

Z = 72, hafnio, Hf

El elemento químico gemelo y esquivo acompañante del circonio

CE: [Xe] 4f¹⁴5d²6s²; PAE: 178,49; PF: 2231 °C; PE: 4603 °C; densidad: 13,1 g/cm³; χ (Pauling): 1,3; EO: -2, 0, +1, +2, +3, +4; isótopos más estables: ¹⁸⁰Hf, ¹⁷⁹Hf, ¹⁷⁸Hf, ¹⁷⁷Hf, ¹⁷⁶Hf; año de descubrimiento: 1923 (Dirk Coster y George Hevesy, Copenhague, Dinamarca).

El hafnio fue el penúltimo de los elementos estables en ser descubierto (el último fue el renio, 1925) y el primero de todos identificado mediante análisis de rayos X aplicando la ley de Moseley. Mendeléiev había predicho en 1869 la existencia de un análogo del titanio y el circonio con peso atómico cerca de 180. Sin embargo, en las décadas que siguieron solo se hicieron propuestas erradas, como su controvertida asignación en 1911 a un elemento de las tierras raras, al que Georges Urbain llamó *celtium* y cuya naturaleza y aislamiento fueron finalmente rebatidos. En 1923, Coster y Hevesy publicarían el descubrimiento del elemento con Z = 72 en Copenhague (*Hafnia* en latín), al que propusieron el nombre de *hafniun* y al que caracterizaron, como anticipaba el modelo de Bohr, con un metal del grupo 4.^[1] En el hallazgo resultó decisiva la sugerencia de Fritz Paneth de buscarlo entre los minerales del circonio.^[2]

No hay dos elementos más parecidos químicamente y difíciles de separar y distinguir que el hafnio y el circonio. Con radios casi idénticos por la contracción lantánida, el hafnio se presenta en la naturaleza oculto entre el circonio (*e.g.*, Hf:Zr ≤ 5 % en circón, ZrSiO₄, o baddeleyita, ZrO₂). Aunque en 2018 fue noticia la detección de depósitos submarinos en Canarias ricos en hafnio, sus principales menas se explotan en Australia, Sudáfrica y China. Su presencia en la corteza terrestre se estima en unos 3 ppm, pero se prevé una demanda creciente y un grave riesgo de escasez en los próximos 100 años.^[3] Inicialmente, Jantzen y Hevesy lo separaron del circonio en recristalizaciones repetidas de complejos fluoruro (hoy se usan extracciones, métodos electroquímicos, intercambio iónico, etc.). En 1925, van Arkel y de Boer aislaron el metal puro usando su método de descomposición de yoduros en filamento caliente. Actualmente, casi todo el hafnio se obtiene por el método Kroll reduciendo el HfCl₄ procedente del refinado del circonio. La producción del metal es limitada (*ca.* 70 t en 2016) y se realiza casi en exclusiva en EE. UU. y Francia, los mayores constructores de centrales nucleares.

El hafnio es un metal dúctil de lustre plateado (Figura 1), que tiene una densidad que dobla a la del circonio por su peso atómico, también doble, y su mismo radio. Se pasiva con una fina película de óxido resistente al ataque de álcalis y ácidos, excepto HF. No obstante, de acuerdo con su carácter reductor, en polvo es pirofórico y reacciona en caliente con la mayoría de los no metales. Su química es casi idéntica a la del circonio, pero menos conocida, dando compuestos isoestructurales que se diferencian escasamente en unas pocas propiedades (*e.g.*, solubilidad y volatilidad). El estado de oxidación +4 es el dominante en sus combinaciones y el único estable en agua. Los estados de oxidación +3 a +1 se dan en compuestos simples como haluros y derivados, y los más bajos se alcanzan en sus complejos organometálicos. Entre estos últimos destacan la especie de 18 e⁻ [Hf(CO)₆]²⁻ con Hf(-2),^[5] o el complejo [Hf(η⁵-Cp)₂(η¹-Cp)₂] (Cp = ciclopentadienilo), el primero reconocido con una estructura diferente a la del análogo del

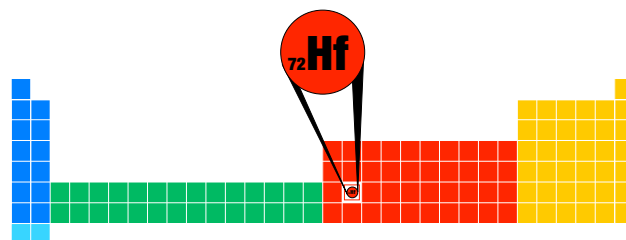


Figura 1. Hafnio electrolítico (muestra de unos 3 cm de largo)^[4]

circonio [Zr(η⁵-Cp)₃(η¹-Cp)]. Por su tamaño, el metal puede mostrar números de coordinación desde 4, por ejemplo con ligandos amiduro voluminosos, mayores de 6 con ligandos duros (O y N-dadores o F⁻), o hasta 12 como formalmente se asigna en los complejos con ligandos tetrahidruoborato [M{(μ-H)₃BH₄}] (M = Zr, Hf).

Junto a la densidad, la otra gran diferencia del hafnio con el circonio es su mayor capacidad (600 veces) para capturar neutrones. Por su resistencia térmica, mecánica y química, los dos tienen aplicaciones nucleares, pero muy dispares. Con hafnio se hacen barras de control para el reactor, mientras que en recubrimientos del material fisil se usa circonio purificado, libre de hafnio, para que sea transparente a los neutrones. El hafnio con carbono y nitrógeno, u otros metales, forma cerámicas refractarias, o superaleaciones, muy duras, resistentes al desgaste, que soportan condiciones extremas y que son útiles en la industria aeroespacial, en herramientas de corte de alta velocidad o en boquillas de sopletes de plasma. Algunos de estos materiales registran puntos de fusión récord (*e.g.*, HfC, 3.890 °C; HfN, 3310 °C; Ta₄HfC₅, 4215 °C). Otras aplicaciones específicas son el uso de HfO₂ en la mejora del rendimiento a alta temperatura y miniaturización de microprocesadores, catálisis con complejos hafnoceno, o análisis isotópicos de ¹⁷⁶Hf para datos geológicos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] D. Coster, G. Hevesy, On the missing element of atomic number 72, *Nature*, **1923**, *111*, 79–79.
- [2] E. R. Scerri, Prediction of the nature of hafnium from chemistry, Bohr's theory and quantum theory, *Ann. Sci.*, **1994**, *51*, 137–150.
- [3] Element scarcity, EuChemS Periodic Table, bit.ly/2Dpwa55, visitada el 06/02/2019.
- [4] Fotografia de Chemical Elements: A Virtual Museum, bit.ly/2TFKavf, visitada el 06/02/2019.
- [5] J. E. Ellis, K. M. Chi, Synthesis, isolation, and characterization of [K(cryptand 2.2.2)]₂[Hf(CO)₆], *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 6022–6025.

JUAN CARLOS FLORES
Departamento de Química Orgánica y Química Inorgánica
Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares
Instituto de Investigación Química Andrés Manuel del Río
juanc.flores@uah.es