而得到的,哪些是由于杂质引起的。为了获得更纯净的样品,新元素必须从锆中分离出来,赫维西在两周的密集分析中完成了这个非常困难的化学过程。12 月 9 日,纯化后的样品中 72 号元素的含量仍然很低,但其 X 射线谱线很好,绝对可以确定为 72 号元素的 $L\alpha_1$ 和 $L\beta_2$ 线^[9]。

1923 年 1 月初,赫维西和科斯特继续分离并

测定其光谱,他们发现^[19]:

$L\alpha_1 = 1565.5XU$	$L\alpha_2 = 1576XU$
$L\beta_1 = 1371.4XU$	$L\beta_2 = 1323.7XU$
$L\beta_3 = 1350.2XU$	$L\gamma_1 = 1177XU$

根据莫斯莱定律在 71 和 73 号元素的波长间插值得到的值^[20]为:

$L\alpha_1 = 1565.9XU$	$L\alpha_2 = 1576.9XU$
$L\beta_1 = 1371.0XU$	$L\beta_2 = 1323.1XU$
$L\beta_3 = 1349.5XU$	$L\gamma_1 = 1176.4XU$

通过对比分析,这六条谱线的 X 射线光谱值与根据莫斯莱定律预测的值非常吻合。为了确认铪的发现,赫维西开始分离锆矿物中的铪元素。他用酸性氟化钾(KF)熔融矿物,用含有氢氟酸(HF)的热水提取熔融物,将得到的氟化铪钾 K_2ZrF_6 (白色结晶性粉末,热溶性强,冷溶性差)进行结晶。经过几次结晶后,对不同的组分进行研究,发现新元素富集在母液中,而结晶残留物发出的特征 X 射线比原始物质弱得多^[10]。他们采用同样的方法处理商业用途的锆石样品,并能快速获得氧化铪,它们不再显示新元素的特征 X 谱线。

在用 X 射线光谱鉴定新元素后,证实他们成功地从锆矿物中分离出新元素^[10]。1923 年 1 月 20 日,赫维西和科斯特在《自然》上正式宣布他们发现了原子序数为 72 的新元素,并将其命名为“Hafnium”,以纪念发现地哥本哈根(Hafnia),我国译为铪^[19]。

从锆矿石中发现铪元素后,科学家意识到铪元素长期未被识别是由于铪与锆之间存在微小差异,而这种差异是由镧系收缩造成的。受镧系收缩的影响,铪的离子半径(+4 价, $0.84\text{\AA}$)和锆的离子半径(+4 价, $0.87\text{\AA}$)几乎相等^{[21]289}。因此,铪和锆的化学性质非常相似,造成铪与锆共生及分离困难。

铪元素被发现后,赫维西能对铪的性质进行更加深入地研究。他采用硫酸盐法测定铪原子量,其原理是在不超过 400°C 的情况下将硫酸铪加热到恒定重量,然后通过退火转移到氧化物中,并再次称重。最终计算出铪的原子量为 $178.4\sim 180.2$ ^[22]。铪的相对原子质量根据 1954 年发表的数字为 178.6,后改为 178.50。1961 年国际纯粹与应用化学联合会修正为 178.49 ^{[15]54}。

赫维西还利用 X 射线光谱技术对各种锆矿物中的铪含量进行测定。他将铪的相邻元素

(钽)混入到矿物样品中,然后利用 X 射线光谱技术比较相应钽线和钽线的强度,由此确定矿物中的钽含量。这种方法的显著特点是:它允许对矿物中的任何元素进行定量测定,而不需要对矿物进行任何化学处理。所有被检查的锆石矿物中都含有 1%~20% 的钽,其中大多数占其锆石含量的 5%^[22]。

利用 X 射线光谱技术不仅能发现和鉴定钽元素,而且能对钽的性质进行定量测定,使人们对钽元素的认识从定性分析深入到定量研究,彰显了 X 射线光谱技术的独特价值。

3.3 钽元素优先权的争议:证实赫维西和科斯特钽元素的发现

乌尔班一直坚信 Celtium 的存在,他回到巴黎后与光谱学家多维利埃(A. H. G. Dauvillier, 1892~1979)共同用改进后的 X 射线光谱仪进行检测。1922 年 5 月,他们在法国《科学院会议周报》(*Comptes Rendus*)上发表文章,宣布检测到两条非常微弱的谱线表明 Celtium 确实存在,并将原子序数 72 号指定给它。这两条谱线的波长为 $\text{La}\alpha_1 = 1561.8\text{XU}$ 和 $\text{L}\beta_2 = 1319.4\text{XU}$ ^[9]。

1923 年 1 月 20 日,赫维西和科斯特在《自然》上宣布他们获得了 72 号元素的六条高频光谱,并指明乌尔班和多维利埃测得的两条微弱谱线不能归因于 72 号元素^[19]。这篇文章发表后,乌尔班和多维利埃认为是他们首先发现了 72 号元素。因此,赫维西和科斯特无权享有该元素发现的优先权,原来的 Celtium 名称也应保留^[23]。

1923 年,赫维西和科斯特指出 Celtium 与他们检测到的钽完全不同的几点原因:(1)乌尔班在 1911 年用硫化氢、氨和草酸提纯他的稀土混合物样品,这将去除任何锆和钽的痕迹^[24]。因此,他的样品中不可能存在钽。(2)Celtium 和钽的化学性质及 X 射线光谱完全不同^[24]。(3)1922 年多维利埃检测出的两条非常微弱的 X 射线表明 72 号元素含量非常低,估计最多为 0.01%;而 1923 年 1 月,赫维西和科斯特通过对各种锆矿物中的元素进行定量测定,发现钽的含量在 2%~8% 之间^[25]。(4)多维利埃检测出的 Celtium 与他们测量的钽的 $\text{La}\alpha_1$ 和 $\text{L}\beta_2$ 的波长在实验误差范围内不一致^[26]。

1922 年 7 月,西格班在巴黎检查了多维利埃的照相底片,并说“在照相底片上没有看到任何 Celtium 线^[25]。”

那么,乌尔班发现的“Celtium”究竟是什么物质?丹麦物理学家汉森(H. M. Hansen)和维纳(S. Werner)的调查给出了答案。1923 年 4 月 7 日,他们在《自然》上宣布:赫维西和科斯特发现的新元素钽的光谱中不包含任何属于乌尔班 Celtium 元素的特征谱线。他们进一步检查威尔斯巴赫捐赠给玻尔研究所的稀土样品,发现乌尔班的光谱线实际上属于 71 号元素,即他在 1907 年发现并命名为 lutecium 的元素^[27]。由此可知,乌尔班发现的 Celtium 并不是 72 号元素,同时也证实了赫维西和科斯特发现钽元素的事实。

这一时期,科学技术用于辨别理论发展的真伪,科学思想指引元素发现的实践途径。赫维西和科斯特利用 X 射线光谱仪检测到锆矿石中存在钽元素的六条特征谱线,并对锆矿石中的钽元素进行结晶分离,证实了钽元素假说。此后,利用 X 射线光谱技术深入探究钽元素的各种性质,加深人们对钽元素的认识。

4 钽同位素的发现

1910 年,英国化学家索迪(Frederick Soddy, 1877~1956)基于实验事实提出同位素假说:“存在原子量和放射性不同,但化学性质相同的化学元素变种,这些变种应处于元素周期表的同一位置”^[28]。这一假说使原子不可再分的传统观念受到冲击。1919 年,英国物理学家阿斯顿(Francis William Aston, 1877~1945)改进磁分离器,联合电场和磁场的作用,制成聚焦性能较高的质谱仪。该仪器可以分开不同质量的带电粒子并测出其质量,为人类深入研究微观粒子提供技术手段^{[11]286}。

1934 年,阿斯顿在《钽和其他元素的构造》(*Constitution of Hafnium and other Elements*)一文中,称利用已报道的分析稀土所使用的阳极放电管装置,获得了感兴趣的结果。钽的质谱显示出 ^{176}Hf 、 ^{177}Hf 、 ^{178}Hf 、 ^{179}Hf 、 ^{180}Hf 五种同位素^[29]。天然钽的 2.6% 是 ^{176}Lu ,其半衰期超过 370 亿年。 ^{176}Lu 到 ^{176}Hf 的 β 衰变是 Lu-Hf 地质年代仪的基础。在稳定的锆石中形成并捕获了微量的钽,用于测定行星发展过程中的事件^[30]。

1939 年,美国物理学家登普斯特(Arthur Jeffrey Dempster, 1886~1950)在《钽、铪、钽和钽的同位素组成》(*Isotopic Constitution of Hafnium, Tantalum, Lutetium and Tantalum*)一文中,称钽离子

是从装有镧金属和氧化铪混合物的镍管之间的高频火花中获得的。在拍摄的照片上,除了阿斯顿报告的¹⁷⁶Hf、¹⁷⁷Hf、¹⁷⁸Hf、¹⁷⁹Hf、¹⁸⁰Hf 五种同位素外,还发现了¹⁷⁴Hf 的一种新同位素,其强度估计为总强度的 0.3%^[31]。

铪的热中子俘获截面大,是制作核反应堆控制棒的理想材料。铪的稳定同位素、天然丰度、相对原子质量和中子吸收截面的数据列于表 1^{[15]55}。

表 1 铪的核性能数据^{[15]55}

Tab. 1 Nuclear Performance Data of Hafnium^{[15]55}

同位素	丰度/%	相对原子质量	中子俘获截面
¹⁷⁴ Hf	0.18	173.9403	400
¹⁷⁶ Hf	5.20	175.9435	<30
¹⁷⁷ Hf	18.50	176.9435	370
¹⁷⁸ Hf	27.15	177.9439	80
¹⁷⁹ Hf	13.75	178.9460	(0.2+65)
¹⁸⁰ Hf	35.24	179.9468	10

¹⁷⁴Hf、¹⁷⁶Hf、¹⁷⁷Hf、¹⁷⁸Hf、¹⁷⁹Hf、¹⁸⁰Hf 的发现加深人们对铪元素概念的理解。1932 年,英国物理学家查德威克(James Chadwick,1891~1974)在人工核反应中发现中子^{[13]282}。随后人们认识到稳定同位素是由相同数目的质子和不同数目的中子组成的。原子结构理论的这一重要发展,既揭示了同位素的实质,也使元素的概念更加明晰,即元素是具有相同核电荷数(质子数)的一类原子的总称。当前,铪元素的概念被界定为质子数是 72 的所有铪原子的总称。

迄今为止,通过聚变蒸发反应(Fusion-evaporation reaction)、中子俘获反应(Neutron capture reaction)、光粒子反应(Light-particle reaction)、散裂(Spallation)、弹丸碎裂或裂变(Projectile fragmentation or fission)、重离子转移反应(Heavy-ion transfer reaction)等方式获得了从 A = 154 到 A = 189 的 36 种铪同位素,其中包括 6 种稳定同位素(¹⁷⁴Hf、¹⁷⁶Hf、¹⁷⁷Hf、¹⁷⁸Hf、¹⁷⁹Hf、¹⁸⁰Hf), 21 种富含质子的同位素和 9 种富含中子的同位素。根据 HFB-14 模型预测,大约有 60 种铪同位素尚未被发现,它们占所有可能存在的铪同位素的 63%^[32]。根据此模型,²³⁵Hf 应该是最后一个奇偶粒子稳定的富中子核,而偶偶粒子稳定的富中子核应该至少持续到²⁴⁰Hf。此外,预计至少存在 4 种粒子稳定的铪同位素(¹⁵⁰Hf-¹⁵³Hf),还可

能有 7 种同位素(¹⁴³Hf-¹⁴⁹Hf)的半衰期仍超过 10⁻⁹ s^[32]。

图 3 总结了铪同位素发现时间的分布图并在右侧标示出预测的同位素。

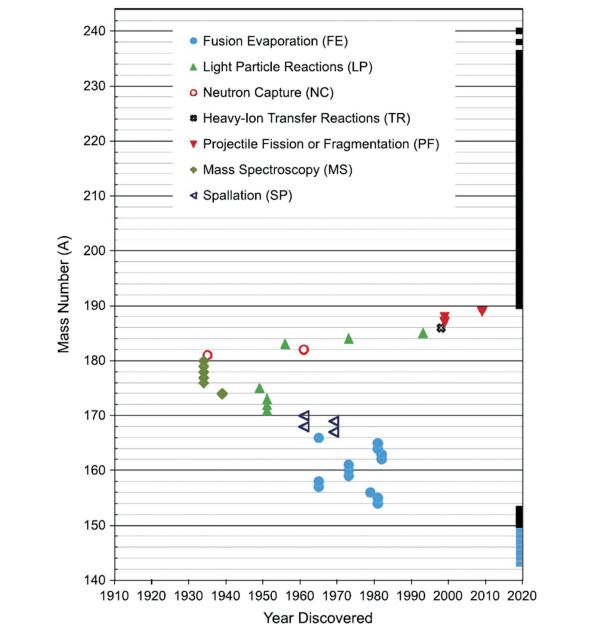


图 3 铪同位素发现时间分布图^[32]

Fig. 3 Hafnium isotope discovery time distribution map^[32]

图右侧的实心黑色方块为 HFB-14 模型预测的铪同位素

这一时期,科学理论和科学技术提升了科学认知水平。质谱仪的发明和中子的发现促进铪同位素的发现和铪元素概念的传播,深化人们对现代铪元素的认识,铪元素在未来也将继续造福于人类的生产生活。

5 结语

从以上分析可知,铪元素及其同位素的发现经历了四个时期:一是铪元素假说的萌芽,门捷列夫等科学家预见铪与锆同族,但当时的科学技术阻碍铪元素本质的确认;二是铪元素假说的形成,原子序数和莫斯莱定律的发展揭开了铪元素在周期表中的位置排列实质,即铪元素为原子序数为 72 的元素;玻尔理论的发展证实铪与锆同族,指导科学家从锆矿石中寻找铪;三是铪元素的发现,赫维西和科斯特借助 X 射线光谱技术发现铪元素的特征谱线,并通过重复结晶从锆矿石中分离出铪元素,使铪元素从假说变为客观实在;四是铪同位素的发现,科学家通过不断探索,发现铪的 36 种同位素,并形成现代铪元素的概念,深化人们对铪元素的理解。

从技术进步的角度看,X 射线光谱技术为铅元素的发现提供契机;质谱技术促成铅同位素概念的建立。从思想发展的角度看,从门捷列夫元素周期表的创立到科学家对原子内部结构的不断探索过程中,科学理论逐步发展和完善,为铅元素及其同位素的发现孕育条件。总之,铅元素及其同位素的发现是技术进步和思想发展的共同结晶。

参 考 文 献

[1] 凌永乐. 化学元素的发现. 3 版. 北京: 商务印书馆, 2009.

[2] 黄纪华. 自然杂志, 1987(12): 940~942.

[3] 张清建. 化学教育, 1992(02): 60~62.

[4] Weeks M E. Discovery of the Elements. 6nd edition. New York: Princeton University Press, 1956: 848~851.

[5] Kragh H. Robertson P. J. Chem. Educ., 1979, 56(7): 456~459.

[6] 杨奇, 陈三平, 邸友莹, 等. 大学化学, 2017, 32(6): 46~67.

[7] MLA style: Niels Bohr-Facts. NobelPrize. org. Nobel Prize Outreach AB 2022. Wed. 31 Aug 2022. <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1922/bohr/facts/>>.

[8] Bury C R. J. Am. Chem. Soc., 1921, 43(7): 1608.

[9] Kragh H. Hist. Stud. Phys. Sci., 1979, 10: 178~186.

[10] Hevesy G. Chem. Rev., 1925, 2(1): 1~41.

[11] 赵匡华. 化学通史. 北京: 高等教育出版社, 1990.

[12] Rutherford E. Nature, 1925, 116(2913): 316~317.

[13] 《化学思想史》编写组. 化学思想史. 长沙: 湖南教育出版

社, 1986.

[14] Moseley H G J. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1914, 27(160): 703~713.

[15] 熊炳昆, 温旺光. 铅铅冶金. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[16] 任定成, 周宝珠. 自然辩证法通讯, 1980(2): 53~57.

[17] 李少白. 科学技术史. 武昌: 华中工学院出版社, 1984.

[18] 袁翰青, 应礼文. 化学重要史实. 北京: 人民教育出版社, 1989.

[19] Coster D, Hevesy G. Nature, 1923, 111: 79.

[20] Coster D. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1923, 46(275): 956~963.

[21] (日) 桜井弘. 元素新发现 关于 111 种元素的新知识. 北京: 科学出版社, 2005.

[22] Hevesy G. Berichte Der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series), 1923, 56(7): 1503~1516.

[23] Urbain G, Dauvillier A. Nature, 1923, 111: 218.

[24] Coster D, Hevesy G. Nature, 1923, 111: 462~463.

[25] Kragh H. Centaurus, 1980, 23(4): 275~301.

[26] Coster D, Hevesy G. Nature, 1923, 111: 182.

[27] Hansen H, Werner S. Nature, 1923, 111: 461.

[28] 白欣, 翟立鹏, 冯晓颖. 化学通报, 2012, 75(1): 92~96.

[29] Aston F W. Nature, 1934, 133: 684.

[30] Burdette S C, Thornton B F. Nat. Chem., 2018, 10: 1074.

[31] Dempster A J. Phys. Rev., 1939, 55(8): 794~795.

[32] Gross J L, Thoennessen M. Atom. Data Nuclear Data, 2012, 98(5): 983~1002.