

铪非镧

原文作者：

肖恩·C. 伯德特 (Shawn C. Burdette)，美国马萨诸塞州伍斯特理工学院化学与生物化学系；布雷特·F. 桑顿 (Brett F. Thornton)，瑞典斯德哥尔摩大学地质科学系和柏林气候研究中心。



伯德特和桑顿一同回顾了铪元素在含有与其看似相同的元素的矿石中被发现，继而成为化学奇物，又成为核能生产必要材料的历程。

门捷列夫的元素周期表以能对未被发现的元素进行预测而著称，表上特为它们留有几个开放的位置。这些难以获得的元素最终要么在稀有矿石中被发现，要么在其他矿物微量的杂质里被发现。第72号元素也不例外。和20世纪发现的许多元素一样，它也有后来被证伪的发现声明^[1]。

于尔班认为第72号元素是一种稀土而不是一种过渡金属——这在当时是一个不寻常的位置^[2]，于是开始着手在获得第71号元素（现在被称为镱，由于尔班与他人共同发现）的氧化镱混合物中寻找。1911年，他发表了一种新元素的光谱学数据，并提出了“celtium”这个名字^[3]。1914年5月，在得知莫塞莱发明了可测定元素原子序数的新式X射线放射技术后，于尔班前往英国希望能证实他的发现。然而，他们的实验^[4]没有找到任何证据证明celtium是第72号元素。尽管如此，于尔班后来向卢瑟福坚称道，在这次短暂的访问里未能证实他的发现，是因为莫塞莱使用的方法存在缺陷。

考虑到新提出的原子结构概念，乔治·德海韦西（Georg von Hevesy）假定第72号元素是过渡元素，并与同事迪尔克·科斯特（Dirk Coster）发起了新一轮的搜索。对硅酸铪材料的X射线分析表明存在少量的未知物质，其谱线与莫塞莱对第72号元素的预测一致。使用酸性氟化钾和氟化氢处理后，随之进行分步结晶，在母液中富集溶解的该未知物质，随之而来的射线增强证明了这一点。科斯特和德海韦西发表了他们的研究结果，并建议将其命名为“铪”（hafnium），源自哥本哈根的拉丁名“Hafnia”，纪念其在那里被发现^[5]。虽然于尔班继续为他的celtium申辩多年，但铪和celtium产生了不同的X射线谱，后者最终被证实是纯化的镱^[1]——正如莫塞莱推测的那样。

无论是成功的还是失败的发现，都反映了铪独特的化学性质，这与它在元素周期表上的位置直接相关。第72号元素在镱的正下方，此前预计其会具有和镱类似的一些特性，例如价电子的数目和可达到的氧化态。然而，与许多元素类似物不同的是，铪是第一个*f*壳层被填满的元素，镧系收缩导致铪原子和镱原子的大小几乎相同。由于它们的尺寸相似，在许多矿物中，铪可以很容易地替换镱，尽管它很少超过金属总含量的5%。此外，由于它们的反应活性相似，用化学方法分离它们的效率非常低，实际上，这几乎是不可能的。尽管它们的化学

性质常常相同，但最近在使用锆或**铪**催化剂生产聚丙烯和聚乙烯共聚物的聚合效率方面发现了两者的差异^[6]。

锆和**铪**之间最明显的差别是在核化学中发现的——锆具有低中子吸收截面，而**铪**则很容易吸收中子。核燃料棒包覆锆合金以防止裂变产物逸出，而控制棒中的**铪**则通过调节中子通量来控制反应堆的能量输出。相反的中子吸收特性使得燃料棒中使用的锆材料必须完全去除**铪**。正因如此，全球生产的**铪**主要是作为锆提纯的副产物分离出来的。**铪**也被使用在高温陶瓷中，因为和它的邻居钽一样，**铪**能形成熔点超过3000 °C的耐高温硼化物、氮化物和碳化物（其中HfC的熔点甚至超过3800 °C）^[7]。

铪和镭除了在它们的发现故事中有联系外，还另有其他关联。自然界中约2.6%的镭元素为镭-176，其半衰期超过370亿年。镭-176经 β 衰变成**铪**-176，该过程是镭-**铪**地质年代计的基础。微量的**铪**在稳定的锆石中形成并被困存数十亿年，这为行星发展中的事件提供了年代测定的依据^[8]。

虽然**铪**似乎只是锆的奢侈、多余的替代品，但时间已经证明，即使是看起来一模一样的元素也各有所用。

[1] Marshall, J. L. & Marshall, V. R. in *The Hexagon* 36-41 (2011).

[2] Scerri, E. R. *Ann. Sci.* 51, 137-150 (1994).

[3] Urbain, G. C. R. *Acad. Sci* 152, 141-143 (1911).

[4] Heimann, P. *Ann. Sci.* 23, 249-260 (1967).

[5] Coster, D. & Hevesy, G. *Nature* 111, 79 (1923).

[6] Fahrenholtz, W. G., Hilmas, G. E., Talmy, I. G. & Zaykoski, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 90, 1347-1364 (2007).

[7] Frazier, K. A. et al. *Organometallics* 30, 3318-3329 (2011).

[8] Scherer, E., Münker, C. & Mezger, K. *Science* 293, 683-687 (2001).