铼的辨识

原文作者：

埃里克·赛瑞（Eric Scerri），加州大学洛杉矶分校化学教授、*The Periodic Table, Its Story and Its Significance*一书作者。

铼和锝不仅在元素周期表上属于同族，在被发现（或其实没发现）的历史上也有相似之处。

铼位于元素周期表第VIIB族，锰往下两格的地方。早在1869年，门捷列夫就预言了这种元素的存在。事实上，在他首次发表元素周期表的时候，第VIIB族是非常特别的一组：因为当时这一列中仅有锰一种已知元素，下方却还有两个元素空位要补充。最终填上第一个空位的是第43号元素锝[1]，而填上第二个的则是第75号元素铼。

在这两种有待发现的第VIIB族元素中，铼元素于1925年被首先发现，随后被学界接受。通过艰辛漫长地提取，德国人瓦尔特·诺达克（Walter Noddack）、伊达·塔克（Ida Tacke，后来嫁给了瓦尔特·诺达克）和伯格从大约660 kg辉钼矿中仅获得了区区1 g的铼[2]。今天的铼则是制取自钼和铜纯化过程中的副产物，分离效率已经大为提高。

德国化学家将他们发现的这种元素命名为“铼”（Rhenium），这个名字来自于莱茵河的拉丁语名字“Rhenus”，这条大河流过他们的工作地点附近。他们同时还宣布分离出了第VIIB族另一个尚未被发现的成员，第43号元素——最终被称为“锝”，但他们的宣告引发了多个研究团队之间的激烈争论。到了21世纪初期，比利时和美国的研究团队重新分析了诺达克夫妇的X光证据，认为他们当时确实分离出了第43号元素[3]。但这些进一步的宣称也被不少放射化学家和物理学家强烈质疑，所以这一问题现在被束之高阁——至少暂时如此[4]。

说到伊达·塔克，正是她在1934年提出原子核可能分裂成多个碎片，即发生核裂变。但当时她的推测基本被无视了，且一直持续到1939年哈恩、施特拉斯曼和迈特纳在实验中真的发现了核裂变现象。无人支持伊达·塔克提出的假说，主要原因似乎要归结于她在1925年宣称发现第43号元素所产生的争议大大损伤了她的声誉。

另一个造化弄人的奇特例子则是，日本化学家小川正孝（Masataka Ogawa）早在1908年就表示他分离出了第43号元素，并将之命名为“Nipponium”（Nippon，日本）。他的宣称在当时也被否定，但2004年的研究发现，事实上他分离出的并不是第43号元素，而是铼——这远早于诺达克夫妇和伯格的发现[5]。

长久以来，人类一直没有在自然界中发现仅以铼为唯一阳离子（并与非金属元素化合）的矿物。然而到了1994年，一个俄罗斯研究团队在俄罗斯东海岸外的离岛火山口发现了硫化铼矿物[6]。因为其外观，这种矿物在科考现场被认作辉钼矿（第一次提取铼时使用的矿

物），但在回到实验室后，科学家发现这种矿物中并不含有钼，而是由约75%的铼和25%的硫构成。

铼的化学性质复杂多变。所有已知元素中，铼的价态种类是最多的，从-1，0，+1，+2一路到+7，其最常见的化合态是+7。铼还带来了第一种金属-金属四键的发现：1964年，阿尔伯特·科顿（Albert Cotton）和他的美国同事在$[Re_2Cl_8]^{2-}$中发现了铼-铼四键[7]。

相当比例的铼被用于制造喷气引擎所使用的超级合金零件。同时就像其他过渡金属一样，铼也被用于催化多种反应。例如，在制取无铅高辛烷值汽油的重要反应中，最受欢迎的催化剂正是由铼和铂组成的。由于铼催化剂对氮、磷和硫的侵蚀有着极高的抗性，使其对各种化工过程中的加氢反应非常有用。

最近，二硼化铼这种构成相对简单的化合物吸引了不少注意：该化合物是所有已知物质中最硬物质之一，但和其他超硬材料（例如钻石）不同，制造二硼化铼并不需要高压[8]。

虽然铼是所有稳定元素中最后一个被发现的，但是它的性质和应用仍然是相当重要的。

---

[1] Scerri, E. Nature Chem. 1, 332 (2009).

[2] Noddack, W., Tacke, I. & Berg, O. Naturwissenschaften 13, 567-574 (1925).

[3] van Assche, P. H. M. Nucl. Phys. A 480, 205-214 (1988).

[4] Kuroda, P. K. Nucl. Phys. A 503, 178-182 (1989).

[5] Yoshihara, H. K. Spectrochimica Acta B 59, 1305-1310 (2004).

[6] Korzhinsky, M. A., Tkachenko, S. I., Shmulovich, K. I., Taran, Y. A. & Steinberg, G. S. Nature 369, 51-52 (1994).

[7] Cotton, F. A. & Walton, R. A. Multiple Bonds Between Metal Atoms (Oxford Univ. Press, 1993).

[8] Qin, J. et al. Adv. Mater. 20, 4780-4783 (2008).

重磅胜出的锇

原文作者：

格雷戈里·吉罗拉米（Gregory Girolami），美国伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校化学教授。