

从空气中提取的氩

原文作者：

马库·拉萨能（Markku Räsänen），芬兰赫尔辛基大学化学系。



拉萨能回忆了制备含氩中性化合物的过程，并梳理了这个惰性元素的化学活性。

惰性气体的发现过程很好地展示了研究人员的创新能力，他们可以借助相对简陋的工具，从混合物中分离和鉴定微量成分。

1785年，卡文迪许通过实验分析发现了空气中含有惰性成分的迹象——大约1%的空气成分不参与化学反应。不过他当时无法将该惰性成分鉴定出来。后来，它被证明是氩气，由瑞利勋爵和威廉·拉姆齐共同发现。1892年，瑞利勋爵和拉姆齐通过化学方法分离出空气中的不同成分后，对各成分进行了相当精确的测定，结果显示用加热的铜从空气中去除氧气、二氧化碳和水得到的氮气密度与通过氨气制备的氮气密度有偏差。

两年后，他们意识到这意味着另一种元素X的存在，并通过卡文迪许时代还不具备的光谱分析法加以确认。拉姆齐向瑞利勋爵建议^[1]：“既然X如此不活泼，用‘argon’（希腊语‘αργον’，意为‘懒惰的’）命名如何？”他们各自做了非常类似的研究，后来一起发布了联名报告。1904年的诺贝尔物理学奖和化学奖被分别授予瑞利和拉姆齐，以肯定他们在惰性气体方面的研究成果。

在当时已知的元素周期表里还没有放置氩元素的合适位置，于是拉姆齐提议再增加一列，即元素周期表第18族。氦以及之后发现的另外一些元素，才得以和“稀有气体”一起在元素周期表里找到位置。然而，这个名字多少有些误导性，毕竟氩是大气中仅次于氮和氧的第三多的成分（约占大气成分的0.94%）。鉴于它们很难参与成键化学，用“惰性气体”指代第18族元素会更准确一些。化学惰性给氩带来了许多化学和工业用途，比如为焊接、食品储存和保温窗等提供惰性环境。氩的同位素也被用于测定地质年代。激光技术也广泛使用氩，比如气体激光器使用了氩阳离子，而准分子激光器则使用了受激二聚体氟化氩。

也正因为这种化学惰性，氩很难形成中性化合物。1995年，惰性气体（Ng）氢化物被发现，其通用结构为HNgY，其中Ng是氦或氩，Y是电负性原子或原子团。这些分子中一般氢和Ng之间是共价键，Ng和Y之间是离子键。

也许会令人惊讶的是，早在1995年，初步的量子化学计算就预测低温条件下可以制备含有一个氩原子^[2]的化合物：氟氩化氢（HArF）。参照用H（氢）+ Xe（氙）+ I（碘）制备碘氙化氢（HXeI）的方法，我的团队尝试在固态氩中，将氢、氩和氟合成为氟

氙化氢，但几次都失败了。尽管如此，在接下来的几年里，更多大规模的计算研究增强了我们对氟氙化氢存在的信念。在分析清楚对反应前体氟化氢处理不当是前述实验失败的主要原因后，我的团队在1999年12月21日第一次检测到了这种新物质——每年圣诞前夕实验室里没有学生干扰多少有利于开展实验。确凿的实验结论来自氢/氙以及氙-36/氙-40同位素置换引起的光谱同位素效应^[3]。含有氙的中性分子——没有比这更好的圣诞礼物了。

计算还预测了许多稳定的氙化合物，待后续实验验证。该化学领域的最新进展包括诸如ArBeS^[4]和ArAuF^[5]的制备和表征。随着惰性气体化学的研究成果开始逐渐进入教科书，比如具有广泛成键能力的氙，我们对第18族元素化学性质的理解也在发生变化。

时间将会告诉我们究竟可以合成多少惰性气体氢化物及其相关物质。目前，通过实验验证的惰性气体氢化物的数量大约有30种，而且很容易设计出更多这类亚稳态分子。化学家们希望探索化学基础知识领域的前沿，研究惰性气体与其他元素之间的新型键合方式为此提供了一个充满挑战的阵地。优秀的计算工具正在不断被研发出来，辅以一定的实验工作，这将极大地提高成功的可能性。

-
- [1] Klein, M. L. & Venables, J. A. (eds) Rare Gas Solids Vol. 1, p19 (Academic Press, 1976).
 - [2] Pettersson, M., Lundell, J. & Räsänen, M. J. Chem. Phys. 102, 6423-6431 (1995).
 - [3] Khriachtchev, L., Pettersson, M., Runeberg, N., Lundell, J. & Räsänen, M. Nature 406, 874-876 (2000).
 - [4] Wang, Q. & Wang, X. J. Phys. Chem. A 117, 1508-1513 (2013).
 - [5] Wang, X., Andrews, L., Brosi, F. & Riedel, S. Chem. Eur. J. 19, 1397-1409 (2013).

IV