



Ūdeņradis

Ūdeņradi 1766. gadā atklāja H. Kavendišs (1731 - 1810). Tomēr jau 1671. gadā, ilgi pirms Kavendiša atklājuma, angļu dabaspētnieks R. Boils (1627 - 1691) ir aprakstījis vieglu, degošu tvaiku rašanos, ja uz atšķaidītu sērskābi iedarbojas ar pulverveida dzelzi. Iespējams, ka tieši viņš ir pirmais zinātnieks, kurš ir ieguvis ūdeņradi. Taču tikai Kavendišs šo “degošo gaisu” izdalīja iespējami tīrākā veidā, izpētīja un aprakstīja tā īpašības. Elementa nosaukumu 1783. gadā ieteica franču ķīmiķis A. L. Lavuazjē (1743 - 1794) nosaucot to par *Hydrogen*, t. i. “ūdeni veidojošo”.

Ūdeņradis ir visizplatītākais ķīmiskais elements Visumā, kā arī viens no visizplatītākajiem ķīmiskajiem elementiem Zemes garozā. Aprēķini rāda, ka katrs sestais atoms Zemes garozā (ieskaitot atmosfēru un hidrosfēru) pieder ūdeņradim, bet tā klarks ir ~1,02 %.

Zemes garozā ūdeņradis atrodas gan cietā fāzē dažādu minerālu sastāvā, gan šķidrā fāzē ūdens sastāvā Pasaules okeānā, gan arī gāzveida fāzē atmosfērā savienojumu (H_2O , NH_3 u.c.) un vienkāršas vielas formā. Savienojumu veidā tas ir arī visās dzīvības formās.

Brīvā veidā ūdeņradis atmosfērā ir sastopams tikai kā zīmes ($5 \cdot 10^{-5}$ tilpuma %). Tā relatīvā koncentrācija atmosfērā palielinās, palielinoties augstumam, un ~100 km augstumā ļoti plānā atmosfēras kārtiņa praktiski sastāv tikai no ūdeņraža.

Neskatoties uz to, ka ūdeņraža atoms, salīdzinot ar citu elementu atomiem, ir ļoti vienkāršs, ūdeņradim ir raksturīgas ļoti daudzveidīgas ķīmiskās īpašības un daudzveidīgi savienojumi. Kaut gan ūdeņraža atomā ir tikai viens elektrons, atoms spēj vienlaicīgi saistīties (koordinēties) ar vairākiem citu elementu atomiem. Bez tam

ūdeņradim ir raksturīgas gan stipras Luisa (Levis) bāzes īpašības (hidrīdiona H^- veidā), gan arī stipras Luisa skābes īpašības (ūdeņraža jona H^+ veidā).

Ūdeņradi grūti likumsakarīgi novietot kādā no periodiskās sistēmas astoņām grupām. Dažkārt to ievieto 1A grupas sākumā pie sārmu metāliem, jo, tāpat kā tiem, arī ūdeņradim ārējā enerģētiskajā līmenī ir tikai viens elektrons, un tas ir arī vienīgais tā valences elektrons. Tomēr ūdeņradis, atšķirībā no citiem šīs grupas elementim, nav metāls, kā arī pārējās tā fizikālās un ķīmiskās īpašības ir stipri atšķirīgas.

Dažkārt ūdeņradi ievieto periodiskās sistēmas 7 A grupā pie halogēniem. Formālais iemesls tam ir pietiekošs: tāpat kā halogēniem, arī ūdeņradim līdz pilnīgi aizpildītai enerģētiskajai čaulai pietrūkst viens elektrons. Arī starp ūdeņraža un halogēnu īpašībām var atrast vairākas paralēles.

Tabulā salīdzināšanai apkopotas ūdeņraža, litija, fluora un joda jonizācijas enerģijas un elektrontieksmes skaitliskās vērtības:

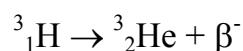
Raksturlielums	Ūdeņradis	Litijs	Cēzijs	Fluors	Jods
Jonizācijas enerģija, kJ/mol	1312	513	376	1681	1008
Elektrontieksme, kJ/mol	73	60	46	328	259

Dabā esošajam ūdeņradim ir zināmi trīs izotopi, bet laboratorijās ir iegūti vēl vairāki citi tā izotopi. Tomēr laboratorijās sintezētajiem izotopiem pagaidām ir tikai tīri teorētiska nozīme. Trim ūdeņraža dabiskajiem izotopiem ir katram savs nosaukums un apzīmējums. Dažas to svarīgākās konstantes ir apkopotas tabulā:

Izotops	Apzīmējums	Relatīvā atommasa	Relatīvās attiecības	Saturs dabiskajā izotopu maisījumā, %
Protijijs	1H	1,00782519	1	99,9855
Deitērijs	2H (D)	2,01410222	$\sim 10^{-4}$	0,0145
Tritijijs	3H (T)	3,0160497	$\sim 10^{-7}$	$\sim 10^{-5}$

Salīdzinot ar citu ķīmisko elementu izotopiem, ūdeņraža izotopu atommasu atšķirības ir ļoti lielas. Līdz ar to diezgan viegli var konstatēt dažādu to fizikālo un ķīmisko īpašību atšķirības.

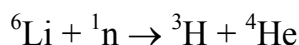
Izplatītākais ūdeņraža izotops ir protijs. Deitērija saturs dabā ir mainīgs, bet tā vidējais lielums tiek novērtēts ~0,015%. Tritijs, atšķirībā no abiem iepriekšējiem izotopiem, ir radioaktīvs. Tā kodols izstaro beta starus (elektronus), pārvēršoties par hēlija izotopu ar masas skatli 3, kurš ir stabils, bet relatīvi rets hēlija izotops:



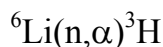
Tritija pussabrukšanas periods ir 12,5 gadi.

Dabā tritijs rodas atmosfēras augšējos slāņos kosmiskā starojuma iedarbībā ar vielu un ir iestājies līdzsvars starp tritija veidošanos un tā radioaktīvo sabrukšanu. Tā rezultātā uz katrām $\sim 10^{21}$ protija atomiem ir tikai viens tritija atoms.

Laboratorijās to iegūst apstarojot litija atoma kodolus ar neitroniem:



jeb saīsinātajā kodolreakciju pieraksta formā:



Dabā tritijs nokļūst arī cilvēku darbības rezultātā no kodolpētījumiem vai izmantojot kodolieročus. Tā rezultātā tritija dabiskais līdzsvars vietām var tikt būtiski izjaukts.

Deitēriju un tritiju ļoti bieži izmanto ķīmisko reakciju mehānismu pētījumos.

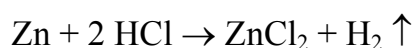
Ar 1A un 2A grupas elementiem ūdeņradis veido sālsveida savienojumus. Tajos pie ūdeņraža atoma ir paaugstināts elektronu blīvums, tāpēc uzskata, ka ūdeņradis tur atrodas hidrīdjonu H^- veidā un tā formālā oksidācijas pakāpe šajos savienojumos ir -1. Uzskata, ka ūdeņraža oksidācijas pakāpe arī savienojumos ar pārējiem metāliem ir -1. Ūdeņraža savienojumi ar *d* elementiem parasti ir ar nestehiometrisku ķīmisko sastāvu un tikai retos gadījumos tuvojas robežformulām EH , EH_2 un EH_3 .

Savienojoties ūdeņradim ar stipri elektronegatīviem elementiem (halogēniem, skābekli, slāpekli) izveidojušās ķīmiskās saites ir kovalentas un stipri polāras. Uz ūdeņraža atoma ir pozitīvs daļlādiņš δ^+ un tā formālā oksidēšanās pakāpe ir +1.

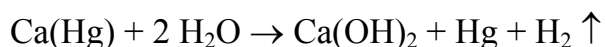
Parastos apstākļos stabilā ūdeņraža forma ir diūdeņradis H₂, kuru gan sauc vienkārši par ūdeņradi. Diūdeņradis galvenokārt sastāv no molekulām H₂, taču tas satur arī molekulas D₂, T₂, HD, HT un DT. Savukārt H₂, D₂ un T₂ var eksistēt gan paraūdeņraža, gan arī ortoūdeņraža formā, tātad kopumā ir zināmi deviņi dažādi diūdeņraža molekulu veidi.

Ūdeņraža iegūšana, ražošana un izmantošana. Ir zināmas ļoti daudzas reakcijas, kuru rezultātā izdalās molekulārais ūdeņradis. Teorētiski iegūt ūdeņradi ir iespējams gandrīz no visiem tā savienojumiem.

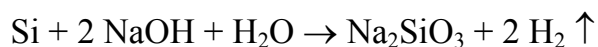
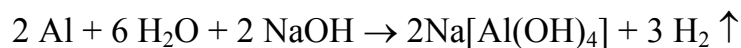
Laboratorijās ūdeņraža iegūšanai izmanto reakcijas starp stipri elektropozitīviem metāliem un atšķaidītu skābju šķīdumiem, bet atsevišķos gadījumos ar ūdeni. Dažkārt šīs reakcijas notiek tik enerģiski, ka var beigties pat ar eksploziju. Tāpēc ūdeņraža iegūšanai visbiežāk izvēlas tādus metālus, kuri reaģē relatīvi lēnām, piem., cinks ar atšķaidītu sālsskābi vai atšķaidītu sērskābi. Šajā reakcijā ūdeņradis pietiekoši strauji izdalās jau istabas temperatūrā:



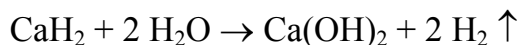
Var izmantot arī kalcija amalgāmas iedarbību ar ūdeni:



Dažkārt izmanto arī amfotēro metālu (piem., alumīnija vai cinka) un arī dažu nemetālu (piem., silīcija ferosilīcija formā) reakcijas ar karstiem sārmu (visbiežāk nātrija hidroksīda) ūdens šķīdumiem:



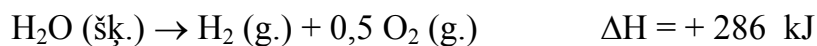
Interesanta ūdeņraža iegūšanas metode ir sālsveida hidrīdu hidrolīzes reakcijas:



Reakcijā (7) izdalītais ūdeņraža daudzums ir divas reizes lielāks nekā tas, kurš saistītā veidā atrodas kalcija hidrīda sastāvā.

Rūpniecībā ūdeņraža iegūšanai ir mērķtiecīgi izmantot ūdeni, jo tā krājumi ir praktiski neizsmeļami, kā arī ogļūdeņražus, kurus savukārt iegūst no naftas, dabasgāzes un akmeņoglēm, kuru krājumi arī ir ļoti lieli.

Rūpniecībā ūdeņraža iegūšanai no ūdens izmanto tā sadalīšanu:



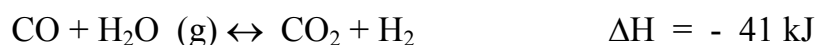
Ūdens molekulas ir ļoti stabilas un to sadalīšanai par skābekli un ūdeņradi ir nepieciešams liels enerģijas daudzums. Ūdens molekulu termiskajai sadalīšanai (karsējot) nav praktiskas nozīmes, jo tai nepieciešamā temperatūra ir ļoti augsta, un arī tad ūdens sadalīšanās par O_2 un H_2 nenotiek pilnīgi. Tā, piem., 2500 K tikai ~ 4 % (3000 K - 14 %, bet 3500 K - 31%) ūdens molekulu sadalās par H_2 un O_2 .

Lietderīgāka ir ūdens sadalīšana elektroķīmiskā ceļā - ūdens elektrolīze ar inertiem elektrodiem. Tam nepieciešams ievērojams elektroenerģijas daudzums un tāpēc ūdens elektrolīzi ir mērķtiecīgi veikt tur, kur ir pietiekoši lēta elektroenerģija. Paralēli ūdeņradim izdalās arī skābeklis, tāpēc elektrolīzes procesā nedrīkst pieļaut abu gāzu sajaukšanos, jo var rasties sprāgstošs maisījums. Lai palielinātu ūdens elektrovadītspēju, tam pievieno sērskābi (izmantojot platīna elektrodus) vai arī sārmus, piem., NaOH, KOH vai Ba(OH)_2 (izmantojot niķeļa/dzelzs elektrodus). Elektrolizējot sārmainus šķīdumus iegūtais ūdeņradis ir ļoti tīrs (> 99,95 %).

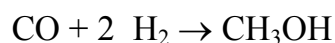
Ūdeņraža iegūšanai lielos mērogos izmanto arī dabasgāzes vai koksa konversiju ar pārkarsētu ūdens tvaiku:



Šie procesi ir endotermiski un tiem nepieciešama ~1000 °C temperatūra. Radušos oglekļa(II) oksīdu katalizatora (dzelzs un kobalta (hroma) oksīdi) klātienē var oksidēt tālāk par oglekļa(IV) oksīdu, tā iegūstot gan papildus ūdeņraža daudzumu, gan arī vienlaicīgi novēršot apkārtējās vides piesārņošanu ar CO. Lai to izdarītu, iegūto gāzu maisījumu ~400 °C kopā ar ūdens tvaiku laiž pāri katalizatoram:



Vislielākais ūdeņraža daudzums tiek izmantots amonjaka sintēzei. Ievērojamus ūdeņraža daudzumus izmanto arī nepiesātināto augu eļļu katalītiskai hidrogenēšanai pārvēršot tās par cietiem, pārtikā lietojamiem taukiem (margarīnu). To izmanto arī HCl sintēzei, kā arī dažu metālu, piem., W, Mo, Co, Ce reducēšanai no to oksīdiem. Ūdeņradis nepieciešams arī metanola sintēzei:



Ūdeņraža fizikālās īpašības. Molekulārais ūdeņradis ir bezkrāsaina gāze bez smakas un bez garšas. Mīnus 252,76 °C temperatūrā (20,39 K) tas pāriet šķidrā agregātstāvoklī, bet - 259,19 °C (13,96 K) sacietē par kristālisku masu.

Arī kristāliskā agregātstāvoklī ūdeņradis sastāv no H₂ molekulām, kuras izkārtotas pēc heksagonālā blīvākā lodīšu pakojuma principa. Saītes H-H garums ūdeņraža molekulā gāzveida agregātstāvoklī ir 74,2 pm.

No visām pazīstamajām vielām ūdeņradim ir vismazākais blīvums gan gāzveida agregātstāvoklī (0°C un 1 atmosfēru lielā spiedienā 1 litra ūdeņraža masa ir tikai 0,0899 g), gan šķidrā (ūdeņraža blīvums tā vārīšanās temperatūrā ir 0,0700 g/cm³), gan arī cietā agregātstāvoklī (tā blīvums kušanas temperatūrā ir 0,0763 g/cm³). Dažu citu tā raksturlielumu skaitliskās vērtības ir apkopotas tabulā:

Kritiskā temperatūra, °C	- 239,96
Kritiskais spiediens, bāri	13,10
Kritiskais blīvums, g/cm ³	0,0310

Viens no iemesliem, kāpēc ūdeņradim ir tik zemas vārīšanās un kušanas temperatūras ir tas, ka ūdeņraža molekulā ir tikai divi elektroni, kā rezultātā starpmolekulārie iedarbības spēki starp molekulām ir ļoti vāji.

Uzskata, ka ļoti augstā spiedienā (3 - 4 miljoni atmosfēru) attālumi starp ūdeņraža molekulām var kļūt vienādi ar ķīmiskās saītes garumu ūdeņraža molekulā. Līdz ar to elektroni, līdzīgi kā metālu struktūrās, delokalizējas, un var uzskatīt, ka ūdeņradis ir pārgājies metāliskā formā. Iespējams, ka lielo planētu kodolos, piem., Jupiterā, kura sastāvā ~78 % ir ūdeņradis, tas ir tieši šādā metāliskā stāvoklī.

No visām zināmajām gāzveida vielām ūdeņradim ir vislabākā difūzijas spēja. Tas ļoti viegli var pārvarēt šķērssienas, kas izgatavotas no dažādiem materiāliem, it sevišķi no dažiem metāliem, piem., dzelzs, platīna, pallādijs utt. Tas rada neērtības ūdeņraža uzglabāšanā (tas difundē projām caur trauka sienām, un šādā veidā var rasties arī sprādzienbriesmas). Šo īpašību var izmantot ļoti tīra ūdeņraža iegūšanai, jo piemaisījumi caur šīm starpsienām difundēt nespēj.

Ūdeņradim no visām gāzveida vielām ir arī vislabākā siltumvadītspēja, kas saistīta ar to, ka vienādos apstākļos ūdeņraža molekulu kustības ātrums ir lielāks par citu molekulu kustības ātrumiem. Enerģijas daudzums, ko aiznes ūdeņraža molekula, ir tāds pats kā citām divatomu molekulām. Apraksta sekojošu eksperimentu: slāpekļa atmosfērā kvēlojoša platīna spirāle, pārnesta ūdeņraža atmosfērā, pārstāj kvēlot, jo ūdeņraža molekulas aiznes projām daudz lielāku siltuma daudzumu nekā slāpekļa molekulas.

Ūdeņraža šķīdība ūdenī ir maza: 100 litros ūdens (0 °C un spiedienā viena atmosfēra) var izšķīdināt 2,15 litrus ūdeņraža. Ūdeņraža šķīdība spirtos ir lielāka nekā ūdenī. Raksturīga ūdeņraža īpašība ir tā labā šķīdība daudzos metālos, piem., švammveida pallādijs vienā tilpumā var absorbēt pat līdz 850 tilpumiem ūdeņraža. Absorbētā veidā ūdeņradis metālos, iespējams, ir atomārā stāvoklī, tātad daudz reaģētspējīgāks nekā molekulārais ūdeņradis. Šādi metāli ir efektīvi katalizatori daudzās hidrogenēšanas reakcijās.

Kīmiskās īpašības. Kovalentajai saitei ūdeņraža molekulā ir liela saites enerģija, tātad tā ir ļoti stipra. Tās *homolītiskai* disociācijai par ūdeņraža atomiem nepieciešamais enerģijas daudzums ir:



Tāpēc ūdeņraža molekulu termiskā sadalīšanās atomos kaut cik ievērojami notiek tikai ļoti augstās temperatūrās, pat 2000 K tikai ~0,1 % ūdeņraža molekulu ir disociējušas atomos, bet praktiski visas H₂ molekulas atomos disociē virs 6000 K.

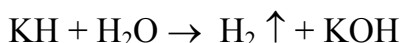
Enerģētiski vēl neizdevīgāka ir H₂ molekulas *heterolītiska* disociācija, kuras rezultātā rodas ūdeņraža joni (protoni) H⁺ un hidrīdjoni H⁻:



Saskaņā ar skābju-bāzu teoriju, molekulārais ūdeņradis šajā reakcijā ir skābe, bet radušais hidrīdjons H^- - tai konjugētā bāze. Tātad H_2 ir ārkārtīgi vāja skābe, turpretī H^- - ļoti stipra bāze. Ūdens šķīdumā H_2 skābes konstanti var izteikt:

$$K_S = C(\text{H}^+) * C(\text{H}^-)$$

Ievērojot to, ka hidratējas gan izveidojušies H^+ joni ($\Delta H_{\text{Hidratācijas}} = -1168 \text{ kJ/mol}$), gan arī H^- joni (novērtētā $\Delta H_{\text{Hidratācijas}} = -350 \text{ kJ/mol}$), reakcijā (14) līdzsvars pilnībā ir novirzīts uz kreiso pusi un attiecīgā skābes konstantes skaitliskā vērtība ir $\sim 10^{-39}$. Tīrā ūdenī (pH = 7) hidrīdjonu koncentrācija nevar pārsniegt $10^{-39} / 10^{-7} = 10^{-32}$ molus litrā. Tātad ūdens vidē hidrīdjons var eksistēt tikai neizmēramās koncentrācijās. Tāpēc 1A un 2A grupu elementu veidotie sālsveida hidrīdi, kuru kristāliskajā struktūrā ir H^- joni, ūdens klātbūtnē ātri, pilnīgi un neapgriezeniski hidrolizējas veidojot molekulāro ūdeņradi:



Vispazīstamākā ūdeņraža īpašība ir tā reakcija ar skābekli jeb ūdeņraža degšana. Tā sākas ūdeņraža un skābekļa maisījumu aizdedzinot, un ūdeņradis deg ar zilganīgi blāvu un ļoti karstu liesmu:



Tomēr istabas temperatūrā šī reakcija, neskatoties uz tās lielo negatīvo entalpiju un Gibbsa enerģiju, notiek ar ātrumu, kas praktiski ir vienāds ar nulli, t. i., ūdeņradis istabas temperatūrā ar skābekli nereaģē.

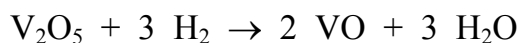
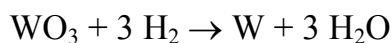
Ūdeņraža un skābekļa maisījums, kas sastāv no divām tilpuma daļām ūdeņraža un vienas tilpuma daļas skābekļa, šādos apstākļos var uzglabāties neierobežoti ilgu laiku bez jebkādām izmaiņām. Tā iemesls ir ūdeņraža molekulas augstā disociācijas enerģija, tāpēc reakcijai ir liela aktivācijas enerģija.

Reakcijas ātruma palielināšanai var izmantot katalizatorus. Sevišķi efektīvi katalizatori ir smalki sasmalcināts platīns vai pallādijs, kā arī t. s. Reneja niķelis. To klātbūtnē reakcija starp ūdeņradi un skābekli istabas temperatūrā notiek ar lielu

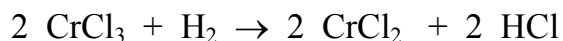
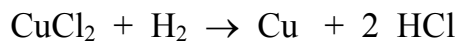
ātrumu un var beigties pat ar eksploziju. Reakcijas ātrumu var palielināt arī paaugstinot temperatūru, pie kam pilnīgi pietiek, ja temperatūras paaugstinājums līdz $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ tiek veikts tikai vienā maisījuma punktā, kur sākas reakcija, un ar tajā izdalīto siltuma daudzumu ir pietiekoši, lai reakcijas ātrums lavīnveidā pieaugtu, kas beidzas ar šāda sastāva maisījuma eksploziju. Ja tīra skābekļa vietā izmanto gaisu, tad visefektīvākā eksplozija notiek tad, ja maisījums satur ~ 30 tilpuma % ūdeņraža.

Sajaucot ūdeņradi un skābekli tieši reakcijas brīdī un vietā, ir iespējams iegūt mierīgu degšanu, kur liesmas temperatūra sasniedz $\sim 3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (t.s. ūdeņraža-skābekļa liesma). Tā ir pietiekoši augsta, lai izkausētu tādas grūti kūstošas vielas, kā, piem., kvarcu SiO_2 ($T_k = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$), alumīnija oksīdu Al_2O_3 ($T_k = 2050\text{ }^{\circ}\text{C}$), platīnu Pt ($T_k = 1769\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ūdeņradis tiešā veidā reaģē ne tikai ar skābekli, bet ar lielāko daļu ķīmisko elementu veidojot bināros elementu savienojumus ar ūdeņradi - hidrīdus EH_n . Atkarībā no tā, vai reaģējošā elementa elektronegativitāte ir lielāka vai mazāka par ūdeņraža elektronegativitāti, šajās reakcijās ūdeņraža formālā oksidācijas pakāpe mainās no nulles uz ± 1 , t. i. ūdeņradim ir gan oksidētāja, gan arī reducētāja īpašības. Tomēr lielākā daļa no šīm reakcijām ar pietiekoši lielu ātrumu notiek tikai paaugstinātā temperatūrā (izņēmums ir ūdeņraža reakcija ar fluoru, kura notiek zemā temperatūrā un tumsā) vai arī katalizatora klātbūtnē. Efektīvi katalizatori ir astotās grupas elementi: Co, Fe, Ni, Pt, Pd.

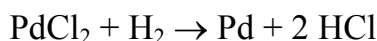
Ūdeņradis reaģē ne tikai ar elementiem, bet arī ar daudziem ķīmiskajiem savienojumiem EY_n , (ar Y ir apzīmēts elektronegatīvākais elements). Šādās reakcijās bieži vien rodas elements E brīvā veidā un H_mY , tātad elements E tiek reducēts. Vispazīstamākās ir reakcijas ar oksīdiem, veidojot E un H_2O , vai arī reducējot elementa oksīdu līdz tā oksīdam ar zemāku elementa oksidēšanās pakāpi, piem.;



Raksturīgas ir arī reakcijas ar halogēniem. Tajās parasti iegūst elementu un halogēnūdeņradi, vai arī elementa zemāku halogēnīdu un halogēnūdeņradi:

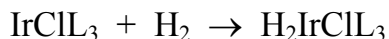


Arī šīm reakcijām ir nepieciešama paaugstināta temperatūra. Iznēmums tomēr ir dažas reakcijas, kuras notiek jau istabas temperatūrā, piem., pallādijs(II) hlorīda ūdens šķīdums reaģē ar ūdeņradi veidojot melnas pallādijs nogulsnes:



Pie tam šī reakcija notiek ar pietiekoši lielu ātrumu un var tikt izmantota ūdeņraža (vai arī pallādijs(II) savienojumu) atklāšanai un identificēšanai.

Atsevišķos gadījumos ūdeņraža molekula pievienojas neorganiskajiem savienojumiem. Tātad notiek elementa, pie kura ūdeņradis pievienojas, oksidēšana (vismaz formāla). Piem., irīdija(I) kompleksie savienojumi ar vispārīgo formulu IrClL_3 (ar L ir apzīmēts neitrāls ligands) saista molekulāro ūdeņradi (oksidējošā pievienošanās) veidojot H_2IrClL_3 , kurā irīdija formālā oksidēšanās pakāpe ir III:



Ūdeņradis reaģē arī ar organiskajiem savienojumiem, kuri satur divkārtšās vai trīskārtšās ķīmiskās saites, tām pievienojoties. Šīs reakcijas parasti apzīmē par hidrogenēšanas reakcijām un tās izdara hidrogenēšanas katalizatoru klātbūtnē.

Kopumā istabas temperatūrā ūdeņradis ir ļoti inerts. Tomēr augstākās temperatūrās tas reaģē enerģiski. Tā aktivēšanu var veikt ne tikai termiski, bet arī katalītiski (Reneja niķelis, Pt, Pd), kā arī fotoķīmiski - apstarojot reaģējošo vielu maisījumu ar UV stariem. Par katalizatoriem, it sevišķi organisko savienojumu (alkīnu, alkēnu) hidrogenēšanai ļoti labi der arī kobalta savienojumi, kā arī rodija kompleksie savienojumi, piem., $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$.

Atomārais ūdeņradis rodas ūdeņraža molekulai homolītiski disociējot saskaņā ar jau pieminēto reakcijas vienādojumu (13):



Nepieciešamo enerģiju var pievadīt dažādos atšķirīgos veidos: karsējot augstā temperatūrā (vairāki tūkstoši grādu), ar elektriskās izlādes palīdzību pie liela strāvas

sprieguma un blīvuma zemā ūdeņraža spiedienā, apstarojot ar ultravioletajiem stariem, elektroniem, mikroviļņiem u.t.t.

Iegūtais atomārais ūdeņradis ir daudz reaģētspējīgāks par molekulāro ūdeņradi, jo vairs nav nepieciešams saraut ķīmisko saiti tā molekulā un izveidot atsevišķus atomus.

Atšķirībā no molekulārā ūdeņraža, atomārais ūdeņradis jau istabas temperatūrā reaģē ar hloru, bromu, jodu, skābekli, sēru, fosforu, arsēnu, antimonu, germāniju veidojot attiecīgi HCl, HBr, HI, H₂O, H₂S, PH₃, AsH₃, SbH₃, GeH₄.

Istabas temperatūrā atomārais ūdeņradis reducē daudzus oksīdus par elementiem, piem., SO₂, CuO, SiO₂, PbO, Bi₂O₃ vai par zemākajiem oksīdiem, piem., NO₂ par NO.

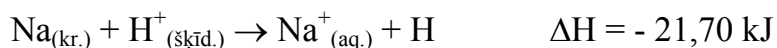
Divi ūdeņraža atomi rekombinējoties var atkal izveidot ūdeņraža molekulu H₂, taču šajā procesā izdalītais enerģijas daudzums ir pietiekoši liels, lai tikko izveidojusies molekula atkal sadalītos atomos. Tāpēc sekmīgai rekombinācijai ir vajadzīgs vēl trešais elementārobjekts, kurš uztver enerģiju - tas var būt trauka siena, kāda cita blakus esoša molekula vai atoms. Tātad šāda sekmīga rekombinācija ir nevis bimolekulāra, bet gan trimolekulāra reakcija. Trimolekulāras reakcijas varbūtība ir ļoti maza, tāpēc, neskatoties uz atomārā ūdeņraža ārkārtīgi lielo reaģētspēju, tā vidējais dzīves ilgums ir relatīvi liels, piem., 0,5 toru spiedienā tas sastāda ~0,5 sekundes.

Ir pazīstamas gan vielas, kuras kavē atomārā ūdeņraža rekombināciju par molekulāro ūdeņradi (piem., fosforskābe, teflons), gan vielas, kas to veicina (piem., metāli).

Atomārā ūdeņraža rekombinācijā izdalītais lielais siltuma daudzums ļauj sasniegt ~4000 °C temperatūru. Šādu liesmu var izmantot tādu grūti kūstošu savienojumu izkausēšanai kā, piem., volframs ($T_k = 3380$ °C), tantāls ($T_k = 2990$ °C), torija(IV) oksīds ThO₂ ($T_k = 3220$ °C), u. c., kā arī metālu metināšanā, pie tam, atšķirībā no acetilēna liesmas, ūdeņraža liesmā nav skābekļa, un metināmās konstrukcijas netiek oksidētas, bet visu laiku atrodas ūdeņraža kā aizsarggāzes atmosfērā.

Ūdeņradis “status nascendi”

Iespējams, ka visos ķīmiskajos un elektroķīmiskajos diūdeņraža iegūšanas paņēmienos no ūdens, skābju un sārmu šķīdumiem vispirms rodas ūdeņraža atomi, kuri tikai pēc tam apvienojas diūdeņraža molekulās, piem.,



Šādā rašanās brīdī ūdeņradis ir daudz reaģētspējīgāks nekā molekulārais ūdeņradis. Uztverot sērskābā kālija permanganāta vai kālija dihromāta šķīdumā molekulāro ūdeņradi, šie abi šķīdumi neatkrāsojas. Turpretī, ja šādiem šķīdumiem pievieno cinku, kurš, reaģējot ar sērskābi, turpat uz vietas veido molekulāro ūdeņradi, tad šie abi šķīdumi pēc kāda laika atkrāsojas, jo tos atkrāso ūdeņradis rašanās brīdī jeb “in status nascendi”.

Šāda īpašība ir raksturīga ne tikai ūdeņradim, bet arī daudzām citām vielām.

Ortoūdeņradis un paraūdeņradis

Protoniem, tāpat kā elektroniem, ir magnētiskais moments, ko var aprakstīt ar protona spinu. Tam atbilstošos kvantu skaitļus apzīmē ar $S = +1/2$ un $S = -1/2$. Ūdeņraža molekulā abiem to veidojošajiem protoniem var būt gan vienādi, gan arī pretēji vērsti spini. Varētu iedomāties, ka abi protoni rotē ap savu asi vai nu vienādā virzienā vai arī pretējos virzienos. Pirmajā gadījumā šādu ūdeņraža formu sauc par *ortoūdeņradi* un apzīmē $o\text{-H}_2$, bet otro - par *paraūdeņradi* un apzīmē $p\text{-H}_2$. Kodola magnētiskais moments paraūdeņradim ir nulle, bet ortoūdeņradim tas ir 1.

Ortoūdeņradis un paraūdeņradis atšķiras arī ar dažādu enerģijas saturu un to var aprakstīt ar vienādojumu:



Viens mols ortoūdeņraža ir par 0,08 kJ bagātāks ar enerģiju nekā viens mols paraūdeņraža. Saskaņā ar Le-Šateljē principu, šāds līdzsvars ir atkarīgs no temperatūras. Zemā temperatūrā tas novirzās $p\text{-H}_2$ veidošanāsvirzienā, bet paaugstinot temperatūru - $o\text{-H}_2$ veidošanās virzienā. Uzskata, ka temperatūrā, kas tuvojās absolūtajai nullei, eksistē tīrs $p\text{-H}_2$. Temperatūrai paaugstinoties, palielinās $o\text{-H}_2$ saturs un istabas temperatūrā tas sasniedz 75 %, bet $p\text{-H}_2$ sastāda atlikušos 25 %. Arī vēl vairāk paaugstinot temperatūru, šī attiecība praktiski nemainās.

Tomēr istabas temperatūrā līdzsvars starp abām ūdeņraža formām iestājas ārkārtīgi lēni un tam var būt nepieciešami pat vairāki gadi. Tas ļauj zemās temperatūrās abus šos molekulāros izomērus atdalīt vienu no otra izmantojot fizikālās atdalīšanas metodes un pēc tam noteikt abu šo formu fizikālās īpašības, kuras ir nedaudz atšķirīgas.

Toties piemērotu katalizatoru klātbūtnē šī pāreja notiek ļoti ātri pat ļoti zemā temperatūrā. Tāds katalizators ir, piem., aktīvā ogle. Tādā veidā no parastā molekulārā ūdeņraža (75% o-H₂ un 25 % p-H₂) dažāda desmitu Kelvinu temperatūrā var iegūt p-H₂ ar tīrību > 99 %.

Arī istabas temperatūrā, ja klāt nav piemērots katalizators, tīrs paraūdeņradis var eksistēt nedēļām ilgi, nepārvēršoties par līdzsvarā esošo maisījumu. Līdzsvara iestāšanos var paātrināt gan paaugstinot temperatūru līdz 800 - 1000 °C, gan ar elektrisko izlādi, gan pārvēršot atomārā formā, gan ar katalizatoriem. Par katalizatoriem izmanto paramagnētiskas vielas, piem., O₂, NO, Mn²⁺, u.c., pie kam šī pāreja notiek jo ātrāk, jo izteiktāks (lielāks) ir katalizatora paramagnētiskums. Tāpēc paraūdeņraža pārvēršanos par ortoūdeņradi var izmantot, lai konstatētu vai tam pievienotais savienojums ir paramagnētisks.

Arī D₂ un T₂ eksistē gan orto, gan arī para formās. Deitērijam ar enerģiju bagātāka ir para forma p-D₂. Tātad zemā temperatūrā pārsvarā ir o-D₂, bet istabas un augstākā temperatūrā D₂ sastāv no ~2/3 o-D₂ un ~1/3 p-D₂.

T₂, līdzīgi kā H₂, istabas temperatūrā sastāv no ~75 % o-T₂ un ~25 % p-T₂, un arī zemā temperatūrā tam ir līdzīgas attiecības kā H₂.

Dažas šo kodolizomēru īpašības apkopotas tabulā:

Īpašība	p-H ₂	o-H ₂	p-D ₂	o-D ₂
Kritiskā temperatūra, K	13,813	14,05	18,78	18,69
Vārīšanās temperatūra, K	20,273	20,454	23,66	23,53
Disociācijas enerģija 298 K, kJ/mol	436,23	436,15	443,64	443,64
Disociācijas enerģija 0 K, kJ/mol	432,24	430,82	439,10	439,81

Kā redzams, gan $o\text{-H}_2$, gan arī $p\text{-H}_2$ fizikālās īpašības tikai nedaudz atšķiras vienam no otra, kā arī no dabīgā ūdeņraža īpašībām.

Paraūdeņradim ir lielāka īpatnējā siltumvadītspēja nekā ortoūdeņradim.

Ūdeņraža savienojumi

Iedalījums un struktūras. Atsevišķu d elementu (Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Ir, Rh, Ni, Pt, Ag, Au, Cd, Hg), kā arī cēlgāzu, bismuta un polonija binārie savienojumi ar ūdeņradi stabilā veidā joprojām vēl nav iegūti. Turpretī daudzi citi ķīmiskie elementi, galvenokārt no periodiskās sistēmas vidus daļas, ar ūdeņradi veido nevis tikai vienu, bet gan daudz bināro savienojumu, piem., C, B, Si, P, Ge, N, O u.c. Klasiskā veidā ūdeņraža bināros savienojumus iedala trīs lielās grupās.

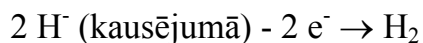
1 A un 2 A grupas elementu, izņemot beriliju, savienojumi ar ūdeņradi ir kristāliskas, negaistošas vielas, kuras nevada elektrisko strāvu. Balstoties uz šīm īpašībām, kā arī uz šo savienojumu struktūrām, tos sauc par *sālsveida hidrīdiem*.

d un f elementu veidotie hidrīdi pēc savām īpašībām atšķiras no s elementu veidotajiem hidrīdiem. Tiem parasti ir nestehiometrisks ķīmiskais sastāvs un tie relatīvi labi vada elektrisko strāvu. Tā kā tiem piemīt metāliskā vadāmība, tad tos sauc par *metāliskajiem hidrīdiem*.

Lielākā daļa p elementu ar ūdeņradi veido viegli gaistošus molekulārus savienojumus ar ļoti atšķirīgām ķīmiskajām īpašībām. Tos sauc par *molekulārajiem hidrīdiem*. Protams, tās ir tikai vispārējās tendences, var atrast pietiekoši daudz tādu savienojumu, kuriem piemīt gan vienas, gan otras grupas savienojumu īpašības. Tos parasti dēvē par pārejas hidrīdiem, pie tiem pieder berīlija, alumīnija, daļēji arī magnija hidrīdi.

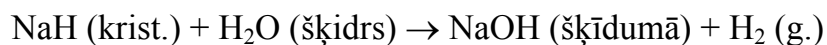
Sālsveida hidrīdu kristāliskajās struktūrās atrodas metālu katjoni un hidrīdijoni H^- . No šo struktūru parametriem aprēķinātie hidrīdjonu rādiusi katram savienojumam ir ļoti atšķirīgi un mainās robežās no 126 pm LiH līdz 154 pm CsH. Tātad hidrīdjons ir ļoti viegli deformējams, kas norāda, ka protonam, kurš būtībā ir hidrīdjona kodols, ir visai maza ietekme uz abiem elektroniem, kuri to aptver.

Sālsveida hidrīdi nešķīst parastākajos neūdens šķīdinātājos, turpretī šķīst izkausētos sārmu metālu halogenīdos. Elektrolizējot šos kausējumus pie anoda izdalās ūdeņradis:



Tā ir iespējams ķīmiskā veidā pierādīt, ka sālsveida hidrīdi satur hidrīdjonus H^- .

Sālsveida hidrīdi ļoti enerģiski reaģē ar ūdeni:



Sasmalcināts nātrija hidrīds mitrā gaisā tūlīt pats no sevis aizdegas. Šādu degšanu ir ļoti grūti nodzēst, jo pat CO_2 , nonākot saskarē ar karstu degošu hidrīdu, tiek reducēts, un degšana turpinās. Dzēšot ar ūdeni, degšana pastiprinās vēl vairāk, jo, hidrīdam reaģējot ar ūdeni, izdalās degošais ūdeņradis. Sālsveida hidrīdu reakciju ar ūdeni izmanto, lai atbrīvotu no ūdens zīmēm gāzes, kuras izmanto inertas atmosfēras iegūšanai, piem., argonu un slāpekli, kā arī neūdens šķīdinātāju atbrīvošanai no ūdens zīmēm. Parasti šiem mērķiem lieto kalcija hidrīdu, kurš ir lētāks un komerciāli pieejams. Lielu ūdens daudzumu saistīšanai šī reakcija nav piemērota, jo tajā rodas liels siltuma daudzums un izdalītais ūdeņradis var aizdegties.

Sālsveida hidrīdus diezgan reti izmanto par reaģentiem ķīmiskajās reakcijās, galvenokārt tāpēc, ka šiem savienojumiem nav piemērotu šķīdinātāju. Daļēji šo problēmu var atrisināt izmantojot ļoti sīkdispersa nātrija hidrīda suspensijas eļļās. NaH šādā gadījumā ir ļoti liels virsmas laukums, kas arī nosaka tā reaģētspēju.

Metālisko hidrīdu sastāvs parasti atbilst trim robežformulām MeH , MeH_2 vai MeH_3 . Tomēr tās ir tikai no šo hidrīdu struktūru tipiem izrēķinātās ideālās robežformulas, kuras lielākoties netiek sasniegtas. *d* elementu veidoto hidrīdu formulas ir MeH un MeH_2 (izņemot Y, kurš veido arī hidrīdu ar ideālo formulu YH_3), bet *f* elementi veido hidrīdus ar formulām MeH , MeH_2 vai MeH_3 . Interesanti ir tas, ka tādi plaši pazīstami hidrogenēšanas katalizatori kā Ni, Pt un Pd normālos apstākļos nemaz neveido stabilus hidrīdus, izņemot pallādiju, kurš veido hidrīdu PdH_x , kur $x < 1$. Niķelis hidrīdu veido tikai ļoti augstā ūdeņraža spiedienā. Uzskata, ka šo metālu katalizatoru

spējas izpaužas tāpēc, ka uz to virsmas veidojas kā starpsavienojumi nestabili šo elementu hidrīdi, kuri piedalās tālāk reakcijā.

Lielākā daļa metālisko hidrīdu ir metāliski strāvas vadītāji ar mainīgu ķīmisko sastāvu. Piem., cirkonija hidrīds ZrH_x ir stabils $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, bet tā ķīmiskais sastāvs mainās plašās robežās no $ZrH_{1,30}$ līdz pat $ZrH_{1,75}$. Šiem savienojumiem atbilst fluorīta tipa struktūra, kurā katrreiz ir aizņemts atšķirīgs anjonu vietu skaits.

Šo savienojumu raksturīgās īpašības izskaidro tā, ka elektroni, kurus dod ūdeņraža atomi, atrodas delokalizētās orbitālēs vadāmības zonās. Tātad gan metāla joni, gan arī ūdeņraža joni atrodas savdabīgā “elektronu” mākonī. Metālisko hidrīdu elektrovadītspēju var saistīt ar to, cik lielā mērā ir piepildīta vadāmības zona, t. i. cik daudz ūdeņraža satur dotais hidrīds. Piem., savienojums CeH_{2-x} ir metāliskais vadītājs, bet turpretī CeH_3 ir izolators, jo tam ir pilnībā aizpildīta vadāmības zona ar ūdeņradi.

Daudzu metālisku hidrīdu īpatnība ir arī tāda, ka ūdeņraža atomi paaugstinātā temperatūrā viegli difundē caur metālu. To izmanto gan ūdeņraža attīrīšanai, gan arī šādus hidrīdus var izmantot par ērtām ūdeņraža uzglabāšanas formām, piem., intermetāliskais savienojums $LaNi_5$ veido hidrīdfāzi ar robežformulu $LaNi_5H_6$. Šis savienojums vienā tilpumvienībā satur lielāku ūdeņraža daudzumu nekā šķidrās ūdeņradis. Šādus savienojumus ir iespējams jau šobrīd iegādāties (piem., $FeTiH_x$, kur $x < 1,95$) un izmantot ūdeņraža iegūšanai pazeminātā spiedienā.

Molekulārie hidrīdi

Molekulāro hidrīdu īpašības savā starpā atšķiras daudz lielākā mērā nekā divām iepriekš minētajām grupām, tāpēc tos vēl atkarībā no relatīvā elektronu un ķīmisko saišu skaita savienojumu Luisa formulās papildus sadala trīs lielās grupās:

- ar elektroniem nabadzīgie vai *elektrondeficītie* savienojumi. Tajos nav pietiekoši liels elektronu skaits, lai tos varētu attēlot Luisa struktūrformulu veidā.
- elektronizlīdzinātie* (sabalansētie) savienojumi - elektronu pāru skaits ir tieši tik liels, cik nepieciešams visu ķīmisko saišu veidošanai un ap centrālo atomu nav neviena nesaistošā elektronu pāra vai arī atsevišķa elektrona.

c) *elektronbagātie* savienojumi: tajos elektronu pāru ir lielāks nekā nepieciešams ķīmisko saišu veidošanai, pie kam pāri palikušie elektronu pāri atrodas pie centrālā atoma kā nesaistošie elektronu pāri.

Diborāns B_2H_6 pieder pie elektrondeficītajiem hidrīdiem. Lai saistītu visus astoņus atomus Luisa struktūrformulas veidā, ir nepieciešami vismaz 14 elektroni, t. i. 7 elektronu pāri. Taču šajā molekulā kopā ir tikai 12 valences elektroni, kuri varētu veidot sešus elektronu pārus, tātad pietrūkst viens elektronu pāris jeb 2 elektroni. Molekulas uzbūvi vienkāršotā veidā apraksta tā, ka viens ūdeņraža tiltiņveida atoms un divi bora atomi tiek saistīti kopā ar divu elektronu palīdzību, t. i. veidojas 2-elektronu 3-centru ķīmiskā saite ($2e3c$). Molekulā ir divas šādas saites, tāpēc katrs bora atoms iegūst elektronu oktetu, un arī ūdeņradim ir divi nepieciešamie elektroni, līdz ar to abu atomu valences elektronu līmeņi ir aizpildīti. Savienojumu ķīmiskās īpašības norāda uz to, ka izveidojušās $2e3c$ saites ir vājākas nekā galējās B-H ķīmiskās saites, kuras veido kopīgs elektronu pāris.

Tipisks otrās grupas piemērs ir metāns CH_4 , kā arī pārējo 4A grupas elementu veidotie analogie savienojumi ar ūdeņradi. Tie ir elektronizlīdzināti, jo centrālajam atomam ir četri valences elektroni, kas piedalās četru ķīmisko saišu veidošanā. Līdz ar to molekula ir tetraedriska ar leņķi starp ķīmiskajām saitēm $109,5^\circ$. E-H saišu garums virzienā no oglekļa uz svīnu pieaug, jo palielinās centrālā atoma rādiuss.

Visbeidzot amonjaka NH_3 molekulā trīs ūdeņraža atomu saistīšanai ar slāpekļa atomu tiek izmantoti trīs slāpekļa elektroni veidojot trīs elektronu pārus. Pie slāpekļa atoma atrodas vēl ceturtais ķīmisko saiti neveidojošais elektronu pāris. Līdzīga situācija ir arī citos 5A, 6A un 7A grupas elementu savienojumos ar ūdeņradi: H_2O molekulā pie skābekļa atoma ir divi nesaistošie elektronu pāri, bet HF molekulā pie fluora atoma - trīs nesaistošie elektronu pāri.

Kāpēc vispār veidojas šādi savienojumi? Viens no iemesliem varētu būt tāds, ka ūdeņraža elektronegativitāte ir pārāk maza, lai tas spētu atraut un piesaistīt sev pārējos 5A līdz 7A grupas elementu valences elektronus un pārvērstu tos par savienojumiem ar augstākajām oksidēšanās pakāpēm. Turpretī daudz

elektronegatīvākais fluors to spēj izdarīt. Tas veido, piem., ar fosforu gan savienojumu PF_3 , gan arī PF_5 , bet ūdeņradis ar fosforu veido tikai savienojumu PH_3 .