

重访氪的世界

原文作者：

马蒂克·洛津斯克（Matic Lozinšek）和盖里·J. 施罗比尔根（Gary J. Schrobilgen），加拿大麦克马斯特大学化学系。



洛津斯克和施罗比尔根在文中主要探讨了与超人母星同名的氪的超氧化物，以及它们可以诱使其他元素进入最高氧化态的能力。

第36号元素的名字源自希腊语“kryptos”，意为“隐藏”。与第18族（惰性气体）的其他元素一样，它无色无味，在地球大气中含量稀少（干燥空气中含量为1.14 ppm）。在1894年与瑞利勋爵共同发现氩气之后，拉姆齐提出元素周期表上应新增一族。到了1898年，拉姆齐和莫里斯·特拉弗斯（Morris Travers）再接再厉，在液态空气几乎所有成分都蒸发后的残余中发现了氪，两周之后又发现了氖和氙。

氪气的商业化生产是通过分馏法从液态空气中制得的。它剩下的另一个来源是核反应堆里的铀裂变，这会产生氪-85（裂变产率约0.3%）——一种放射性同位素，半衰期为10.8年，它会进一步衰变为非放射性的铷-85。氪-85已被用于侦察秘密的军事核活动。

曾经有一段时间（1960—1983年），长度米被定义为氪-86放射出的橘红色谱线波长（605 nm）的1 650 763.73倍。第36号元素被用于高性能白炽灯泡内，以延缓钨丝的挥发，提高灯泡效率，并增加灯泡亮度和寿命，不过白炽灯正被LED技术所取代。氟化氪激光是一种激发准分子或称为激发络合物的激光器，被广泛用于光刻技术中，使得半导体元件的进一步微缩化得以实现，大大增加了它们在硅芯片上的密度。除了氩气外，氪也会作为双层或三层玻璃窗的高效隔热材料，出现在居家环境中。粒子物理研究中使用的液氪电磁热量计装有约30 t的氪，是这种稀有气体已知的最大集结。

氪是最轻的能形成可分离至宏观量化合物的惰性气体。1962年（发现这些惰性气体之后的第65年）[\[1\]](#)、[\[2\]](#)，第一种氙化合物被合成；紧随其后，1963年，第一种氪化合物—— KrF_2 被合成并分离得到。不过很不幸的是，当时它被错误地报道成 KrF_4 。二氟化氪是目前为止唯一能分离出来的氪的二元化合物。氙能形成 $+\frac{1}{2}$ ，+2，+4，+6和+8的氧化态，而氪只具有+2价的氧化态，其所有已知的化合物都是从 KrF_2 衍生出来的[\[3\]](#)。

因其热力学不稳定性， KrF_2 是比单质氟 F_2 更好的 $\text{F}^\cdot$ 自由基的来源，也是更强的氧化剂。大规模合成 KrF_2 （以克计）是非常具有挑战性的，只有一些基于生成 $\text{F}^\cdot$ 自由基的低温合成方法[\[3\]](#)可供使用，诸如热线、辉光放电和紫外光解。 KrF_2 作为氟离子供体的能力经常被用来制备其衍生产物，它们可以与 SbF_5 （五氟化锑）或 AsF_5 （五氟化砷）这样的强路易斯酸发生反应，生成 KrF^+ 和 Kr_2F_3^+ 阳离子的盐类[\[4\]](#)。而与弱氟化物受

体， KrF_2 可生成由氟连接的加合物，在该结构中， KrF_2 配体通过氟与金属或非金属中心配位，比如 MOF_4 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)和 BrOF_2^+ 。 KrF^+ 阳离子的路易斯酸度已被用于合成 $[\text{HCNKrF}]^+[\text{AsF}_6]^-$ 分子，该分子是首例含氟-氮键的例子[5]。然而，氟在选择其成键对象时是相当挑剔的，只有在合适的条件下才会与电负性最强的原子（氟、氧和氮）结合。氟-氧键迄今只在 $\text{Kr}(\text{OTeF}_5)_2$ 这一例分子中被发现。

KrF_2 和 KrF^+ 所具有的超强氧化能力已被用来合成其他一般条件下难以获得的银（III）、镍（IV）、金（V）的高价化合物，以及其他诸如 $\text{Tc}^{\text{VII}}\text{OF}_5$ （含+7价锝）、 $\text{Os}^{\text{VIII}}\text{O}_2\text{F}_4$ （含+8价锇）、 $\text{Cl}^{\text{VII}}\text{F}_6^+$ （含+7价氯）和 $\text{Br}^{\text{VII}}\text{F}_6$

$^+$ （含+7价溴）这样异乎寻常的化学物种。这些应用充分展示了作为本源的氟化合物 KrF_2 并非仅仅是科学志里的化学奇想，它也是化学家工具箱中的一员干将。

1938年，在氟元素大名的启发下，超人的母星被命名为氟星，这个星球上的一种强大的物质被称为氟石。“超级氧化物” KrF_2 、 KrF^+ 和 Kr_2F_3^+ 可以夺取其他强氧化物的电子，而氟石可以夺取超人的能量，它们之间的类比当然纯粹是个巧合吧。

-
- [1] Grosse, A. V., Kirshenbaum, A. D., Streng, A. G. & Streng, L. V. *Science* 139, 1047-1048 (1963).
 - [2] Schreiner, F., Malm, J. G. & Hindman J. C. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 25-28 (1965).
 - [3] Lehmann, J. F., Mercier, H. P. A. & Schrobilgen, G. J. *Coord. Chem. Rev.* 233-234, 1-39 (2002).
 - [4] Lehmann, J. F., Dixon, D. A. & Schrobilgen, G. J. *Inorg. Chem.* 40, 3002-3017 (2001).
 - [5] Schrobilgen, G. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 863-865 (1988).