

Argon – Löytöhistoriasta nykytutkimukseen

Helsingin yliopisto
Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta
Kemian laitos
Kemian opettajankoulutusyksikkö
Kandidaatin tutkielma

Jenni Västinsalo
30.9.2009

Ohjaaja
Maija Aksela
Markku Räsänen

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	1
2. ARGON	4
2.1. Löytöhistoria	4
2.2 Ominaisuudet	9
2.3 Valmistus	10
2.4 Argonin ominaisuudet hyötykäytössä	12
3 ARGONIN KEMIA	16
3.1. Ensimmäinen jalokaasuyhdiste	16
3.2. Argon vuorovaikutuksessa muiden yhdisteiden kanssa	17
3.3 Ensimmäinen argonyhdiste	19
3.4. Kohti rikkaampaa argonin kemiaa	20
4. YHTEENVETO	22
LÄHTEET	24

1. Johdanto

1800- luvun lähestyessä loppuaan, tutkijat pitivät ilman koostumusta täysin selvitettyinä. Jalokaasujen löytyminen 1900-luvun vaihteessa herätti tieteellisessä yhteisössä runsaasti ihmetystä, jopa epäuskoa. (Ramsay, 1905)

Argonin sattumanvarainen löytyminen v. 1894 typen tiheyden tutkimuksen yhteydessä oli alkusysäys luonteeltaan ennennäkemättömien alkuaineiden ryhmän löytymiselle. Seuraavana jalokaasuna löytyi helium, joka havainnoitiin ensin avaruudesta. Helium löytyi jo v. 1868 Intian täydellisen auringonpimennyksen aikana auringon spektristä. Tutkimukset osoittivat, ettei auringon valosta saatu spektri vastannut minkään jo tunnetun kaasun spektriä. Uusi alkuaine nimettiin auringon (*helios*) mukaan heliumiksi. Hieman argonin löytymisen jälkeen sama alkuaine löydettiin mineraalien tutkimuksen yhteydessä myös maan päältä. (Ramsay, 1905)

Argonilla ja heliumilla oli monia samankaltaisuuksia. Molemmat kaasut olivat värittömiä, hajuttomia ja mauttomia. Vielä tärkeämpänä, ne olivat molemmat täysin inerttejä yksiatomisia kaasuja. Heliumin suhteelliseksi atomimassaksi oli määritetty 4 ja argonin 40. Jaksollisen järjestelmän atomimassojen säännöllisyyksiä tarkasteltaessa heräsi ajatus, että heliumin ja argonin välissä olisi oltava vielä yksi samankaltainen alkuaine atomipainolla 20. (Engels & Nowak, 1993)

Tutkittaessa nesteytettyä ilmaa, löytyi kolmas jalokaasu v. 1898. Tämä tosin ei ollut ennustettu argonia kevyempi homologi vaan sitä raskaampi alkuaine, joka nimettiin kryptoniksi. Saman vuoden aikana löytyi vielä kaksi muuta jalokaasua: ksenon ja alun perin löytyväksi ennustettu argonia kevyempi neon. (Engels & Nowak, 1993)

Jalokaasujen löytyminen pakotti tarkastelemaan jaksollista järjestelmää uudella tavalla. Inertit yksiatomiset kaasut eivät tuntuneet sopivan järjestelmään mitenkään. Lopulta tultiin tulokseen, että tulokkaat muodostavat aivan uuden ryhmän jaksolliseen järjestelmään. Ensin jalokaasut sijoitettiin ryhmään 0. (Hudson, 1992) Myöhemmin ne siirrettiin halogeenien jälkeen pääryhmäksi 8.

Jalokaasuilla oli merkittävä rooli sidosten elektroniteorioiden kehittymisessä. Teoriat esittivät sidoksen syntymisen pyrkivän lähimmän jalokaasun valenssielektronikonfiguraatioon. Pidettiin yleisesti totena, että jalokaasut eivät muodostaneet yhdisteitä. Jälleen jouduttiin kuitenkin uskomukset muokkaamaan uusiksi, kun v. 1962 valmistettiin ensimmäinen jalokaasuyhdiste. Kemiallinen sidos saatiin muodostettua ksenonin ja erittäin voimakkaan hapettamiskyvyn omaavan PtF_6^- välille. (Bartlett, 2003)

$\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$:n valmistaminen aloitti uuden kemian tutkimuksen alueen. Jo muutama kuukausi ensimmäisen jalokaasuyhdisteen valmistamisesta ilmoitettiin jälleen uusien ksenonyhdisteiden olemassaolosta. (Engels & Nowak, 1993) Seuraavana jalokaasuna saatiin krypton muodostamaan yhdiste. (Bartlett, 2003) Ajanlasku pyörähti 2000 -luvulle asti, kunnes onnistuttiin valmistamaan kolmannen jalokaasun yhdiste.

Suomessa on tehty merkittäviä saavutuksia jalokaasuyhdisteiden tutkimuksessa. Jalokaasututkimus laskennallista kemiaa hyödyntäen on Helsingin yliopiston kemian laitoksen yksi päätutkimuskohteista. (Räsänen & Keinonen, 2006) 1990-luvulla jalokaasujen historiassa alkoi uusi aikakausi, kun professori Markku Räsänen tutkimusryhmineen aloitti Helsingin yliopistossa tutkimukset jalokaasuhydriiden muodostumisesta matriisi-isolaatiotekniikalla. (Pettersson & al, 1995) Matriisi-isolaatiotekniikka johti merkittävään läpimurtoon jalokaasujen kemiassa, kun menetelmällä onnistuttiin valmistamaan ensimmäinen ja toistaiseksi ainoa neutraali argonyhdiste, hydridoargonfluoridi HArF . (Khriachtchev & al, 2000; Khriachtchev & al, 2009)

Jalokaasut ovat koko lyhyen historiansa aikana murtaneet uskomuksia toisensa jälkeen. Siinä missä ilman ei enää pitänyt sisältää mitään uutta eikä jalokaasujen muodostaa yhdisteitä, on tieteen rajat pakotettu laajentumaan kerta kerran jälkeen. Tässä työssä tarkastelu rajataan jalokaasujen löytymiselle alkusysäyksen antaneeseen argoniin.

Tarkoituksena on tuoda esille argonin kautta jalokaasujen tutkimus- ja valmistusmenetelmien kehittyminen argonin löytöhistoriasta aina tämän päivän jalokaasuyhdistetutkimukseen.

Argonin tarkastelu jakaantuu kolmeen osaan, jossa ensimmäisessä tuodaan esille argonin löytämiseen vaikuttaneet seikat sekä menetelmiä, joilla 1900- luvun vaihteessa argonia tutkittiin ja valmistettiin. Toisessa osiossa tarkastellaan argonin ominaisuuksia normaaliolosuhteissa, sen valmistusmenetelmien kehittymistä sekä käyttökohteita. Kolmannessa osassa tuodaan esille argonin kemiaa sekä ensimmäisen argon yhdisteen valmistusprosessi ja luodaan katsaus tulevaisuuteen tutkimuksen pyrkiessä kohti rikkaampaa argonin kemiaa.

2. Argon

2.1. Löytöhistoria

Brittiläinen tutkija Henry Cavendish (1731- 1810) oli löytää argonin jo vuosina 1784-1785, kun hän suoritti kokeita ilmalla. Cavendish tutki ilman käyttäytymistä sen läpi johdettaessa kipinöitä. (Engels & Nowak, 1993) Cavendishin kokeessa tuli ilmi, että ilma sisältää yhden osan deflogistoitunutta ilmaa (happea) ja neljä osaa flogistoitunutta ilmaa (typpeä). Kun ilmaan johdettiin kipinöitä, typpi reagoi hapen kanssa ja yhdiste pelkistyi typpihapoksi. Typpi ja happi muodostivat dityppitetraoksidia, joka alkalisessa liuoksessa muodostaa nitriitti ja nitraatti-ioneja. (Holmes & Levere, 2000)

Typpi pystyttiin poistamaan ilmasta kipinöittäväällä sitä ylimääräisen hapen kanssa ja antamalla reagoida alkaliseen liuokseen, kunnes molemmat ilman pääkomponentit olisivat poistuneet ja vähenemistä ei enää tapahtuisi. Lisätyn hapen Cavendish poisti edelleen seoksella, jossa oli kaliumin polysulfideja ja -sulfaatteja. Tämänkin jälkeen hänelle jäi edelleen pieneä kaasukupla testiputkeen. Kupla oli vain 1/120 osa putkeen johdetusta alkuperäisestä kaasumäärästä. Cavendish ei tiennyt eristäneensä juuri uuden alkuaineen. (Holmes & Levere, 2000) Vasta vuosisata Cavendishin tutkimusten jälkeen tämä pieni jäännös nousi uudelleen esille.

Sir William Ramsay (1852- 1916) oli ensimmäinen kemisti, joka jäi pohtimaan Cavendishin 1/120 osaa. (Holmes & Levere, 2000) Hän oli kirjoittanut itselleen muistiin Cavendishin elämästä kertovan teoksen marginaaliin kehotuksen miettiä tarkemmin salaperäistä pieneä kaasujäännöstä. (Farber, 1953) Tämä marginaaliin kirjoitettu muistiinpano unohtui kuitenkin vuosiksi, kunnes Lordi Rayleighin tutkimukset ilman kaasujen tiheyksistä palauttivat sen taas Ramsayn mieleen.

Lordi Rayleigh (1842- 1919) aloitti ilman kaasujen tiheyksien tutkimukset v. 1882. Vuonna 1893 hän julkaisi tuloksensa, jossa normaalipaineessa ja -lämpötilassa yksi litra happea painoi 1,42952 g, litra typpeä 1,25718 g ja litra ilmaa 1,29327 g. Näillä tuloksilla hän määritteli ilmassa olevan happea 20,941 % ja typpeä 79,059 %. (Ramsay, 1905) Rayleigh oli

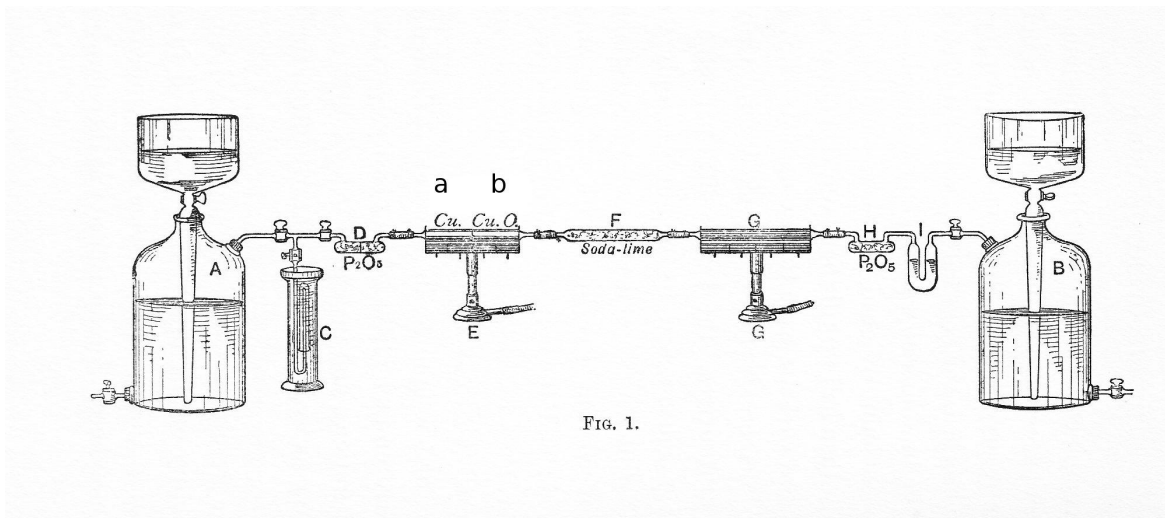
kuitenkin hyvin tarkka mittauksissaan, eikä näin ollen tyytynyt tuloksiin, joissa mitattu kaasu oli valmistettu vain yhdellä tavalla. Hän valmisti happikaasua kolmella menetelmällä: veden elektrolyysillä, kuumentamalla kloraatteja sekä kuumentamalla kaliumpermanganaattia. Eri tavoin valmistetuilla happikaasuilla saaduissa tiheystuloksissa ilmenevät eroavaisuudet olivat hyvin marginaalisia ja voitiin laskea koeolosuhteista johtuviin virheisiin. (Ramsay, 1905)

Vastaavasti Rayleigh halusi tutkia typen tiheyksiä eri valmistusmenetelmillä tuotetuista kaasuista. Yllättäen hän huomasi jatkuvasti toistuvan tiheyseron verrattaessa ilmasta eristettyä typpeä ja laboratorio-olosuhteissa valmistettua typpeä. Ammoniakista valmistettu typpi oli kevyempää kuin ilmasta eristetty typpi. Ero oli vain 1/200. Rayleigh julkaisi elokuussa 1892 tuloksensa Nature -lehdessä toivoen jonkun kollegan pystyvän selittämään tiheyseron. Vastauksia ei kuitenkaan tullut. Rayleigh itse epäili, että ilmasta eristetty typpi saattoi sisältää hiukan happea. Tämän oletuksen hän kuitenkin hylkäsi, sillä ilman komponenttien suhteiden mukaan 1/200 ero ei olisi ollut mahdollinen. Hän piti todennäköisenä myös, että ammoniakista tuotettu typpi saattoi vielä sisältää hiukan vetyä tai osa näin valmistetusta tyypestä olisi saattanut hajota yksiatomiseksi typeksi. Hän tutki tätä vaihtoehtoa lisäämällä typen sekaan vetyä ja johtamalla kaasuseoksen hehkuvan kuparioksidin yli, joka hapettaa vedyn vedeksi. Tuloksena oli sama tulos typen tiheydessä kuin ilman vedyn lisäyskoetta. Todennäköisimpänä Rayleigh piti kuitenkin mahdollisuutta, että typpi kuten happi, kipinän vaikutuksesta muodostaisi kolmeatomista allotrooppia. Hän oletti, että jokin näkymätön sähköinen purkaus olisi voinut aiheuttaa typen kolmiatomisen allotroopin syntymisen ilmassa ja näin kasvattaa ilman typen tiheyttä. Rayleigh ei kuitenkaan saanut aiheutetuksi tiheyden muutosta johtaessaan sähköpurkauksen laboratorio-oloissa valmistettuun tyypeen. (Ramsay, 1905) Ramsay pyysi Rayleighilta lupaa tutkia edelleen tiheyserojen syytä. Hän uskoi, että kyseessä saattaisi olla mahdollisesti uusi alkuaine. (Hudson, 1993)

Ramsay oli aiemmissa typen ja vedyn reaktion tutkimuksissa pannut merkille, että hehkuva lastuiksi vuoltu magnesium absorboi tehokkaasti typpeä. Ramsay käytti tätä havaintoa hyväksi tutkiessaan ilmakehän typpeä. Hän poisti ilmasta hapen ja antoi jäljelle jääneen typen reagoida hehkuvan magnesiumin kanssa. Kun magnesiumin ja typen reaktio eteni,

hän lisäsi edelleen typpeä tutkimuslaitteistoon. Kun tunnettu määrä typpeä oli reagoanut magnesiumin kanssa, hän keräsi talteen elohopeapumpulla jäännöskaasun ja punnitsi sen. Hän havaitsi työssä tiheyden muutoksen. Tiheys oli kasvanut. (Ramsay, 1905)

Ramsayn kokeen aikana tapahtunut typen tiheyden kasvu antoi viitettä uuden alkuaineen löytymisestä. Ramsay aloitti suuremman skaalan kokeet ilman tyrellä. Hän johti typpeä 10 päivän ajan edestakaisin kuvan 1 mukaisessa laitteistossa.



Kuva 1: Laitteisto, jolla Ramsay eristi argonin (Ramsay, 1905, 160)

Laitteiston päissä oli vedellä osittain täytetyt kaasusäiliöt A ja B. Putkessa G oli hehkuvaa magnesiumia, joka reagoi typen kanssa muodostaen magnesiumnitridiä. Putkissa a ja b oli kuparia ja kuparioksidia, jotta mahdolliset hiilyyhdisteet saataisiin hapetettua vedeksi ja hiilidioksidiksi. Mahdollisen hiilidioksidin poistamiseksi laitteistossa oli putkissa F ja I natriumhydroksidi-kalkki seosta. Putkissa D ja H oli fosforipentaoksidia vesijäämien poistamiseksi kaasusta. (Ramsay, 1905)

Kun alkuperäinen kaasumäärä oli vähentynyt 1/8 osaan, se punnittiin ja tiheydeksi määritettiin 16,1. Tässä vaiheessa edelleen uskottiin, että jäännöskaasu saattaisi olla kolmiatomista tyyppiä. Ramsay yritti uudella tuoreella magnesiumilla saada eristettyä ”kolmiatomisen tyyppiä”. Merkittävää reaktiota ei kuitenkaan tuntunut tapahtuvan. Hän selvitti, kuinka paljon typpi oli reagoinut magnesiumin kanssa lisäämällä magnesiumin ja tyyppiä reaktiotuotteeseen vettä, jotta typpi vapautuisi ammoniakkinä. Tuloksena oli, että magnesiumnitridiä oli muodostunut häviävän vähän. Kun käsitellyn jäännöskaasun tiheys määritettiin, se oli 19,086. Tutkimukset jäännöskaasulla jatkuivat edelleen. Seuraavaksi Ramsay lisäsi pieneen osaan jäännöskaasua hapetta ja johti seokseen kipinöitä natriumhydroksidin läsnäollessa. Kun hän poisti hapen ylimäärän, oli 15,4 % alkuperäisestä määrästä vähentynyt. Puhtaan jäännöskaasun tiheydeksi arvioitiin 20 kertaa niin paljon kuin vedyn tiheys. Ramsay tutki tuntemattoman kaasun spektrin Plückerin putkella (kuva 2).

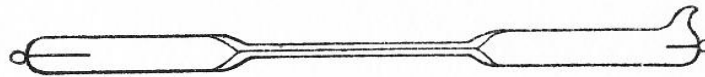


FIG. 2.

Kuva 2: Plückerin putki (Ramsay, 1905, 164)

Plückerin putkessa on platinajohtimet sinetöity molempiin päihin lasiputkea. Platinajohtimet kytketään Rühmkorffin kipinäinduktoriin. Rühmkorffin kipinäinduktori kehitettiin 1800-luvun alussa ja se muuntaa paristosta tai akusta saatavan virran korkeajännitteiseksi kipinöitä synnyttäväksi virraksi. Kun Plückerin putki täytetään tutkittavalla kaasulla ja kipinäinduktori kytketään toimintaan, alkaa putki hehkua. Prismalla katsottuna eri kaasut muodostavat kullekin ominaisen viivaspektrin. Ramsay sai esiin tyyppiä viivojen lisäksi myös punaisten ja vihreiden viivojen joukon, jotka eivät kuuluneet millekään tunnetulle kaasulle. (Ramsay, 1905)

Samaan aikaan Ramsayn tutkimusten kanssa lordi Rayleigh teki tahollaan omia tutkimuksia mahdollisesti uudeksi alkuaineeksi osoittautuvan kaasun kanssa. Yhdistettyään voimansa, Ramsay ja Rayleigh ilmoittivat juuri ennen British Association kokousta elokuussa 1894 löytäneensä ilmasta uuden alkuaineen. (Ramsay, 1905)

Uusi kaasu osoittautui yksiatomiseksi kaasuksi, jonka suhteellinen atomimassa oli Ramsayn lokakuussa 1895 suorittamien mittausten mukaan 39,88. Pian uuden alkuaineen löytymisen jälkeen kävi selväksi, ettei sitä ollut helppo saada reagoimaan. Se nimettiin argoniksi kreikan joutilasta tarkoittavan sanan mukaan. Ramsay yritti tuloksetta saada argonin muodostamaan yhdisteen hapen, hyvin elektronegatiivisen ja magnesiumin, yhden elektropositiivisimmista aineista kanssa. Reaktiota ei syntynyt vedyn ja kloorin kanssa. Merkkejä yhdisteen syntymisestä fosforin, rikin, telluriumin ja natriumin kanssa ei havaittu. Ensimmäinen reaktio, joka herätti tutkijoiden toiveet, oli tutkimukset reaktiosta hiilen kanssa. Kahden hiilisauvan välille synnyttiin sähköpurkaus argonkaasussa. Tuloksena oli kaasun tilavuuden kasvu. Kuitenkin jatkotutkimukset osoittivat, että kyseessä olikin hiilioksidien muodostuminen argonyhdisteen sijaan. Ranskalainen kemisti Marcellin Berthelot (1827- 1907) ilmoitti, että hän oli saanut argonin reagoimaan bentseeniin. Tämä todistettiin pian vääräksi. Ramsay tutki argonin reaktiivisuutta myös alhaisissa lämpötiloissa $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$. Loppujen lopuksi kaikki yritykset saada aikaan reaktio argonin kanssa epäonnistuivat. (Ramsay, 1905)

Helium löydettiin jo vuonna 1868 auringon spektristä. Pian argonin löytymisen jälkeen samanlaisen spektrin antava kaasu löytyi myös mineraaleista ja se osoitettiin maanpäälliseksi uudeksi alkuaineeksi. Helium oli argonin lailla yksiatominen inertti kaasu. Ramsay ennusti, että heliumin atomipainolla 4 ja argonin atomipainolla 40, väliin olisi asetettava vielä ainakin yksi samantyyppinen alkuaine atomipainolla 20. 30.5.1898 Ramsay löysi tutkijakollegansa Morris William Traversin kanssa kolmannen inertin yksiatomisen kaasun. Kaasu oli argonia raskaampi ja nimettiin kryptoniksi. Saman vuoden kesäkuussa löytyi Ramsayn olemassa olevaksi ennustama neon ja heinäkuun 12. kryptonin raskaampi ksenon. (Engels & Nowak, 1993) Vuonna 1900 Ramsay ja Travers esittivät, että uudet alkuaineet muodostaisivat kokonaan uuden ryhmän jaksolliseen järjestelmään. Ensin jalokaasut saivat paikan ryhmänä 0. Myöhemmin ne siirrettiin 8. pääryhmäksi. (Hudson, 1993)

2.2 Ominaisuudet

Argon on täysin hajuton, mauton ja väritön kaasu. Se ei ole myrkyllinen, mutta suurissa määrin saattaa aiheuttaa tukehtumisvaaran. Argon on yksiatominen ja moolimassaltaan 39,948 g/mol. Argon on ilman kolmanneksi yleisin kaasu. Sitä on ilmakehässä 1,288 massaprosenttia ja 0,94 tilavuusprosenttia. Argon on hyvän saatavuutensa vuoksi teollisuudessa paljon käytetty jalokaasu. Argonia löytyy pääasiassa ilmakehästä mutta myös merestä, mineraaleista, maankuoresta ja avaruudesta. Meressä argonin pitoisuus on häviävän pieni. Mineraaleissa argonia on 4×10^{-6} % ja maankuoressa $3,5 \times 10^{-4}$ %. (Cook, 1961)

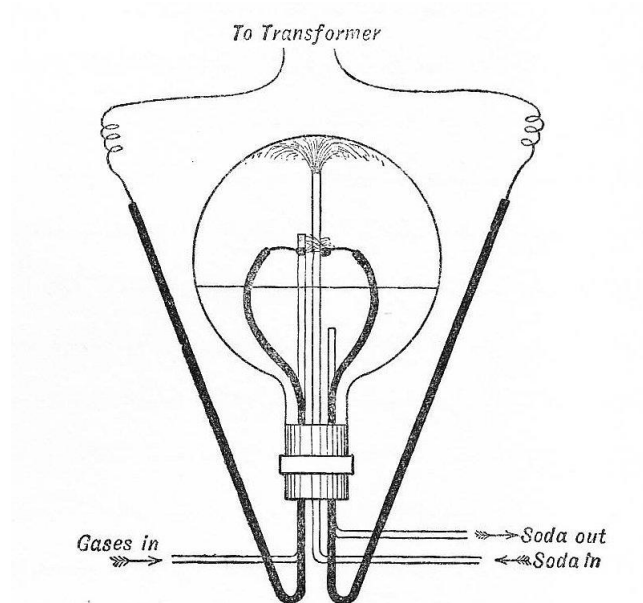
Argon kuuluu jaksollisen järjestelmän kahdeksanteen ryhmään jalokaasuihin. Jalokaasuille on ominaista poikkeuksellisen stabiili elektronikonfiguraatio. Kaikilla jalokaasuilla on täydet s- ja p-orbitaalit, heliumilla täysi s-orbitaali. Jalokaasujen energiataso on alhaisin mahdollinen, joten ne eivät spontaanisti muodosta yhdisteitä normaaliolosuhteissa. Argonin ionisaatioenergia on 15,75 eV. Vain neonilla ja heliumilla on suurempi ionisaatioenergia kuin argonilla. Argonin elektroniaffiniteettiä ei pystytä määrittämään. Argon esiintyy mahdollisissa yhdisteissään aina positiivisena ionina vaikka sekään suuren ionisaatioenergian vuoksi ei ole normaaliolosuhteissa todennäköistä.

Argonin lämmönjohtokyky on pieni 17,9 mW/mK 300K lämpötilassa. Tämän vuoksi argon soveltuu hyvin eristeeksi. Argon on niukasti veteen liukeneva 62 mg/l 20 °C. Argonia kuitenkin löytyy vedestä pieniä määriä. Tämä selittyy osaksi argon -vesi klatraattien muodostumisella. (Cook, 1961)

Argonilla on kolme stabiilia isotooppia ^{36}Ar (0,34 %), ^{38}Ar (0,06) ja ^{40}Ar (99,6 %) ja kaksi epästabiilia isotooppia ^{37}Ar ja ^{39}Ar .

2.3 Valmistus

1900- luvun alussa haasteeksi osoittautui argonin eristäminen riittävässä määrin tarkempia tutkimuksia varten. Jotta argonia saatiin valmistettua yksi litra, jouduttiin käsittelemään satakertainen määrä ilmaa. Vuonna 1896 lordi Rayleigh kehitti menetelmän, jolla argonia saatiin melko tehokkaasti valmistettua. Laitteistossa (kuva 3) kahden platinaelektrodin väliin tuotetaan nopeasti vaihtuva sähköpurkaus. (Ramsay, 1905)



Kuva 3: Rayleigh:n laitteisto argonin valmistukseen
(Ramsay, 1905, 172)

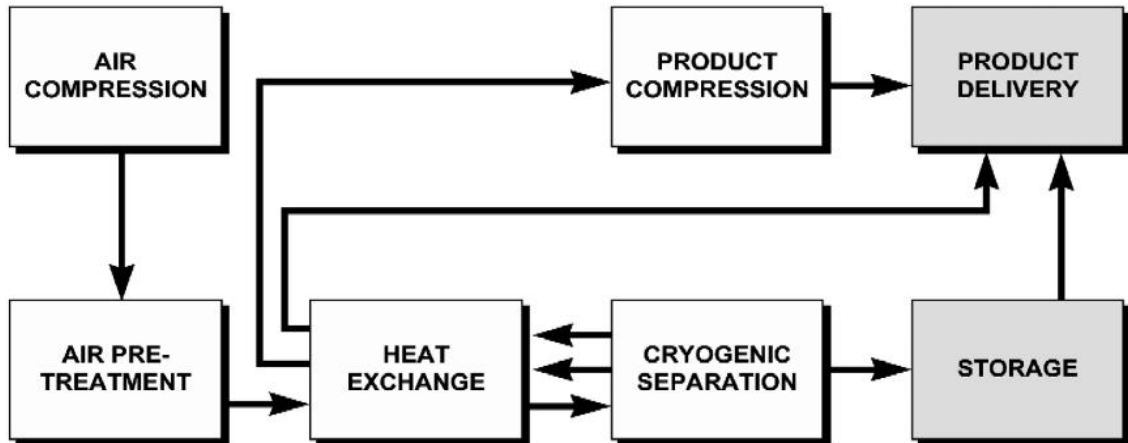
Elektrodit ovat kuuden litran vetoisen lasisen pallon muotoisen astian sisällä. Astiassa on kaula, joka on suljettu korkilla. Korkin läpi on viety lasiputki, josta sisään johdetaan natriumhydroksidia. Natriumhydroksidi suihkuaa lasiseen kupuun niin, että se valuu seinämiä myöten alas ja korkin kautta kulkevan putken kautta pois systeemistä. Tällöin se jäädyttää sähkövirran kuumentamaa systeemiä sekä reagoi tehokkaasti laajapinta-alaisena ja jatkuvasti uusiutuvana reagenssina vapautuvien typpioksidien kanssa muodostaen natriumnitriittiä tai natriumnitraattia. Toisesta lasiputkesta palloon johdetaan ilman ja hapen seosta niin, että ne reagoivat täydellisesti kohdatessaan sähköpurkauksen. (Ramsay, 1905) Tällä tavoin valmistetussa argonissa on joitakin epäpuhtauksia kuten vettä ja hiiliyhdisteitä, jotka tulee edelleen poistaa.

Vuosina 1914- 1915 argonia valmistettiin ensimmäistä kertaa kaupalliseen tarkoitukseen. Käyttökohde oli tuolloin hehkulamppujen suojakaasuna. Valmistusprosessissa ilma johdettiin hehkuvan kuparin yli hapen poistamiseksi. Seuraavassa vaiheessa kaasuseoksesta poistettiin typpi hehkuvan kalsiumsyanamidin avulla. Jäännöskaasu puhdistettiin vielä hehkuvalla kuparilla ja emäksisellä kaasunpesurilla. Kuivaus suoritettiin kalkilla. (Havlik, 1961)

Vuodesta 1915 lähtien argonia on valmistettu kaupalliseen käyttöön kryogeenisellä ilman komponenttien erottelulla. Ilmaa on pystytty nesteyttämään laboratorio-olosuhteissa jo 1870- luvulla. (Havlik, 1961) Ensimmäisenä ilman kryogeenista nesteytystä teollisiin prosesseihin on alkanut soveltaa vuonna 1895 Carl von Linde (1842- 1934). Hän sai tuolloin patentin sovellukseen ja 1910 kehitti modernin kaksikolonnisen ilman nesteytyslaitteiston. Alkuun ilman nesteytyksellä valmistettiin happea, kunnes hehkulamppujen täytekaasuna alettiin käyttää typpeä ja sen valmistus alkoi olla kaupallisesti perusteltua. Vasta vuosia myöhemmin argonin käyttö alkoi yleistyä niin, että sitä kannatti alkaa valmistaa kryogeenisin prosessein typen valmistuksen sivutuotteena. (Hagenbach & al, 1961)

Kaupallisesti argonia valmistetaan kryogeenisellä ilman komponenttien erottelulla, jossa nesteyttämällä ja tislamalla ilmaa saadaan aikaan epäpuhdasta argonia, joka edelleen puhdistetaan. Kryogeenisessä prosessissa ilma puristetaan ennen veden ja hiilidioksidin absorptiota. Ilma jäähdytetään lämmönvaihtomenetelmällä ja viedään tislaukolonneihin. Nestemäinen kaasuseos tislataan alipaineessa. Argonin kiehumispiste on $-185,85\text{ }^{\circ}\text{C}$, typen $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja hapen $-182,96\text{ }^{\circ}\text{C}$. Argon erottuu tislauksessa typen jälkeen. (Vinson, 2006)

Kryogeeninen prosessi jaetaan viiteen päävaiheeseen: Ilman puristaminen, esikäsitteily, lämmön vaihto, kryogeeninen erottelu ja tuotteen puristaminen.(Kuva 4).



Kuva 4: Ilman komponenttien kryogeenisen erotuksen viisi päävaihetta. (Smith & Closec, 2001)

Kun ilma on puristettu, siitä poistetaan epäpuhtaudet kuten vesi, hiilidioksidi sekä muut hiilivedyt esikäsitteilyvaiheessa. Seuraavaksi ilma jäädytetään kryogeenisiin lämpötiloihin alle $-185\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ilman komponentit tislataan erilleen. Kryogeeninen valmistusprosessi on edullinen sekä energiaa säästävä tapa valmistaa kaikkia ilman kolmea pääkomponenttia kaasumaisessa tai nestemäisessä olomuodossa. (Smith & Closec, 2001)

2.4 Argonin ominaisuudet hyötykäytössä

Argonin reagoimattomuus huoneenlämmössä, elektroniset ominaisuudet, sen alhainen lämmönjohtokyky sekä valmistamisen edullisuus tuovat argonille monia käyttökohteita mm. teollisuuden suoja kaasuna, eristeenä sekä valaistus- ja ajoitustekniikassa.

Argon ei reagoi spontaanisti normaaliolosuhteissa muiden yhdisteiden kanssa. Argonia käytetään hyvin paljon inertin luonteensa takia kaarihitsauksen ja metallien polttoleikkauksen suoja kaasuna. Hitsauksessa ja metallin leikkaamisessa on välttämätöntä

käyttää suojakaasua, jotta ilman kaasut eivät pääse reagoimaan sulan metallin kanssa. Helium on toinen toisinaan käytettävä suojakaasu mutta jää käytettävyydessä argonin varjoon. Argon on toimivampi, koska se on tiheämpää kuin ilma, jolloin se laskeutuu suojattavan kohteen päälle paremmin kuin helium, joka ilmaa huomattavasti kevyempänä pyrkii nousemaan ylöspäin. (Minnick, 2006)

Argonia käytetään suojakaasuna myös metallurgiassa. Kun metalleja sulatetaan ja valetaan, käytetään inerttiä ilmakehää suojaamaan metalleja hapettumiselta sekä typen ja vedyn absorptiolta sulaan metallimassaan. (Nelson, 1961)

Valmistettaessa erittäin reaktiivisia materiaaleja kuten kolumbiumia, hafniumia, molybdeenia, harvinaisia maametalleja, titaniumia, zirkoniumia ja yttriumia jauhemaisessa muodossa, on tarpeen käyttää inerttiä ilmakehää. Inerttinä ilmakehänä voi toimia argon, helium tai niiden seos. Ydinreaktoreiden grafiittihidastimet valmistetaan inertissä ilmakehässä, jotta ilman kaasut eivät pääse absorpoitumaan hiileen ja myöhemmin vapautumaan reaktorissa. (Nelson, 1961)

Argonia voidaan käyttää myös teurastuksessa, jossa tarkoituksena on tainnuttaa siipikarja argonin ja hiilidioksidin yhdistelmällä. Argon sopii tarkoitukseen hyvin, sillä se ei reagoi lihan kanssa ja lihan laatu säilyy hyvänä. (Fletcher, 1999)

Argonin lämmönjohtokyky on pieni. Tämän vuoksi argonia voidaan käyttää lämmön eristämiseen. Kaksinkertaisten ikkunoiden väliin johdetaan argonia, jolloin ikkunoiden lämpöhukka saadaan pienemmäksi. Myös muut jalokaasut sopivat samaan tarkoitukseen, mutta argonin käytettäessä ympäristön raskuus on huomattavasti pienempi muihin jalokaasuihin verrattuna. (Wier & Muneer, 1998) Ikkunoilla on huomattava merkitys kiinteistön kokonaisenergiankulutuksessa. Suomalainen yritys Sparklike on kehittänyt kaasuanalysaattorin, jolla voidaan seurata ikkunoiden välissä olevan eristyskaasun konsentraatiota rikkomatta lasia. (Freedman & al, 2003)

Lääketieteessä argonia käytetään mm. jäähdyttämisessä sekä kirurgiassa. Argonlaser on havaittu hyvin toimivaksi kirurgiassa, joka vaatii pääsyä pieniin paikkoihin, kuten hammaslääketieteessä, korvakirurgiassa ja verisuonien polttamisessa. (Moshonov, 1995; White & al, 2007)

Argonin isotooppeja voidaan käyttää hyödyksi määrittäessä mineraalien ikää. Argon isotooppiajoituksia on kahdenlaisia: kalium-argon ajoitus ja argon-argon ajoitus.

Kalium-argon ajoitus perustuu kaliumin radioaktiivisen isotoopin ^{40}K hitaaseen hajoamiseen kaasumaiseksi argoniksi ^{40}Ar . Kalium-argon ajoitus soveltuu parhaiten yli 100 000 vuotta vanhojen kivien ja mineraalien iän määrittämiseen. Nuorempien kivien iän määrittäminen on liian epätarkka, sillä ^{40}K puoliintumisaika on 1250 miljoonaa vuotta. (Walker, 2005)

Kalium on yksi yleisimmistä maankuoren alkuaineista ja sitä löytyy lähes kaikista mineraaleista. Kalium-argon ajoituksessa mitattavaa ^{40}K isotooppia on 0,00118 % kaliumin kokonaisisotooppimäärästä. ^{40}K hajoaa kahden stabiilin tytärnuklidin kautta ^{40}Ca ja ^{40}Ar . 90 % ^{40}K hajoaa kalsiumin yleisimmäksi stabiiliksi isotoopiksi ^{40}Ca . Koska luonnosta ^{40}Ca esiintyy laajasti, sitä ei voida käyttää ajoitukseen. Argonin avulla ajoitus voidaan tehdä tarkasti, sillä kaikki ^{40}Ar joka on kivissä, voidaan katsoa syntyneen kaliumin hajoamistuotteena. (Walker, 2005)

Kalium-argon ajoitus tehdään kuumentamalla tutkittavaa mineraalia sulamispisteeseen. Vapautuvasta kaasusta tutkitaan ^{40}Ar pitoisuus massaspektrometrillä. ^{40}K pitoisuus määritetään atomiabsorptiospektrometrillä tai liekkifotometrillä. Isotooppien suhteesta voidaan päätellä kiven ikä. Mittauksissa tulee huomioida vielä mahdollinen ilmakehän ^{40}Ar argonin osuus. Ilmakehän argonissa on aina myös ^{36}Ar isotooppia, jonka pitoisuudesta voidaan laskea ilmasta peräisin olevan ^{40}Ar määrä näytteessä. (Walker, 2005)

Argon- argon ajoitus sopii huomattavasti nuoremmille mineraaleille kuin kalium- argon ajoitus. Argon- argon ajoituksen etuna on myös mahdollisuus tehdä mittaukset yhdestä näytteestä, kun kalium- argon ajoitus vaatii kahden täsmälleen yhtä suuren näytteen tutkimista kahdella eri laitteella. Argon -argon ajoituksessa ^{40}Ar mitataan suoraan massaspektrometrillä ja ^{40}K epäsuorasti käyttämällä argon ja kalium isotooppien tunnettua suhdetta.(Walker 2005)

Jalokaasut ovat tärkeässä roolissa valaistustekniikassa. Niitä käytetään hehkulampuissa sekä loisteputkissa. Hehkulampuissa käytetään täytekaasuna argonia, jonka seassa on pieni määrä typpeä. Hehkulampun toiminta perustuu hehkulangan kuumentamiseen sähkövirralla hehkumispisteeseen. Hehkulanka suljetaan lasikuvun sisään. Jotta hehkulanka ei pääsisi hapettumaan, täytetään suojakuppu inertillä kaasulla. Inerti kaasu vähentää myös hehkulangan höyrystymistä. Lampun palaminen loppuun johtuu yleensä hehkulangan katkeamisesta höyrystymisen seurauksena. Aluksi suojakaasuna käytettiin typpeä, mutta argonin on todettu toimivan tarkoituksessa paremmin. Hehkulangan höyrystyminen vähenee, kun suojakaasun molekyyliaino kasvaa.(Cook, 1961)

Loisteputkessa valo tuotetaan johtamalla sähkövirta ionisoidun kaasun tai höyryn läpi. Tyhjiön kestävässä lasiputkessa on molemmissa päissä elektrodit ja se on täytetty kaasulla, jonka paine on muutama sata pascalia. Kun sähkövirta johdetaan putken päiden väliin, katodilta emittoituu elektroneja. Elektronit kiihtyvät kohti anodia, jolloin ne saavat riittävästi energiaa ionisoida ja varata atomeja törmäyksellä. Syntyneet positiiviset ionit lähtevät kulkeutumaan kohti katodia. Kaasusta on syntynyt johdin. (Cook, 1961)

Loisteputken sisällä olevan kaasun koostumuksella voidaan säädellä, minkä väristä valoa loisteputki hohtaa. Jos kirkas loisteputki sisältää pelkästään argonia, se loistaa vaaleansinistä valoa. Valomainoksiin käytettäviä loisteputkia kutsutaan harhaanjohtavasti neonvaloiksi vaikka niissä käytetään muitakin jalokaasuja kuin neonia. (Cook, 1961)

3 Argonin kemia

3.1. Ensimmäinen jalokaasuyhdiste

1900-luvun alussa jalokaasujen elektronikonfiguraatiota pidettiin täydellisenä. Jalokaasujen elektronirakenteella oli merkittävä rooli kemiallisen sidoksen elektronimallien kehittämisessä. Lewisin ja Kosselin teorioiden mukaan atomit pyrkivät aina kohti lähimmän jalokaasun elektronikonfiguraatiota. Teorioiden toimivuus loi mielikuvan jalokaasujen elektronikonfiguraation täydellisestä rikkomattomuudesta, jota myös aiemmat epäonnistumiset jalokaasuyhdisteen valmistamisessa tukivat. (Bartlett, 2003)

Walther Kossel julkaisi vuonna 1916 tutkimuksensa jalokaasujen reaktiivisuuteen liittyen. Hän esitti jalokaasujen ensimmäisten ionisaatioenergioiden perusteella, että ksenon saattaisi muodostaa yhdisteen fluoridina tai oksidina. Samansuuntaisia tutkimuksia julkaisivat myös Andreas von Antropoff v.1924 ja Linus Pauling v. 1932. Lupaavien ennustusten valossa vuonna 1933 D.M. Yost yritti ksenonfluoridin synteesiä mutta epäonnistui. (Bartlett, 2003)

Valmistettaessa suolaa $O_2^+PtF_6^-$ platinaheksafluoridilla huomattiin olevan hämmästyttävä hapettamiskyky. Yhdisteessä happi oli poikkeuksellisesti positiivisena ionina. Huomattiin myös, että happikaasun ja ksenonin ensimmäiset ionisaatioenergiat ovat hyvin lähellä toisiaan. Nämä havainnot Linus Paulingin laskelmien kanssa johtivat lopulta maailman ensimmäisen jalokaasuyhdisteen ksenonoheksafluoroplatinaatin $Xe^+[PtF]^-$ valmistukseen vuonna 1962. Jo samana vuonna valmistettiin ksenontetrafluoridi, josta alkoi laajamittainen ksenonin kemian kehittyminen. (Bartlett, 2003)

Seuraava käänne jalokaasuyhdisteiden kemiassa tapahtui 1990-luvulla, jolloin Helsingin yliopistossa alettiin tutkia jalokaasuhybridien valmistamista matriisi-isolaatiolla. Jalokaasuhybridissä $HNgY$ (H= vety, Ng= jalokaasu, Y= elektronegatiivinen atomi tai atomiryhmä) jalokaasuatomia on liittynyt vetyyn sekä voimakkaasti elektronegatiiviseen

atomiin tai atomiryhmään. Matriisi- isolaatiotekniikassa alhaisessa lämpötilassa fotodissosiaatiolla hajotetaan HY yhdiste kiinteässä jalokaasumatriisissa. Kun lämpötilaa nostetaan, jalokaasuatomi aktivoituu H:n ja Y:n väliin muodostaen neutraalin jalokaasuhydridin. (Pettersen & *al*, 1995) Suurin osa 23 tunnetusta jalokaasuhydridistä on pystytty valmistamaan vain jalokaasumatriisissa. Joitain ksenonhydridejä on pystytty valmistamaan kaasufaasissa ksenonklustereissa. Helsingin yliopiston matriisi-isolaatiotekniikan yksi suuri saavutus on tähän mennessä ainoan neutraalin argonyhdisteen valmistaminen. (Khriachtchev & *al*, 2009)

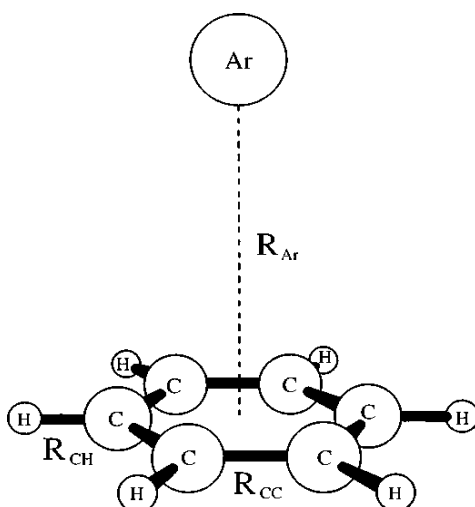
3.2. Argon vuorovaikutuksessa muiden yhdisteiden kanssa

Ennen vuotta 1962, jolloin ensimmäinen jalokaasuyhdiste valmistettiin, jalokaasujen oli havaittu vuorovaikuttavan muiden yhdisteiden kanssa vain heikoilla vuorovaikutuksilla joko ionisessa tai virittyneessä tilassa spektroskooppisessa mielessä tutkittaessa tai tapauksissa, joissa jalokaasuatomit olivat absorboituneet, koteloituneet tai klatratoituneet toisen yhdisteen pinnalle tai sisään. (Holloway & Hope, 1999)

Argonin uloin elektronikuori on alimmalla mahdollisella energiatasolla. Tämän vuoksi argon voi normaaliolosuhteissa vuorovaikuttaa kemiallisesti vain heikkojen Van der Waals voimien kautta. Argon pystyy muodostamaan klatraatteja, joissa isäntämolekyylillä muodostaa kiderakenteisen häkin tai pinnan, johon atomi tai molekyylillä voi liittyä heikoilla dispersiovoimilla. (Cook, 1961)

Argon voi muodostaa vesimolekyylien kanssa argon-vesi- klatraatteja. Normaalissa paineessa argon muodostaa kuutiomaisen CS II hydraatin. Hydraatissa vesi muodostaa vetysidoksien ansiosta 12- tai 16-kulmaisen häkin, johon argon jää sisälle. Korkeassa paineessa argon saadaan muodostamaan veden kanssa ainakin kolmea erimuotoista hydraattia. (Davidson & *al*, 1984)

Argon muodostaa bentseenin kanssa heikon vuorovaikutuksen Van der Waals kompleksin (Kuva 5). Argonin ja bentseenin π -elektronipilven välille syntyy heikko dispersiovoima. (Koch & *al*, 1998)



Kuva 5: Argonin ja bentseenin Van der Waals kompleksi(Koch & al, 1998)

Argon voi muodostaa heikon vuorovaikutuksen komplekseja myös muiden orgaanisten yhdisteiden kuten fenyyliasetyylin ja stryreenin kanssa. (Dyke & *al*, 1992) Fullereenit pystyvät vangitsemaan argoniatomin sekä muita jalokaasuja sisäänsä ns. ikkunamekanismilla, jossa hiili-hiili sidos katkeaa ja jalokaasuatomi pääsee fullereenihäkin sisälle. (Saunders & *al*, 1996)

3.3 Ensimmäinen argonyhdiste

Ksenonheksafluoroplatinaatin jälkeen jalokaasuyhdisteitä on pystytty valmistamaan useita. Ksenonin ja kryptonin lukuisien yhdisteiden olemassa olo kannusti tutkimaan argon yhdisteen mahdollisuutta. *Ab initio* laskut tukivat teorioita argonyhdisteestä. Siinä missä $[\text{HeF}]^+$ ja $[\text{NeF}]^+$ osoittautuivat mahdottomiksi, $[\text{ArF}]^+$:n perustaso oli stabiili. Monia tutkimuksia tehtiin sopivaa vastaionia etsittäessä. *Ab initio* laskujen mukaan kompleksi $[\text{ArF}]^+[\text{PtF}_6]^-$ olisi todennäköinen. Myöhemmin suoritettujen *ab initio* laskujen antoivat osviittaa $[\text{AuF}_6]^-$ tai $[\text{SbF}_6]^-$ sopivuudesta $[\text{ArF}]^+$:n vastaioniksi. Näiden yhdisteiden valmistaminen kuitenkin epäonnistui (Holloway & Hope, 1999).

Voimakkain tunnettu neutraali Lewisin happo BeO herätti ensimmäiset toiveet argonin kemiallisen yhdisteen muodostumisesta. Kuitenkin tarkempien tutkimuksien valossa argonin ja BeO:n välillä oli vain vahvin siihen mennessä havaittu induktiivinen vuorovaikutus. (Thompson & Andrews, 1994)

Vuonna 2000 tehtiin läpimurto argonin kemiassa: Helsingin yliopiston kemian laitoksella professori Markku Räsänen tutkimusryhmineen onnistui valmistamaan maailman ensimmäisen neutraalin kemiallisen argonyhdisteen matriisi-isolaatiotekniikalla. (Khriachtchev & al, 2000) Räsänen tutkimusryhmineen on toiminut matriisi-isolaatiotekniikan pioneerina. Tutkimusryhmä oli aiemmin pystynyt valmistamaan muita neutraaleja jalokaasuhydriidihdisteitä kiinteässä jalokaasumatriisissa kaavalla HNgY , jossa H= vety, Ng= Xe, Kr, Y= elektronegatiivinen atomi tai atomiryhmä. Samaan yhdisteperheeseen kuuluvan hydridoargonfluoridin olemassaolo oli ennustettu laskennallisesti jo vuonna 1995. (Peterson & al, 1995) HArF mukaan lukien jalokaasuhydrideja (HNgY) on pystytty tähän päivään mennessä valmistamaan 23 joukossa sekä orgaanisia että epäorgaanisia yhdisteitä. (Khriachtchev & al, 2009)

Argonyhdiste valmistettiin käyttämällä matriisi-isolaatiotekniikkaa. Argonia vietiin HF-pyridiinipolymeerin ylle huoneenlämmössä. Seos kondensoitiin 7 kelvin asteen lämpötilassa olevan CsI substraatin pintaan. Vedyn ja fluorin välinen sidos katkaistiin fotodissosiaatiolla. Kun lämpötilaa nostettiin 20 K:iin, kiinteästä argon kiteestä aktivoitui

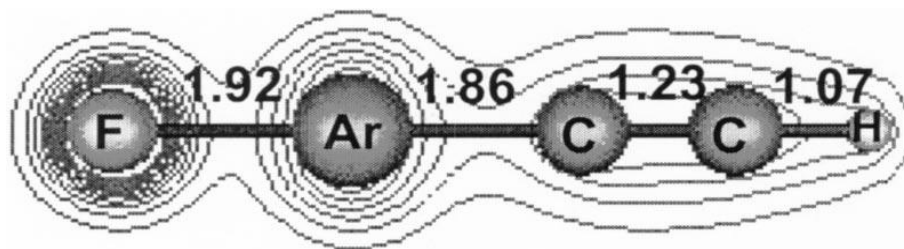
atomi vedyn ja fluorin väliin muodostaen neutraalin yhdisteen. HArF tunnistettiin infrapunaspektrin värähdystaajuuksien perusteella. H-Ar venytykselle tyypillinen tripletti absorptioalue havaittiin taajuuksilla 1965,7, 1969,4 ja 1973,2 cm^{-1} . Hydridoargonfluoridi osoittautui stabiiliksi alle 27 K lämpötilassa. n. 30 K lämpötiloissa H-Ar venytyksen absorptioalueet hälvenivät. Samalla kuitenkin taajuuksilla 2016.3 ja 2020.8 cm^{-1} tuli esille H-Ar venytys. Tämä sinisiirtymä dupletti vastasi stabiilimman HArF:n syntymisestä argonmatriisissa. Stabiilimpi HArF saadaan aikaiseksi hajottamalla epästabiili HArF lämmittämällä argonmatriisia 40 kelviniin. HArF:ia, joka absorboi alueella n. 2000, kutsutaan ”stabiiliksi” HArF:ksi erotuksena ”epästabiilista” HArF:sta, joka absorboi alueella n. 1970. Stabiili HArF hajoaa yli 40 K lämpötiloissa. (Räsänen & *al*, 2000; Khriachtchev & *al*, 2001)

Kvanttikemialliset laskut tukevat argonyhdisteen olemassa oloa. Laskut on suoritettu laskutasolla CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. HArF on lineaarinen molekyyli. H-Ar sidos on pituudeltaan 132,9 pm ja Ar-F sidos 196,9 pm. Laskennallisella 6,51 D dipolimomentilla HArF on voimakkaasti ioninen yhdiste, jossa argonilla on positiivinen +0,54 ja fluorilla negatiivinen -0,76 varaus. (Runeberg & *al*, 2001)

3.4. Kohti rikkaampaa argonin kemiaa

Vaikka tähän päivään mennessä ei ole pystytty valmistamaan kuin yksi neutraali argonyhdiste HArF, on laskennallisesti ennustettu myös muiden argon yhdisteiden olevan todennäköisiä. FArCCH ja FArSiF₃ ovat ennustettu mahdollisiksi uusiksi argonyhdisteiksi. Ne eroavat HArF:sta sidoksellisen luonteensa puolesta ja on laskettu, että ne olisivat stabiilimpeja kuin hydridoargonfluoridi. Nämä kaksi yhdistettä ennakoivat huomattavan laajaa argon -pii ja argon -hiili sidoksen kemiaa. (Cohen & *al*, 2003)

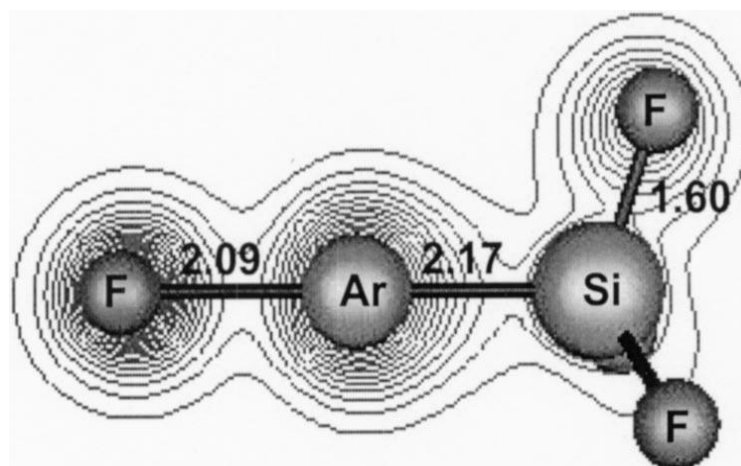
FXeCCH yhdisteen olemassa olo antoi syyn tutkia vastaavan argonyhdisteen mahdollisuutta. Korkean tason CCSD(T) laskut suoritettiin yhdisteen geometrialle ja taajuudelle. Lyhyet sidospituudet ennakoivat voimakkaita kemiallisia sidoksia (kuva 6)



Kuva 6: FArCCH sidospituudet (Å) (Cohen & al, 2003)

Elektronegatiivisuuslaskut osoittavat, että negatiivinen varaus on jakaantunut yhdisteessä fluorin ja hiilien kesken. Vaikuttaisi, että argonin erityisen stabiili uloin elektronikuori olisi avautunut sidokselle. Argonin ja hiilen välinen sidos vaikuttaisi olevan 25 % kovalenttinen. FArCCH:n värähdystaajuudet näyttäisivät olevan suhteellisen suuret. (Cohen & al., 2003)

Yhtään jalokaasu- pii yhdistettä ei vielä ole valmistettu. FXeSiF on laskennallisesti ennustettu mahdolliseksi. Laskut ennustavat myös FArSiF₃:n sidospituuksien olevan riittävän lyhyet stabiilille yhdisteelle (kuva 7).



Kuva 7: FArSiF₃ sidospituudet (Å) Cohen & al, 2003)

FArSiF_3 on ioninen yhdiste, mutta argonin ja piin välisessä sidoksessa näyttäisi olevan 50% kovalenttista luonnetta. On hyvin mahdollista, että lähivuosina myös kevyempien jalokaasujen (Ar, Ne, He) kemia tulee huomattavasti laajentumaan. (Cohen & *al*, 2003)

Yockel & *al* ovat tutkineet laskennallisesti organojalokaasuyhdisteitä XNgCCX ja XNgCCNgX , jossa $\text{X} = \text{F}$ tai Cl ja $\text{Ng} = \text{Ar}$ tai Kr . Tutkimukset antavat viitteitä, että FArCCArF ei olisi kuitenkaan energeettisesti edullinen tutkittavaksi infrapunaspetroskopiolla. Kuitenkin FArCCF saattaisi olla riittävän stabiili, jotta sitä voitaisiin tutkia spektroskooppisesti. (Yockel & *al*, 2007)

4. Yhteenveto

Jalokaasujen löytyminen oli merkittävä edistysaskel kemialle. Se, mitä pidettiin jo läpikotiansa tutkittuna ja tuttuna, sisälsikin jotain aivan uutta ja mullistavaa. Jalokaasujen historia osoittaa, miten tieteessä toisinaan itsestäänselvyytenä pidetyt asiat voivat osoittautua muuksi sinnikkään ja ennakkoluulottoman tutkimustyön tuloksena.

Argon oli ensimmäinen maanpinnalta löytynyt jalokaasu. Argonin löytyminen sattuman oikusta vavisutti 1800-luvun lopun kemiakuvaa. Ilman uskottiin olevan läpikotiaan tutkittu. Uuden alkuaineen löytyminen juuri ilmasta aiheutti huomattavissa määrin hämmästyä ja epäuskoa. Uusi alkuaine osoittautui inertiksi yksiatomiseksi kaasuksi, jollaista ei oltu ennen nähty. Vain muutamia vuosia argonin löytymisen jälkeen ominaisuuksiltaan samankaltaisia inertejä yksiatomisia kaasuja oli löytynyt jo viisi. Jaksolliseen järjestelmään syntyi uusi ryhmä jalokaasut.

Argonia on ilmassa n. 1 %. Argonin valmistus 1900-luvun taitteessa ei ollut ongelmatonta. Ilmaa jouduttiin käsittelemään suuret määrät, jotta tutkimuksien vaatima määrä argonia saatiin eristettyä. Argonin valmistus tuli helpommaksi, kun ilman kryogeeninen käsittely yleistyi.

Reagoimattomuutensa vuoksi argon sopi moniin sovelluksiin suojakaasuna. Ensimmäiset argonin käyttökohteet olivat hehkulamppujen hehkulangan suojakaasuna. Myöhemmin argonia alettiin käyttää runsaasti metallurgian ja hitsauksen suojakaasuna sekä teollisuuden inerttinä ilmakehänä.

Jalokaasuyhdisteiden valmistamista on tutkittu argonin löytymisestä saakka. Kossel esitti vuonna 1916 teorian, jonka mukaan ksenonin olisi mahdollista muodostaa kemiallinen yhdiste. Samankaltaisia tuloksia julkaisivat myös Antropoff v. 1924 ja Pauling v. 1934. Ensimmäinen jalokaasuyhdiste valmistettiin lähes kolme vuosikymmentä Paulingin laskelmien jälkeen. Vuonna 1962 Neil Bartlett tutkimusryhmineen valmisti maailman ensimmäisen jalokaasuyhdisteen ksenonheksafluoroplatinaatin $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$. Ksenonheksafluoroplatinaatin valmistaminen oli käännekohta jalokaasuyhdisteiden tutkimuksessa. Jo samana vuonna julkistettiin ksenonfluoridien valmistus.

Vuoteen 2000 mennessä ksenonin ja kryptonin yhdisteitä oli valmistettu lukuisia. Seuraava jalokaasututkimuksen merkkipaalu saavutettiin v. 2000 Helsingin yliopiston kemian laitoksella, kun maailman ensimmäisen neutraalin argonyhdisteen onnistui valmistamaan professori Markku Räsänen tutkimusryhmineen matriisi- isolaatiotekniikalla.

Jalokaasututkimus on runsaan sadan vuoden aikana kehittynyt Ramsayn ensimmäisestä argonineristyslaitteistosta kryogeenisia lämpötiloja hyödyntävään matriisi-isolaatiotekniikkaan ja infrapunaspektroskopia tunnistukseen. Jalokaasututkimuksen tärkeänä työvälineenä on ollut laskennallinen kemia. Ksenonheksafluoroplatinaatin olemassa olo ennustettiin 30 vuotta ennen sen valmistamista. Samoin argoniyhdiste oli laskennallisesti osoitettu mahdolliseksi viisi vuotta ennen sen syntymistä laboratoriossa. Laskennallisella kemialla on voitu tukea kokeellisesti saatuja tuloksia sekä tehdä lukuisia ennustuksia tukemaan uusien jalokaasuyhdisteiden valmistamista.

Edelleen jalokaasujen saralla on runsaasti tutkittavaa. Vieläkin on valmistamatta neonin ja heliumin yhdiste. Tähän päivään mennessä on pystytty valmistamaan vain yksi argonyhdiste. Argonin kemiaa tutkitaan edelleen seuraavan argonyhdisteen toivossa. Laskennallisesti on ennustettu, että FArCCF , FArCCH ja FArSiF_3 saattaisivat olla mahdollisia stabiileja argonyhdisteitä.

Lähteet

Bartlett, N. (2003) *Noble gases*. Luettu 7.9.2009

<http://pubs.acs.org/cen/80th/noble gases.html#Anchor-Neil-4676>

Cohen, A., Lundell, J., Gerber, B. (2003). First compounds with argon–carbon and argon–silicon chemical bonds, *The Journal of Chemical Physics*, 119 (13), 6415- 6417

Cook (1961) *Argon, Helium and the Rear Gases*. New York: Interscience Publisher

Davidson, D.W., Garg, S.K., Gough, S.R. (1984). Some Structural and Thermodynamic Study of Clathrate Hydrates, *Journal of Inclusion Phenomena*, 2, 231- 238

Dyke, J.M., Ozeki, M. Takahashi, M. Cockett, M.C., Kimura, K. (1992). A study of phenylacetylene and styrene, and their argon complexes PA–Ar and ST–Ar with laser threshold photoelectron spectroscopy, *The Journal of Chemical Physics*, 97 (12), 8926- 8933

Farber, E. (1953). *Noble price winners*. New York: Henry Schuman

Fletcher, D.L. (1999). Symposium: Recent Advances in Poultry Slaughter Technology. Slaughter Technology, *Poultry Science*, 78, 277–281

Freedman, A., Kebabian, P.L., Romano, R.R., Woodroffe, J. (2003) Non-Intrusive Sensor for Gas Fill Verification of Insulated Glass Windows. Luettu 30.9.2009

<http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/822121-vuBObN/native/822121.pdf>

Nowak A., Engels, S. (1993). *Kemian keksintöjä. Alkuaineiden löytöhistoria*. Helsinki: Gummerus

Hagenbach, G. F. (1961). Separation, Purification, Storage, and distribution Teoksessa Cook (ed.) *Argon, Helium and the Rear Gases*. (413- 469) New York: Interscience Publisher

Havlik, R.J. (1961). Historical. Teoksessa Cook (ed.) *Argon, Helium and the Rear Gases*. (17- 33) New York: Interscience Publisher

Holloway, J.H., Hope, E.G (1999). Recent Advances in Noble Gas Chemistry. Teoksessa Sykes A.G. (ed) *Advances in Inorganic Chemistry, vol 46*. (51- 93) California: Academic Press

Hudson, J. (1992). *Kemian historia*. Helsinki: Art House

Koch, H., Fernández, B., Christiansen, O. (1998). The benzene–argon complex: A ground and excited state *ab initio* study, *The Journal of Chemical Physics*, 108 (7), 2784- 2790

Khriachtchev, L., Petterson, M., Runeberg, N., Räsänen, M. (2000). Stable argon compound, *Nature*, 406, 874- 876

Khriachtchev, L., Pettersson, M., Lignell, A., Räsänen, M. (2001). A More Stable Configuration of HArF in Solid Argon, *Journal of American Chemical Society*, 123, 8610-8611

Khriachtchev, L., Räsänen, M., Gerber, B.R. (2009). Noble-Gas Hydrides: New Chemistry at Low Temperatures, *Accounts of Chemical Research*, 42 (1), 183-191

Levere, T.H. (2000). Measuring gases and measuring goodness. Teoksessa Holmes F.L., Levere, T.H. (ed.) *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*. (105- 136) London: The MIT Press

Lignell, A., Khriachtchev, L., Lundell, J., Tanskanen, H., Räsänen, M. (2006). On theoretical predictions of noble-gas hydrides, *The Journal of Chemical Physics*, 125, 184514

Lipson, J. (1958). Potassium-argon dating in sedimentary rocks, *Geological Society of America Bulletin*, 69 (2), 137-150

Minnick W. (2006). *Gas Tungsten ARC Welding Handbook*. Chicago: Goodheart-Willcox Publisher

Nelson, E. C. (1961). Inert Atmospheres in Metallurgy. Teoksessa Cook (ed.) *Argon, Helium and the Rear Gases*. (609- 633) New York: Interscience Publisher

Partington, J.R. (1957). *A Short History of Chemistry*. New York: Dover Publications Inc.

Petterson, M., Lundell, J., Räsänen, M. (1995). Neutral rare-gas containing charge-transfer molecules in solid matrices. I. HXeCl, HXeBr, HXeI, and HKrCl in Kr and Xe, *The Journal of Chemical Physics*, 102, 6423

Runeberg, N., Pettersson, M., Khriachtchev, L., Lundell, J., Räsänen, M. (2001). A Theoretical Study of HArF, a Newly Observed Neutral Argon Compound, *The Journal of Chemical Physics*, 114 (2), 836- 841

Räsänen, M., Keinonen, J. (2006) Helsingin yliopisto, kemian laitos, tutkimuksen tavoiteohjelma 2007- 2009. Luettu 28.9.2009

http://www.helsinki.fi/kemia/hallinto/strategiat/tutkimuksen_tavoiteohjelma_2007-2009.pdf.

Saunders, M., Cross, J., Jiménez-Vázquez, H., Shimshi, R., Khong, A. (1996). Noble gas atoms inside fullerenes, *Science*, 271 (5256), 1693- 1697

Smith, A., Klosek, J. A. (2001). Review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes, *Fuel Processing Technology*, 70, 115–134

Thompson, C.A., Andrews, L. (1994). Noble Gas Complexes with BeO: Infrared Spectra of NG-BeO (NG = Ar, Kr, Xe), *Journal of American Chemical Society*, 116 (1), 423- 424

Vinsor, D. (2006). Air Separation control technology, *Computer & Chemical Engineering*, 30 (10-12), 1436- 1446

Walker, M. (2005). *Quaternary Dating Methods* Chichester: John Wiley & Sons, Ltd

Wier G., Muneer, T. (1998). Energy and environmental impact analysis of double-glazed windos, *Energy Convers. Mgm*, 39 (3), 243-256

White, A., Kopchok, G., Peng, S-K., Fujitani, R., White, G., Klein, S., Uitto, J. (2007). Laser vascular welding—How does it work? Teoksessa *Annals of vascular surgery*. New York: Springer

Yockel, S., Gawlik, E., Wilson, A.K. (2007) Structure and Stability of the Organo-Noble Gas Molecules XNgCCX and XNgCCNgX (Ng = Kr, Ar; X = F, Cl), *The Journal of physical chemistry*, 111, 11261-11268