

Jalokaasujen kielletyt leikit

Ne reagoivat sittenkin

■ Nuori tutkija Kanadan Vancouverista teki tasan viisikymmentä vuotta sitten hämmästyttävän löydön, joka pani oppikirjat uusiksi.

Jarmo Wallenius

On keväinen perjantai-ilta vuonna 1962, kun yksinäinen tutkija Tyynenmeren rannikolla etsii epätoivoisesti kollegoitaan – mutta turhaan. Kaikki työtoverit Brittiläisen Kolumbian yliopiston (UBC) kemian laitoksesta näyttävät iltakahdeksan jälkeen lähteneen jo kotiin.

Yksin jääneellä kemistillä olisi kuitenkin näyttävää ja kerrottavanaan jotakin sensaatiomaista, jolle hän välttämättä tarvitsisi välittömiä todentajia ja todistajia.

Kemisti oli englantilainen **Neil Bartlett** (1932–2008), joka oli vuonna 1958 vaihtanut Brittein saaret kanadalaisyliopistoon.

Nyt Bartlett oli ensimmäisenä maailmassa onnistunut tuottamaan jalokaasuyhdistettä, oranssinkeltaista ksenonheksafluoroplatinaattia.

Elegantissa kokeessaan hän sai verenpunaisen platinaheksafluoridikaasun reagoimaan huoneenlämpötilassa värittömän ksenonkaasun kanssa. Lopputulos näkyi välittömästi oranssinvärisenä suolana lasiputken seinämällä, josta se oli vielä uutettava veteen yhdisteen aitouden varmistamiseksi.

Nobel jäi saamatta

Neil Bartlett oli luentojaan valmistellessaan huomannut, että ksenonilla ja hapella oli lähes identtinen ionisaatiopotentiaali, eli kummankin alkuaineen kohdalla tarvittiin saman verran energiaa elektronin irrottamiseen valenssikuorelta.

Jo aiemmin oli havaittu, että platinaheksafluoridi kykeni oksidoimaan jopa happea, joten miksei sitten ksenonia. Asiaa piti ainakin kokeilla... ja loppu onkin historiaa.

Bartlettin löytämä kemiallinen jalokaasuyhdiste todettiin pian oikeaksi muuallakin. Sen jälkeen tutkijat selvit-

tivät, että ksenonista ja fluorista voitiin valmistaa suoraan alkuaineita yhdistelmällä erilaisia ksenonfluorideja ja myös hydrolyysiyhdisteitä.

Ksenonin lisäksi onnistuttiin pian valmistamaan jalokaasuja sisältäviä fluorideja ja klorideja kryptonistakin.

Nobelisti **Linus Pauling** oli jo 1930-luvulla ennustanut, että kryptonin ja ksenonin kaltaiset raskaammat alkuaineet voisivat muodostaa kemiallisin sidoksin pysyviä jalokaasuyhdisteitä, mutta vasta Neil Bartlettin löytö pani oppikirjat uusiksi.

Vuoteen 1962 asti oli uskottu, etteivät jalokaasut – klatraatteja lukuun ottamatta – pysty täysinäisen, kahdeksan elektronia sisältävän uloimman elektronikuorensa takia muodostamaan pysyviä kemiallisia yhdisteitä. Bartlettin koe osoitti, ettei yhdisteiden uupuminen johdakaan pyhän oktetin luonnonlaista vaan sopivien reagenssien ja reaktio-olosuhteiden puutteesta.

Neil Bartlett jäi jostakin syystä ilman kemian Nobelin palkintoa. Sen myöntämiselle olisi ollut otollinen tilaisuus vaikkapa vuonna 1966, kun tunnustuksen sai amerikkalainen **Robert Mulliken** kemiallisen sidoksen ja molekyylien elektronirakenteen kuvaamisesta orbitaalimallin avulla.

Tärkeitä aineita

Luonnontieteitä popularisoiva Oxfordin yliopiston professori **Peter Atkins** pohitii Tieteen huiput -sarjan kirjassaan *The Periodic Kingdom – A journey into the land of chemical elements* (1995) jalokaasujen ja niiden yhdisteiden asemaa kemian kartalla.

Jalokaasu-nimitys viittaa hänen mielestään ennemminkin ”yksinäisten” alkuaineiden viileään, hieman etäiseen

olemukseen kuin niiden tinkimättömään puhtauteen.

Atkins sanoo, että 1900-luvun alun kemian löytöretkeilijät jättivät – **Dmitri Mendelejevin** jaksolliseen järjestelmään luottaen – vihoviimeisen ryhmän jalokaasut paljolti kesannolle. Vuosidatan lopulle tullessa jalokaasujen kemian hedelmätön kausi alkaa yhdisteiden ansiosta kuitenkin olla voitettu kanta.

”En sanoisi, että jalokaasukemia vieläkään olisi puhjennut täyteen kukkaan, mutta aika ajoin näkyvässä on hedelmällisiä pilkahduksia, eräänlaisia kemiallisia ruohonkorsia. Enää ei ole mitään syytä todistella jalokaasujen olevan kemiallisesti tehottomia ja reagoimaan kykenemättömiä inertikaasuja”, Atkins kirjoittaa.

Myös Helsingin yliopiston fysikaalisen kemian professorin **Markku Räsänen** mukaan jalokaasujen merkitystä ja arvoa vähäteltiin takavuosisikymmeninä turhaan.

”Kannattaa huomata, että ilmakehä sisältää heti tynen ja hapen jälkeen eniten argonia, noin prosentin verran. Se on 30 kertaa enemmän kuin hiilidioksidia.”

Auringosta ionosfääriin saapuva säteily ionisoi siellä olevia molekyyliä, myös argonia.

”Argonissa on silloin sama määrä elektroneja kuin kloorissa, joten voi olla, että argonoksidit toimii samalla tavalla yläilmakehän otsonin katalyyttisenä hajottajana kuin kloorioksidikin”, Räsänen kuvailee jalokaasun tärkeyttä.

Kiinnostava geokemiallinen kysymys on niin sanottu puuttuvan ksenonin ongelma. Ilmakehässä pitäisi olla 20 kertaa enemmän ksenonia kuin sitä havaitaan. Onko ksenonkaasu kovassa paineessa sitoutunut veteen, jäähän tai Maan kama-



Scanstockphoto

Ne reagoivat sittenkin! Kanadassa tasan 50 vuotta sitten päivänvalon nähnyt oranssinhehkuinen jalokaasuyhdiste kumosi kertaheittolla vanhat käsitykset.

Jäätävän tasokasta jalokaasukemiaa Suomesta

Jalokaasukemian renessanssi käynnistyi 1990-luvun puolivälissä. Kehityksen kärjessä kulkee professori Markku Räsänen vetämä tutkimustiimi, joka on luonut ison joukon uusia jalokaasuyhdisteitä.

Helsingin yliopistossa tehtiin ensimmäiset jalokaasuyhdisteet 1990-luvun puolimaissa. Ensin syntyivät ksenon- ja kryptonhydrit ja vuoden 1999 lopulla vielä uutena jalokaasuna argonfluorohydridi (HArF). *Nature*-lehdessä julkistettu löytö herätti huomiota ympäri maailmaa.

”Meidän oli aluksi tarkoitus tutkia vetyatomien vuorovaikutuksia kiinteiden

jalokaasujen kanssa, mutta kokeissa alkoi paljastua myös jotakin muuta”, professori **Markku Räsänen** muistelee.

”Tutkimuksessahan pitää olla mukana myös hyvää tuuria. Me saimme aikaan pysyviä molekyylejä kiinteässä kryogeenisessä väliainematriisissa.”





Sakari Tolppanen

Professori Markku Räsänen ryhmä on nostanut suomalaisen jalokaasukemian maailman kärkeen luomalla kaasuista jo 26 erilaista yhdistettä.



Jalokaasuhydridejä voidaan kuvata H-Ng-Y-yhdisteenä, jossa Ng merkitsee jalokaasuatomia, Y epäorgaanista tai orgaanista atomia tai molekyyliä ja H vetyatomia. Polaarisen molekyylin positiivisen pään (H-Ng) atomien välinen sidos on kovalenttinen, kun taas sen ja negatiivisen Y-pään välinen kemiallinen sidos on pääosin ioni-sidos.

Tähän mennessä Kumpulan kamppuksella on saatu aikaan 26 erilaista jalokaasuyhdistettä erilaisissa väliaineissa, kuten vedessä, jäässä ja hiilidioksidissa. Tavallisesti kiinteä väliainematriisi on vetyä, jalokaasua, tyyppiä tai hiilidioksidia. Markku Räsänen tutkimusryhmän tuorein saavutus on ksenonbromohydridin stabilointi kiinteässä hiilidioksidissa.

Jalokaasuyhdisteitä, esimerkiksi ksenonkloorihydridiä, valmistettaessa kiinteään, matalaan kryogeeniseen lämpötilaan jäädytettyn jalokaasumatriisiin vangitaan suolahappomolekyyliä. Sitten näytteeseen kohdistetaan sopivan taajuisista sähkömagneettista säteilyä, joka hajottaa suolahapon

vedyksi ja klooriksi. Tämän jälkeen nostetaan hieman matriisiin lämpötilaa, jolloin vety alkaa liikkua väliaineissa.

”Tällöin ei muodostu lainkaan HCl-molekyyliä vaan metastabiileja HXeCl-molekyyliä. Klooriatomi istuu ksenon ympärillä ja liikkeessä oleva vetyatomi pyrkii sitä kohti, mutta edessä on aina ksenon atomi, johon vety sitten tarttuu.”

Uusi tutkimusala

Jalokaasumolekyyliä tunnustetaan infrapunaspektroskopian avulla. Molekyylien ominaisuuksien ja vuorovaihtusten tutkimuksessa hyödynnetään myös jalokaasujen ja vedyn eri isotooppeja. Helsingiläisten kokeet ovat paljastaneet, että jalokaasuyhdisteet syntyvät suoraan neutraalien atomien, ei ionien kesken.

Kvanttikemisti **Benny Gerber** Jerusalemin heprealaisesta yliopistosta ennusti vuonna 2002, että asetyleeni voitaisiin saada yhdistymään ksenonin tai kryptonin kanssa.

Jo saman vuoden lopulla sekä Räsänen ryhmä Kumpulassa että **Vladimir Feldmanin** ryhmä Moskovan yliopistossa onnistuivatkin loihtimaan laitteistoillaan hydridoksenonasetyleeni- eli HXeCCH-molekyyliä. Niissä jalokaasuatomi on samanaikaisesti sitoutunut sekä vetyyn että hiileen.

Löydöt synnyttivät uuden tutkimusalan, organojalokaasukemian, jossa kohtaavat jalokaasujen ja hiilen yhdisteiden kemiat. Teoreetikot ovat ottaneet innolla omakseen tällaisten yhdisteiden mallintamisen. Haasteena on molekyylien poolisuus ja se, miten varaukset siirtyvät yhdisteissä.

Laskujen perusteella voisi olla mahdollista, että esimerkiksi lineaarisia HXeCCH-molekyyliä voitaisiin pakata asetyleenimatriisissa kiinteäksi aineeksi asti.

”Teoreetikot ovat laskeneet, että kvartsiitissa voisi esiintyä ksenonin, piin ja hapen välisiä yhdisteitä. Haasteena on myös todentaa, voitaisiinko heliumista ja fluorista muodostaa ympäristöä muokkaamalla pysyvä hydriidihdiste HHeF.”

Kuusi laiskaa ainetta

Jalokaasuja ovat helium, neon, argon, krypton, ksenon ja radon. Kuusikko muodostaa alkuaineiden jaksollisen järjestelmän VIII pääryhmän taulukon äärimmäisessä oikeanpuoleisessa sarakkeessa.

Jalokaasuilla on paljon yhteisiä ominaisuuksia. Ne ovat hajuttomia ja väritöntiä yksiatomisia kaasuja, joita kaikkia löytyy luonnosta Maan ilmakehästä ja kamarasta.

Jalokaasut eivät ole kemiallisesti aktiivisia. Tästä reaktiohaluttomuudesta tulee niiden nimikin. Saksalainen kemisti **Hugo Erdmann** alkoi vuonna 1898 käyttää niistä nimitystä *Edelgas* (ylväs, jalo, aatelinen kaasu).

Heliumia saadaan käyttöön erottamalla sitä maakaasusta, jossa sitä on runsaasti. Muita jalokaasuja eristetään ja tislataan ilmastasta.

HELIUM (He) löydettiin vuonna 1868 nimensä (*helios*) mukaisesti Auringon spektristä. Vuonna 1908 nesteytetyn aineen kahdella isotoopilla on suprajuoksevuuden kaltaisia eksoottisia kvanttimekaanisia ominaisuuksia. Heliumia tutkitaan aktiivisesti muun muassa Aalto-yliopiston Kylmälaboratoriossa.

Heliumkaasua käytetään säöpalloissa ja nestemäistä heliumia jäähdyttäjänä esimerkiksi magneettikuvauslaitteissa, hiukaskiikahdyttimissä ja ydinvoimaloissa.

NEON (Ne) eristettiin vuonna 1898. Sen nimi tulee kreikan uutta tarkoittavasta sanasta *neos*. Neon on maapallolla harvinaista, mutta maailmankaikkeudessa se on vedyn, heliumin, hapen ja hiilen jälkeen viidenneksi yleisin alkuaine. Sitä käytetään muun muassa valonlähteenä valomainoksissa ja lasereissa.

ARGON (Ar) on maapallon yleisin jalokaasu. Sitä on prosenttien verran ilmakehässäkin, josta eräs englantilaismatemi eristi sitä tietämättään jo vuonna 1785. Neonin olemassaolo todennettiin vasta vuonna 1894, jolloin se myös sai kuvaa- van nimensä. *Argon* on latinaa ja tarkoittaa laiskaa.

Neonin tavoin argonia käytetään mainosvaloissa ja lasereissa. Epäaktiivisuutensa johdosta se sopii hyvin suojakaasuksi hitsaukseen ja elintarvikkeisiin. Argonkaasulla suojataan myös jalometalleja ja historiallisesti arvokkaita esineitä.

KRYPTON (Kr) tarkoittaa piilossa olevaa, kätkeytyä. Uusi jalokaasu löytyi vuonna 1898, kun kemistit tutkivat nestemäistä ilmaa, jossa krypton piilotteli yhdessä neonin ja ksenonin kanssa. Niiden tavoin se soveltuu mainosvaloihin, lasereihin ja suojakaasuksi. Vuonna 1963 sitä syntetisoitiin fluorin kanssa stabiiliksi kryptondi- fluoridiksi.

KSENON (Xe) tarkoittaa kreikaksi vierasta, muukalaista. Se löydettiin vuonna 1898. Ensimmäiset jalokaasuyhdisteet tehtiin juuri ksenonilla vuonna 1962. Vaikka ksenonia on ilmakehässä ja maaperässä hyvin vähän, sen uusilla sovelluksilla näyttäisi olevan valoisa tulevaisuus: ksenonia voidaan käyttää lasereiden ohella yhä laajemmassa mitassa anestesiassa, keuhkojen ja verenkierron tutkimuksessa sekä satelliittien ionimoottoreissa.

RADON (Rn) on Suomenkin kallioperässä ongelmalliseksi osoittautunut radioaktiivinen jalokaasu, joka löytyi radiumtutkimuksissa vuonna 1900. Neljä vuotta myöhemmin se osoitettiin VIII pääryhmään kuuluvaksi alkuaineeksi. Radonilla ei ole hyötykäyttöä.



Laiskoista kaasuista on nykytutkimuksen mukaan moneksi, esimerkiksi ksenonista lupaavaksi nukutusaineeksi.

Scanstockphoto

►►► sivulta 6

raan? Ksenonia on yritetty 760 000 ilmakehän eli 76 GPa:n paineessa sitoa rautaankin siinä kuitenkaan onnistumatta.

Toisaalta ksenonin vesiliuoksen oletetaan stabiloituvan paineen kasvaessa.

”Mariaanien hautaan Tyynenmeren pohjaan hiljattain laskeutuneella **James Cameronilla** olisi pitänyt olla mukanaan laitteita, joilla tätäkin olisi voitu analysoida”, Markku Räsänen sanoo.

Anestesiasta aurinkoon

1970-luvun tutkijat onnistuivat esikryogeenisissa, noin 180–220 kelvinasteen lämpötiloissa syntetisoimaan epäklassisia jalokaasuyhdisteitä muun muassa ty- pen, hiilen, kloorin ja hapen kanssa.

Seuraavina kahtena vuosikymmenenä synnyttiin entistä kylmempiä ja eksoot- tisempia yhdisteitä, joita voidaan kutsua Ng-M-X-molekyyleiksi. Niissä Ng tar-

koittaa argon-, krypton- tai ksenonato- mia. M on jokin metalli, kuten kupari-, hopea- tai kulta-atomi. X puolestaan on fluori-, kloori- tai bromiatomi.

Näitä seurasivat yhdisteet, joissa met- tallina voi olla kromia, molybdeenia ja volframia, ja elektronegatiivisena aine- na X muun muassa hiilimonoksidia tai berylliumoksidia.

Vuonna 1993 onnistuttiin metallisi- docksellisten ja organometallisten yh- disteiden lisäksi loukkuunuttamaan ja- lokaasuja myös fullereenimolekyylien sisään. Sinne saatiin paineistamalla jää- mään pieniä määriä jopa heliumia ja ne- onia, joista ei vielä ole pystytty synte- tisoimaan pysyviä jalokaasuyhdisteitä.

Laskennallinen kvanttikemia alkoi 25 vuotta sitten edetä harppauksin. Nyky- tutkijat voivat simuloida molekyylien ja atomien välisten sidosten energioita ja niiden vuorovaikutuksia ympäröivän

aineen kanssa yhä tarkemmin ja laajem- min. Laskennan edistysaskelia hyödyn- netään myös uusien jalokaasuyhdistei- den etsinnässä.

2000-luvulla jalokaasujen kemian tut- kimuksen rajat ovat laajentuneet hui- masti. Kiinnostuksen kohteina ovat niin ksenonin käyttö nukutusaineena kuin au- rinkokunnan syntymekanismi ja yksit- täisten planeettojen ja kuiden ilmakehän koostumuksen analysointi.

Kun Neil Bartlett jo ikämiehenä vuon- na 2006 paljasti löytönsä kunniaksi tee- tetyn muistolaatan UBC-yliopiston ke- mian laitoksessa, hän korosti erityisesti suomalaisten uusia aluevaltauksia. Fluoriyhdisteiden asiantuntijana häntä ilah- dutti etenkin uuden argonfluorohydridin aikaansaaminen. □

Kirjoittaja on fyysikko ja tiedetoimittaja. jarmowallenius@hotmail.com