

锗元素及其同位素的发现：科学方法与科学思想的融合

张艳辉 袁振东*

(河南师范大学化学化工学院 新乡 453007)

摘要 1871年,门捷列夫依据元素周期律预见“类硅”(eka-silicon)的存在及其性质。1885年,德国分析化学家文克勒在对硫银锗矿进行分析时,意识到一种新元素的存在。至1886年2月6日,文克勒成功制取出金属单质,并将其命名为锗(Germanium)。在对锗元素的性质进行测定后,证实它正是门捷列夫所预见的“类硅”,从而证明了元素周期律的预见功能。20世纪20年代以后,锗同位素的发现使人们对锗元素有了新认识。总之,锗元素及其同位素的发现不仅是科学知识不断积累的结果,也是科学方法与科学思想相互融合的结果。

关键词 锗元素 锗同位素 科学思想 科学方法

The Discovery of Germanium and Its Isotopes: The Fusion of Scientific Method and Scientific Thought

Zhang Yanhui, Yuan Zhendong*

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

Abstract In 1871, Mendeleev predicted the existence and properties of germanium and named it 'eka-silicon'. In 1885, The German analytical chemist Winkler realized the existence of a new element when he analyzed the ore called 'Argyrodite'. By 1886, Winkler successfully produced the metal element and named it Germanium. After the properties of Germanium were determined, it was confirmed that it was exactly the 'eka-silicon' predicted by Mendeleev, thus proving the predictive function of the periodic law of the elements. After the 1920s, the discovery of Germanium isotopes is not only the result of the accumulation of scientific knowledge, but also the crystallization of the fusion of scientific methods and ideas.

Keywords Germanium element, Germanium isotopes, Scientific method, Scientific thought

锗(Ge)属于典型的稀有分散金属元素,在地壳中的含量约为0.0007%。锗在光纤系统、红外光学系统、化学催化剂、生物医学等领域都有广泛的应用,是一种重要的战略资源^[1]。锗元素在被发现之前已被科学家们预见。它的发现对元素周期律和周期表具有重要意义。那么,科学家们是如何预见这种元素的存在?锗元素的发现经历了哪些过程?哪些因素促进了锗元素的发现?迄今为止,关于锗元素的发现在国内外相关化学史著中均有不同程度的涉及,如《Discovery of the Elements(6nd edition)》(1956年)^[2]、《化学通史》(1990年)^[3]等;而且也出现个别的专文,如“元素性质与其应用之间的关系—以锗元素为

例”^[4]、“Die Chemie ist schwierig: Winkler and the discovery of germanium”^[5]。然而,上述研究中都没有涉及锗同位素的发现,也没有关注锗元素及其同位素的发现过程中的科学方法与科学思想的独特性。为此,本文拟从科学方法与科学思想的角度对锗元素的发现史进行深入的考证分析。

1 “类硅”的预见：锗元素假说的形成

1860年,为了解决原子、分子、原子量数值、化学物新命名法等问题,凯库勒(Friedrich August Kekule, 1829~1896)等德国化学家在德国卡尔斯鲁厄市举行了第一次国际化学会议。会议上解决

* 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

了许多重要的化学问题,为测定元素的原子量奠定了坚实的基础^[6]。19世纪60年代,由于原子量数值趋于统一,化学家们开始关注到元素性质与原子量之间有着某种函数关系,提出了不同的元素表,并且在元素表中留下空位来预见未知元素的存在。锗元素就是在这样的历史背景下被预见的。

最早基于元素规律预见锗元素的化学家是英国的纽兰兹(John Alexander Reina Newlands, 1837~1898)。1864年7月30日,纽兰兹在其论文《等价物之间的关系》(*Relations Between Equivalents*)中提出了一张元素表(见图1),并指出:“硅和锡作为三元素组(Triads)的两端,中间存在一个未知元素,其原子量应该为73”^{[7],[8]116,117}。虽然他承认有新的元素存在却没有将它放进1865年他所提出的元素“八音律”(The Law of Octaves)中^{[8]22}。

	Triad.		
	Lowest term.	Mean.	Highest term.
I. Li 7	+17 = Mg 24	Zn 65	Cd 112
II. B 11			Au 196
III. C 12	+16 = Si 28		Sn 118
IV. N 14	+17 = P 31	As 75	Sb 122 + 88 = Bi 210
V. O 16	+16 = S 32	Se 79.5	Te 129 + 70 = Os 199
VI. F 19	+16.5 = Cl 35.5	Br 80	I 127
VII. Li 7	+16 = Na 23	+16 = K 39	Rb 85 Cs 133 + 70 = Tl 203
VIII. Li 7	+17 = Mg 24	+16 = Ca 40	Sr 87.5 Ba 137 + 70 = Pb 207
IX. X.		Mo 96 V 137 W 184	Pt 197

图1 纽兰兹的1864年的元素表^{[8]116}

Fig. 1 Newlands' periodic table of the elements in 1864^{[8]116}

同年10月,英国化学家欧德林(William Odling, 1829~1921)的论文《关于元素的比例数》(*On The Proportional Numbers of The Elements*)发表,在其给出的元素表中(见图2)指出硅和锡之间应该存在未知元素^{[8]102,103}。

1864年,德国化学家迈耶尔(Julius Lothar Meyer, 1830~1895)的第一张探讨周期律的表(见图3)出现在其著作《近代化学理论》(*Die modernen Theorien der Chemie*)的第一版中。从表中可以发现,迈耶尔在硅和锡之间留下空白,预示一种未知元素的存在,通过表中给出的数值计算其原子量可能是73.1^[9]。

俄国化学家门捷列夫(Dmitry Ivanovich Mendeleev, 1834~1907)在1860年参加了具有重要历史意义的卡尔斯鲁厄会议,深受意大利化学家康尼查罗(Stanislao Cannizzaro, 1826~1910)关于原子量测定等问题的见解的影响。此后,门捷

				Ro 104	Pt 197
				Ru 104	Ir 197
				Pt 106.5	Os 199
..... H 1	"	"		Ag 108	Au 196.5
"	"	Zn 65		Cd 112	Hg 200
"	"	"		"	Tl 203
..... L 7	"	"		"	Pb 207
G 9	"	"		U 120	"
..... B 11	Al 27.5	"		Sn 118	"
C 12	Si 28	"		Sb 122	Bi 210
..... N 14	P 31	As 75		Te 129	"
O 16	S 32	Se 79.5		I 127	"
..... F 19	Cl 35.5	Br 80		Cs 133	"
..... Na 23	K 39	Rb 85		Ba 137	"
Mg 24	Ca 40	Sr 87.5		Ta 138	Th 231.5
		Zr 89.5		Ce 92	"
		"		Mo 96	"
		Cr 52.5		V 137	"
		Mn 55		W 184	"
		Fe 56			
		Co 59			
		Ni 59			
		Cu 63.5			

图2 欧德林的1864年的元素表^{[8]102}

Fig. 2 Odling's periodic table of the elements in 1864^{[8]102}

	4 werthig	3 werthig	2 werthig	1 werthig	1 werthig	2 werthig
Differenz =	—	—	—	—	Li = 7.03	(Be = 9.3?)
	—	—	—	—	16.02	(14.7)
	C = 12.0	N = 14.04	O = 16.00	Fl = 19.0	Na = 23.05	Mg = 24.0
Differenz =	16.5	16.96	16.07	16.46	16.08	16.0
	Si = 28.5	P = 31.0	S = 32.07	Cl = 35.46	K = 39.13	Ca = 40.0
Differenz =	$\frac{89.1}{2} = 44.55$	44.0	46.7	44.51	46.3	47.6
	—	As = 75.0	Se = 78.8	Br = 79.97	Rb = 85.4	Sr = 87.6
Differenz =	$\frac{89.1}{2} = 44.55$	45.6	49.5	46.8	47.6	49.5
	Sn = 117.6	Sb = 120.6	Te = 128.3	J = 126.8	Cs = 133.0	Ba = 137.1
Differenz =	89.4 = 2.447	87.4 = 2.437	—	—	(Tl = 2.85.5)	—
	Pb = 207.0	Bi = 208.0	—	—	(TI = 204.7)	—

图3 迈耶尔的1864年的元素表^{[9]283}

Fig. 3 Meyer's periodic table of the elements in 1864^{[9]283}

列夫经过多年的潜心研究,于1869年,提出了元素周期律假说并按照原子量的大小和元素的化学性质之间的关系成功作出第一张元素周期表(图4)^[10]。他根据原子量的增长有规律这一假设,在表中留下了四个空位,并给出了原子量,其中预见硅和锡之间存在元素的原子量为70^{[11]320}。

1871年,门捷列夫又进一步对其中三个元素的存在和性质作了大胆的预见,他假定这三个未知元素分别为类硼(eka-boron)、类铝(eka-aluminium)、类硅(eka-silicion),原子量分别为44,68,72^{[12]208}。他在预见锗元素存在的时候,就指出:“毫无疑问,在不足的金属中,最有趣的是属于和碳类似的IV族,即第五列,这将是一个金属,正在硅的下面,因此称它为‘类硅’,它的原子量大约是72,……比重大约是5.5,……它在一切情况下是可熔的金属,在强热下挥发并氧化,不易

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ВѢДЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180.		
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182.		
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186.		
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4		
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.		
	Ni = Co = 59	Pd = 108,4	O = 109.		
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.		
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,4	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	U = 116	Au = 197?	
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?	
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35,4	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,4	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,4	Th = 118?		

И. Менделѣевъ

图 4 门捷列夫的第一版元素周期表^[10]Fig. 4 Mendeleev's first periodic table^[10]

分解水蒸气,几乎不与酸作用。将不从酸中释放氢气而形成很不稳定的盐。……”^{[13]131}。

1875年,法国化学家布瓦博德郎(Paul Emile Lecoq de Boisbaudran, 1838 ~ 1912)发现了镓(Gallium, Ga),这就是门捷列夫预见的“类铝”。他用实验的方法证实了门捷列夫的预见,检验了周期律假说的科学性^{[14]114}。1879年,瑞典化学家尼尔森(Lars Fredrik Nilson, 1840 ~ 1899)发现了钪(Scandium, Sc),它就是门捷列夫预见的“类硼”。钪的发现再次证实了门捷列夫的预见,也证实了周期律假说的正确性^{[14]115}。

随着“类铝”、“类硼”相继被发现,门捷列夫对“类硅”的发现充满信心。1879年,他在给一位瑞典科学家的信中,对证实周期律的正确性的研究工作作总结时,曾指出:“若钪即‘类硼’,则已在清楚知道的这一系列密集的元素中,现在只有‘类硅’尚未发现。它的发现,将是特别有趣的”^[15]。

这一时期,科学方法和科学思想的发展共同促进锗元素假说的正式形成。科学思想为科学研究指明了方向,卡尔斯鲁厄会议之后,原子量的测定体系逐渐统一,对门捷列夫提出周期律假说具有重要影响。从科学方法的角度看,门捷列夫创建的元素周期表是基于实证的原子量数据创建的化学模型,具有解释功能和预见功能。据此,他不仅预见了“类硅”,而且预见了它的性质。

2 锗单质的制备:锗元素假说的证实

在五种稳定的碳族元素碳(C)、硅(Si)、锗(Ge)、锡(Sn)、铅(Pb)中,锗是最晚被发现的,其他4种元素均在古代时就被人们利用了,而锗却一直没有被规模的开采^[1]。除了锗元素天然丰度低这一因素外,还因为它在元素周期表中独特的位置和性质。它处在金属和非金属的交界线上,是典型的半金属,兼具金属性和非金属性,这使得锗元素在早期分析化学不发达的情况下难以被辨识出来。锗的共价半径和晶体结构特征与同族的硅和锡十分接近,这使得它的成矿情况非常复杂^[4]。

发现锗元素的人是德国分析化学家文克勒(Clemens Alexander Winkler, 1838 ~ 1904)。文克勒的父亲科德(Kurt Alexander Winkler, 1794 ~ 1862)是瑞典化学家贝采里乌斯(J. J. Berzelius, 1779 ~ 1848)的学生,一位有名的化学家和冶金学家,开办了一所颜料工厂,厂中建有设备相当完好的冶金实验室。文克勒年轻时就在技术专门学校和工业学校学习,而假期的时光总是消磨在父亲的实验室里。因此,他学会了一套熟练的分析技术。1857年,文克勒进入弗莱堡矿业学院学习,并于1873年开始担任母校的化工和分析化学教授^[16]。

1885年夏天,德国弗莱堡矿业学院的矿物学教授阿尔宾·维斯巴赫(Albin Weisbach, 1833 ~ 1901)在弗莱堡(Freiberg)附近的“Himmelsfurst”矿脉附近发现了一种新矿石。他把这种新矿石命名为“argyrodite”(现名硫银锗矿, $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$),其来源于希腊语,意思是“富含银”。德国化学家李希特(Hieronimus Theodor Richter, 1824 ~ 1898)(他与赖赫共同发现了元素钢)对这种新矿石进行了吹管定性分析(qualitative blowpipe analysis),发现其中含有硫、银和少量汞元素。随后维斯巴赫教授请同校的文克勒进行定量分析,文克勒经过分析研究之后,证明李希特的检验结果是正确的,但从多次定量的结果看:74.72%的成分是银(Ag),17.13%的成分是硫(S),0.66%的成分是氧化亚铁(FeO),0.22%的成分是(ZnO),0.31%的成分是汞(Hg),以上成分总计92.82%,还有大约7%的成分无法确认。19世纪,人们对已知元素及其化合物的性质已经有了相当多的了解,在

对各种矿物进行广泛系统的分析研究时,如果发现一种奇特性质的成分时,就可能预示着某种新元素的存在,分析化学方法在新元素的发现及制备过程中起着巨大作用。经过几个星期的艰苦探索,他得出结论,矿石中占有7%的物质是一种未知元素的硫化物,这可能是门捷列夫所预见的新元素之一^{[2]686,687,[3]}。

经过定性分析发现,这种元素可在多硫化物进一步转化为硫代酸盐,与硫化氢系统中的砷、锑、锡类似^[4]。文克勒接下来便试图采用化学方法将这种新元素的单质提纯出来,他将矿石与硫磺和碳酸钠共熔,顺利得到了硫代酸盐。由于伴随“Argyrodite”的矿物中含有砷和锑,溶液中还含有硫盐 Na_2AsS_3 和 Na_2SbS_3 ,因此分离锗盐的关键是将其与砷和锑的化合物分离。文克勒通过加水浸取后用少量盐酸缓慢酸化,让溶液静置过夜以形成沉淀物来实现这一点。接下来,按照常规继续加入稀盐酸,此时溶液本应该析出未知元素的硫化物沉淀,但却析出了硫单质的黄色沉淀,这让文克勒百思不得其解。按道理说,未知元素既没有随沉淀析出,也没有随硫单质析出,应该仍然留在溶液中。于是文克勒将溶液蒸干,结果只得到了盐酸与硫代酸钠中和后的氯化钠(这是因为锗的氯化物的挥发性极强)。经历多次失败之后,1886年2月6日实验终于取得了突破性进展。当文克勒偶然地将浓盐酸加入溶液中,突然有大量白色沉淀析出,这正是他长期寻找的未知元素的硫化物。之后,文克勒将硫化物进行煅烧以形成氧化物,并放在氢气流中加热,终于制得了灰色的金属粉末。文克勒将该元素命名为“Germanium”,符号为 Ge,以此纪念他的祖国—德意志(Germany)^{[2]687,688,[17]}。

从现代化学的角度分析,硫银锗矿与硫磺和碳酸钠共熔反应会生成可溶性的硫锗酸钠及不可溶的硫化银等,化学表达式为: $2\text{Ag}_8\text{GeS}_6(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 3\text{S}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Na}_2\text{GeS}_3(\text{s}) + 8\text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g})$ 。由于所用矿石中含有砷和锑元素,因此溶液中还含有硫盐 Na_2AsS_3 和 Na_2SbS_3 ,接下来文克勒通过用盐酸缓慢酸化形成砷和锑的沉淀物 As_2S_3 和 Sb_2S_3 ,而 GeS_3^{2-} 离子保存在溶液中,多余的硫以单质形式析出。因为文克勒开始忽略了新元素的硫化物可溶于稀酸和水,但不溶于浓酸的特性。当向得到的透明滤液中加入大量的盐酸时,新元素的硫化物会以沉淀

的形式析出,化学表达式为: $\text{GeS}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{GeS}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ 。然后将其硫化物在氧气中煅烧生成氧化物,最后用氢气还原生成的氧化物从而生成锗单质,化学表达式为: $\text{GeS}_2(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{GeO}_2(\text{s}) + 2\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{GeO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{Ge}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ^[5]。

在文克勒发现锗元素的一天,他向德国化学协会(Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft)报告了锗元素的发现,起初他认为锗与砷和锑类似,是门捷列夫所预测的位于锑和铋之间的“类锑”(eka-stibium)。与此同时,1886年2月25日,德国化学家维克多·冯·里希特(Vitor von Richter of Breslau,1841~1891)写信给文克勒说,他认为锗是“类硅”,是介于镓和砷之间的一种未被发现的元素,类锑的性质与锗大不相同。迈耶尔在德国化学学会报告上称,他也相信锗是人们渴望已久的“类硅”^{[2]688,[5]}。

1886年2月26日,门捷列夫写信给文克勒,认为由于未知元素的氯化物在水中的可溶性及其硫化物呈现白色的性质,锗可能是“类镉”(ekacadmium),原子量大约是155g/mol,在周期系统中位于镉和汞之间^[5]。后来在得到文克勒较详细的信之后,门捷列夫在1886年3月2日写给文克勒的信中认为锗就是“类硅”。同年4月17日,文克勒写给门捷列夫的信中表明:“现已无疑义,稍后,当呈上详细的记录,并寄上少量的锗”^[15]。迈耶、门捷列夫和文克勒在这一点上进行了大量的通信,直到他们意识到锗的真实身份。文克勒对锗元素及其化合物的性质仔细分析之后,其实验数据与门捷列夫的预言的“类硅”性质惊人的一致(见表1)。文克勒赞叹道:“再也没有比‘类硅’的发现能更好地证明元素周期律的正确性了”。其中门捷列夫对于“类硅”性质的预言只有一点错误,他认为“类硅”与钛相似,一定难以熔化和挥发,后来证明锗的性质并不和钛相似^{[11]324}。

至此,门捷列夫所预见的元素(镓、铟、锗)都被证实,门捷列夫的周期律假说和元素周期表也确立了不可动摇的地位。

这一时期,科学方法和科学思想的融合指引着元素发现的实践途径,并促进了化学理论的证实。文克勒采用定性、定量化学分析方法发现了锗元素并成功制取出锗单质,使得锗单质由理论假说走向了客观实在。另外,在锗元素“身份”确

表 1 门捷列夫预言的“类硅”和锗性质的比较^{[18][148]}Tab. 1 The comparison of eka-silicon predicted by Mendeleev and Germanium^{[18][148]}

	“类硅”	“锗”
原子量	72	72.32
比重	5.5	5.47
原子体积	13	13.22
比热	0.073	0.076
二氧化物比重	4.7	4.703
二氧化物的分子体积	22	22.16
四氯化物的沸点	100℃以下	86℃
四氯化物的比重	1.9	1.887
四氯化物的分子体积	113	113.35

认的过程中,科学家们多次进行书信来往,分享不同的见解,体现了信息交流的重要性,表明科学家之间的相互交流对于科学发展具有重要的意义。

3 锗同位素的发现: 锗元素的新认识

1897 年,英国物理学家汤姆逊(Joseph John Thomson, 1856~1940)从阴极射线中发现了自由电子,揭示了原子内部结构的复杂性,打破了原子不可分的传统观点^[19]。1913 年,英国化学家索迪(Frederick Soddy, 1877~1956)提出交换法则以及“同位素(isotopes)”的概念。至此,同位素假说证实形成,同位素化学开始发展。1919 年,英国化学家阿斯顿(Francis William Aston, 1877~1945)制成了聚焦性能较高的质谱仪,使得化学家们可以对许多元素的同位素及其丰度进行科学测量,进一步肯定了同位素存在的普遍性^[20]。

1923 年,阿斯顿在《锗的同位素》(*The Isotopes of Germanium*)一文中称,利用改进的加速阳极射线法对锗原子量测定时(阳极中含有一种氟化合物,由 HF 作用于纯氧化锗样品制得),发现效果有些微弱,但获得锗的三种同位素,它们的质量线分别为 70、72、74,虽然测量精度不如平时高,但似乎是整数,相对强度大致为 2:4:5,与当时采用的化学原子量值 72.5 相当吻合。其中,⁷⁰Ge 与 ⁷⁰Zn, ⁷⁴Ge 与 ⁷⁴Se 互为同量异位素^[21]。

1928 年,阿斯顿发表论文《锗的组成》(*The Constitution of Germanium*)中用四乙基锗代替氟化合物,得到三条清晰的线条以及五条较暗的线条,这是首次成功使用挥发性金属乙基化合物。然后用气态氟化物 GeF₄ 获得类似的结果,光谱显示锗共有 8 种同位素,按照光谱线强度依次

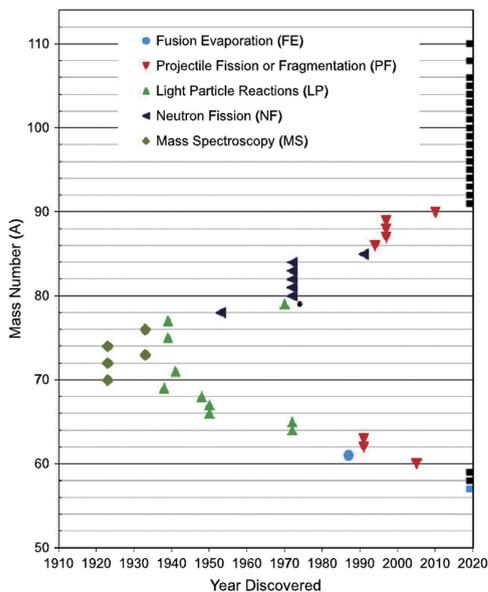
为 ⁷⁴Ge、⁷²Ge、⁷⁰Ge、⁷³Ge、⁷⁵Ge、⁷⁶Ge、⁷¹Ge、⁷⁷Ge,其中只有质量线为 72、73 是锗特有的,其他元素都与邻近锌、镓、砷和硒元素形成同量异位素^[22]。

1932 年,英国物理学家查德威克(James Chadwick, 1891~1974)使用粒子轰击铍原子核,产生了一系列中性粒子流,并把这种粒子称为“中子”^[23]。中子的发现揭示了同位素的微观本质,也使得元素的概念更加清晰。

1933 年,美国物理学家班布里奇(Kenneth T. Bainbridge, 1904~1996)在论文《原子量和原子核的结构》(*The masses of atoms and the structure of atomic nuclei*)报告了稳定同位素 ⁷³Ge、⁷⁶Ge 的鉴定^[24]。阿斯顿错误的认为 ⁷¹Ge、⁷⁵Ge、⁷⁷Ge 也是稳定同位素。班布里奇并指出:“71、75、77 的质量线可能主要是 ⁷⁴Ge、⁷⁰Ge、⁷⁶Ge 的氢化物”^[25]。

锗的同位素的发现,促进了同位素假说的证实,推翻了有多少种原子就有多少种元素的概念。至此,锗的五种天然同位素被发现即 ⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷³Ge、⁷⁴Ge、⁷⁶Ge,它们的核电荷数(质子数)都是 32,它们都是锗元素。21 世纪以来,科学家们已经发现了 31 种 A=60 到 A=90 锗的同位素。其中通过质谱法(Mass Spectroscopy)发现了锗的 5 种天然同位素 ⁷⁰Ge、⁷²Ge、⁷³Ge、⁷⁴Ge、⁷⁶Ge。通过聚变蒸发反应(Fusion Evaporation)、轻粒子反应(Light Particle Reactions)、弹丸碎裂(Projectile Fission)或弹丸裂变(Projectile Fission)和中子诱导裂变(Neutron Fission)产生了 26 种放射性同位素即 11 种富含质子的同位素以及 15 种富含中子的同位素。根据 HFB-14 模型预测,¹⁰⁵Ge 应该是最后一个奇-偶(odd-even)粒子稳定的富中子核,而偶-偶(odd-odd)粒子稳定的富中子核应该持续到 ¹¹⁰Ge。在质子滴线(proton dripline)上,⁵⁹Ge 和 ⁵⁸Ge 两种同位素应该是粒子稳定的,另外 ⁵⁷Ge 的半衰期可能超过 10⁻²¹s。大约还有 21 种同位素未被发现(图 5)。目前,几乎 60%的锗同位素已被发现和鉴定^[25]。

这一时期,科学思想和科学方法的融合催生了化学研究的崭新领域,提升了化学认知的水平。索迪、查德威克等人的学说使锗元素的概念从宏观领域迈进了微观层面,从定性分析走向了定量研究。同位素化学的兴起和发展,使得人们对锗元素的认识更加清晰。

图5 锗同位素发现年份函数图^[25]Fig.5 Germanium isotope discovery year function^[25]

图右侧的纯黑色方块是 HFB-14 模型预测的锗的同位素

4 结语

从以上分析可知,锗元素及其同位素的发现经历了三个时期:一是锗元素假说的形成。1864年,纽兰兹、欧德林以及迈耶尔基于元素规律陆续预见锗元素的存在;1871年,门捷列夫基于元素周期律创建的元素周期表大胆预见锗元素的存在及性质,并称其为“类硅”。二是锗元素假说的证实阶段。基于化学分析方法的发展,文克勒从硫银锗矿中发现了一种新元素,并成功制取出锗单质,并且证实了锗元素就是门捷列夫所预见的“类硅”。三是锗同位素的发现。随着同位素化学的兴起和发展,锗同位素被发现,人们对锗元素的认识更加深入。

从科学方法的角度看,作为化学模型的化学元素周期表具有预见与解释功能,为研究锗元素的性质提供了理论支持;化学分析方法促使锗元素从假说变为客观实在。从科学思想的角度看,

随着化学思想的发展,锗元素及其同位素的发现过程经历了宏观到微观、定性到定量的转变。总之,锗元素及其同位素的发现是科学方法与科学思想的相互融合的结果。

参 考 文 献

- [1] 宋俊祚,谭银龙,蒋玉仁,等. 化学教育, 2019, 40(14): 1~6.
- [2] Weeks M E. Discovery of the Elements(6nd edition). New York: Princeton University Press, 1956: 683~690.
- [3] 赵匡华. 化学通史. 北京: 高等教育出版社, 1990: 142~147.
- [4] 邓耿. 化学教学, 2022(01): 89~92.
- [5] Weinert C S. Bull. Hist. Chem., 2020, 45(1): 8~15.
- [6] 胡瑶村. 化学通报, 1980(08): 56~59.
- [7] Newlands J A R. Chem. News, 1864, 10: 59~60.
- [8] Giunta C J, Mainz V V, Girolami G S. 150 Years of the Periodic Table: A Commemorative Symposium. Springer Nature, 2021: 22~117.
- [9] Roche A J. Ambix, 2019, 66(4): 265~302.
- [10] 段盼盼. 中国科技奖励, 2019(03): 75~78.
- [11] 袁翰青, 应礼文. 化学重要史实. 北京: 人民教育出版社, 1989: 319~325.
- [12] 《化学思想史》编写组. 化学思想史. 长沙: 湖南教育出版社, 1986: 208.
- [13] 凌永乐. 化学元素的发现. 北京: 科学出版社, 1984: 131~132.
- [14] 徐炎章. 科学的假说. 北京: 科学出版社, 1998: 114~115.
- [15] P. E. 多布罗廷, 王铎安. 化学通报, 1957(10): 61~63.
- [16] 赵元芳, 刘景清. 化学教育, 1996(3): 43~45.
- [17] Winkler C. Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. 1886, 19: 210~211.
- [18] 赵匡华. 107种元素的发现. 北京出版社, 1983: 148.
- [19] 袁振东, 司雅红. 化学教育, 2016, 37(24): 77~81.
- [20] 袁振东. 化学教学, 2022(1): 84~88.
- [21] Aston F W. Nature, 1923, 111(2797): 771.
- [22] Aston F W. Nature, 1928, 122(3066): 167~167.
- [23] 戴宏毅, 王尚武. 物理, 1998(08): 53~56.
- [24] Bainbridge K T. J. Franklin Institute, 1933, 215(5): 518.
- [25] Gross J L, Thoennessen M. Atom. Data Nucl. Data, 2012, 98(5): 983~1002.