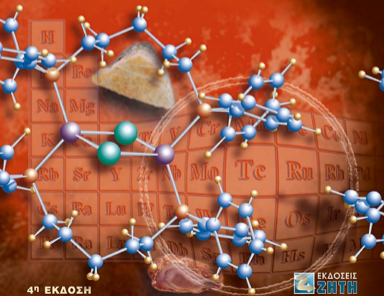


ΕΙΔΙΚΗ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΤΑ ΧΗΜΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ
ΚΑΙ ΟΙ ΕΝΩΣΕΙΣ ΤΟΥΣ



4^η ΕΚΔΟΣΗ

ΕΚΔΟΣΕΙΣ
ZHTH

Πρόλογος 4^{ης} έκδοσης

Στην 4^η έκδοση η αρχή παρουσίασης των ιδιοτήτων των χημικών στοιχείων και των ενώσεών τους παραμένει όμοια με τις προηγούμενες εκδόσεις. Έγιναν, όμως, ορισμένες προσθήκες και αλλαγές στην προσπάθεια να εκσυγχρονισθεί.

Συγκεκριμένα έχει αυξηθεί το περιεχόμενο της ύλης ορισμένων κεφαλαίων (της ομάδας των αλκαλίων, της ομάδας του άνθρακα και της ομάδας των λανθανίδων). Επίσης έχουν προστεθεί σχήματα για να αποδοθεί παραστατικότερα η εικόνα της δομής ενώσεων που έχουν παρασκευασθεί πρόσφατα και που παρουσιάζουν ιδιαίτερο επιστημονικό και πρακτικό ενδιαφέρον.

Η ανακάλυψη νέων ουσιών και η χρησιμότητα πολλών από αυτές οδήγησε σε εκτενέστερη περιγραφή της παραγωγής και της χρήσης τους. Η ευρεία χρήση των χημικών στοιχείων και των ενώσεων οδήγησε στη δημιουργία δύο νέων παραγράφων, της παραγωγής και της χρήσης, αντί της παραγράφου παραγωγής-χρήσης που υπήρχε στις προηγούμενες εκδόσεις.

Πολύ σημαντική μεταβολή αποτελεί επίσης η μεταφορά του τμήματος που αφορά τη μεταλλουργία από το παράρτημα σε ένα νέο ξεχωριστό κεφάλαιο (αριθμός 3) ως συνέπεια του αυξημένου περιεχομένου της ύλης.

Κάθε υπόδειξη σχετικά με παραλείψεις, λάθη καθώς και προτάσεις για τη βελτίωση της ύλης και του κειμένου θα είναι ευπρόσδεκτη.

Θεσσαλονίκη, Φεβρουάριος 2009

Πέτρος Π. Καραγιαννίδης

Πρόλογος 1^{ης} έκδοσης

Η Ανόργανη Χημεία παρουσιάζει εξαιρετικά ενδιαφέρουσες σύγχρονες πρακτικές εφαρμογές. Αρκεί να σκεφθεί κανείς ότι οι οκτώ στις δέκα κορυφαίες χημικές βιομηχανικές από την άποψη της ετήσιας παραγωγής είναι ανόργανες. Πιο συγκεκριμένα η ανόργανη χημεία έχει συμβάλει στη σύνθεση των ημιαγωγών και υπεραγωγών, των οπτικών κυματοδηγών, των κεραμικών υλικών και των προϊόντων φαρμακευτικής. Άμεσα λοιπόν προκύπτει η αναγκαιότητα της γνώσης της σύνθεσης, της δομής και της χρησιμότητας των διαφόρων ανόργανων υλικών.

Η έκδοση του βιβλίου “Ειδική Ανόργανη Χημεία” καλύπτει το μέρος εκείνο της ύλης της Ανόργανης Χημείας που αναφέρεται στα χημικά στοιχεία και τις ενώσεις τους. Η μεγαλύτερη έκταση του βιβλίου αυτού σε σχέση με το προηγούμενο, οφείλεται στην προσπάθεια που καταβλήθηκε για την πληρέστερη ενημέρωση πάνω στις πιο σημαντικές νεώτερες εξελίξεις στην ανόργανη χημεία.

Ο καταμερισμός κάθε κεφαλαίου σε μικρότερες ενότητες και η συμπλήρωσή τους με νέα δεδομένα είναι κύριο χαρακτηριστικό της έκδοσης αυτής. Η παρουσίαση των ιδιοτήτων των χημικών στοιχείων και των ενώσεών τους γίνεται, όπως και στην προηγούμενη έκδοση, με τρόπο συστηματικό, σύμφωνα με τις ομάδες του περιοδικού πίνακα. Η μέθοδος παρουσίασης είναι συγκριτική και αντανακλά την αλλαγή που εμφανίζεται στην Ανόργανη Χημεία τα τελευταία χρόνια.

Σε κάθε κεφάλαιο αναπτύσσεται τόσο η κανονική όσο και η ασυνήθιστη συμπεριφορά ορισμένων στοιχείων. Στις μεθόδους παρασκευής αναφέρονται γενικά οι κυριότερες κατεργασίες που είναι απαραίτητες για την απομόνωση των στοιχείων. Παράλληλα γίνεται ιδιαίτερη μνεία για τις περιπτώσεις που παρουσιάζονται εξαιρέσεις από τη γενική μέθοδο.

Παράλληλα με την αναφορά στις νέες μεθόδους παρασκευής ορισμένων στοιχείων και των ενώσεών τους αναπτύσσονται οι πιο χαρακτηριστικές χημικές ιδιότητές τους καθώς επίσης και οι πιο σπουδαίες εφαρμογές της Ανόργανης Χημείας σε άλλα πεδία της επιστήμης και της τεχνολογίας.

Θεσσαλονίκη, Μάιος 1999

Πέτρος Π. Καραγιαννίδης

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΥΔΡΟΓΟΝΟ

1.1. Γενικά	25
1.2. Αφθονία του υδρογόνου.....	26
1.3. Παρασκευή	27
1.4. Χρήσεις.....	28
1.5. Ιδιότητες του υδρογόνου.....	29
1.6. Ισότοπα του υδρογόνου.....	30
1.7. Ορθο-, και παρα-, υδρογόνο.....	31
1.8. Δραστικές μορφές του υδρογόνου.....	32
1.9. Ενώσεις του υδρογόνου	33
Αλατοειδή υδρογονίδια.....	34
Μη στοιχειομετρικά υδρογονίδια.....	35
1.10. Ενεργοποίηση του υδρογόνου	35
Ενεργοποίηση με το σύμπλοκο $\text{HCo}(\text{CO})_4$	36
Ενεργοποίηση με το σύμπλοκο $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	36
Ενεργοποίηση με οξύ και βάση.....	37
1.11. Σύμπλοκες ενώσεις του υδρογόνου.....	37
1.12. Ανίχνευση υδρογόνου.....	40

2. ΟΞΥΓΟΝΟ

2.1. Εισαγωγή. Αφθονία του οξυγόνου.....	41
2.2. Παρασκευή.....	41
2.3. Χρήσεις.....	42
2.4. Ιδιότητες του οξυγόνου.....	43
2.5. Χημική συμπεριφορά	43
2.6. Ενεργοποιημένο οξυγόνο.....	45
2.7. Όζον.....	45
2.8. Ενώσεις του οξυγόνου. Οξειδία.....	47
i) Κανονικά οξειδία.....	47
ii) Υπεροξειδία.....	48
iii) Σουπεροξειδία.....	49
iv) Οξονίδια.....	50
2.9. Σύμπλοκα του διοξυγόνου	51
2.10. Υπεροξείδιο υδρογόνου	52
2.11. Εφρδάτωση των ιόντων.....	54

2.12. Διαλυτότητα των αλάτων.....	56
2.13. Είδη κρυσταλλικού νερού.....	59

3. ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ

3.1. Αφθονία των στοιχείων.....	61
3.2. Διάδοση των μετάλλων.....	64
3.3. Εξαγωγή των μετάλλων. Μεταλλουργία	66
3.4. Πυρομεταλλουργία	67
3.5. Υδρομεταλλουργία	69
3.6. Ηλεκτρομεταλλουργία.....	69
3.7. Μέταλλα	70
3.8. Μεταλλοειδή.....	73
3.9. Χημικές ιδιότητες μετάλλων.....	74
3.10. Μορφοποίηση μετάλλων. Κράματα	75

4. ΟΜΑΔΑ 1 (I_A)

Λίθιο, Νάτριο, Κάλιο, Ρουβίδιο, Καίσιο, Φράγγιο

4.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	79
4.2. Γενικά χαρακτηριστικά	80
4.3. Παραγωγή.....	81
4.4. Χρήσεις.....	83
4.5. Χημική συμπεριφορά	85
4.6. Υδρογονούχες ενώσεις	86
4.7. Οξειδία και υδροξείδια	86
4.8. Αλογονούχες ενώσεις.....	89
4.9. Ανθρακικά.....	89
4.10. Διαλυτότητα των αλάτων των αλκαλίων.....	91
4.11. Διαλύματα σε υγρή αμμωνία.....	92
4.12. Σύμπλοκες ενώσεις	93
4.13. Κορωναειδή σύμπλοκα. Κρουπτάτες.....	94
4.14. Διαγώνια συσχέτιση.....	98
4.15. Ανίχνευση.....	99

5. ΟΜΑΔΑ 2 (II_A)

Βηρύλιο, Μαγνήσιο, Ασβέστιο, Στρόντιο, Βάριο, Ράδιο

5.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	101
5.2. Γενικά χαρακτηριστικά	102

5.3. Παραγωγή.....	103
5.4. Χρήσεις.....	104
5.5. Χημική συμπεριφορά.....	106
5.6. Υδρογονούχες ενώσεις.....	107
5.7. Οξειδία και υδροξείδια.....	108
5.8. Ανθρακικά άλατα.....	110
5.9. Αλογονούχες ενώσεις.....	111
5.10. Διαλύματα σε υγρή αμμωνία.....	112
5.11. Σύμπλοκες ενώσεις.....	112
5.12. Διαγώνια συσχέτιση.....	116

6. ΟΜΑΔΑ 13 (III_A)

Βόριο, Αργίλιο, Γάλλιο, Ίνδιο, Θάλιο, Uut

6.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	117
6.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	119
6.3. Παραγωγή.....	122
6.4. Χρήσεις.....	124
6.5. Χημική συμπεριφορά.....	125
6.6. Υδρογονούχες ενώσεις.....	127
6.7. Οξειδία. Βορικό οξύ.....	129
6.8. Τριαλογονούχες ενώσεις.....	131
Τριφθοριούχες ενώσεις.....	131
Χλωριούχα, βρωμιούχα, ιωδιούχα.....	132
6.9. Άλλες αλογονούχες ενώσεις.....	134
6.10. Βοράνια.....	135
6.11. Ονοματολογία των βορανίων.....	137
6.12. Δομές των βορανίων.....	139
6.13. Αριθμός Styx.....	140
6.14. Υπολογισμός του αριθμού Styx.....	141
6.15. Διβοράνιο.....	144
6.16. Τετραβοράνιο. Δεκαβοράνιο.....	145
6.17. Ανιονικά βοράνια.....	145
6.18. Ανθρακοβοράνια.....	147
6.19. Ενώσεις με δεσμό βορίου - αζώτου.....	149
6.20. Ακόρεστες ενώσεις βορίου - αζώτου.....	151
Βοραζένια.....	151
6.21. Βορίδια.....	153
6.22. Διαγώνια συσχέτιση.....	154
6.23. Σύμπλοκες ενώσεις.....	155

7. ΟΜΑΔΑ 14 (IV_A)

Άνθρακας, Πυρίτιο, Γερμάνιο, Κασσίτερος, Μόλυβδος, Ψευ

7.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	159
7.2. Γενικά χαρακτηριστικά	161
7.3. Παραγωγή.....	164
7.4. Χρήσεις.....	167
7.5. Αλλοτροπία του άνθρακα.....	169
7.6. Μερικά κρυσταλλωμένους άνθρακας.....	172
7.7. Φουλερένια.....	172
7.8. Αλλοτροπία των Si, Ge και Sn	174
7.9. Χημική συμπεριφορά.....	174
7.10. Οξειδωτική κατάσταση +2.....	178
7.11. Οξειδωτική κατάσταση +4.....	180
7.12. Υδρογονούχες ενώσεις.....	181
7.13. Οξείδια του άνθρακα.....	183
7.14. Μονοξείδιο του άνθρακα, CO.....	184
7.15. Μεταλλοκαρβονύλια.....	185
7.16. Δεσμός μεταλλοκαρβονυλίων	186
7.17. Διοξείδιο του άνθρακα. Ανθρακικό οξύ	188
7.18. Οξείδια του πυριτίου.....	190
7.19. Πυριτικά άλατα.....	193
7.20. Οξείδια των Γερμανίου και Κασσιτέρου	195
7.21. Οξείδια του Μολύβδου.....	196
7.22. Θειούχες ενώσεις.....	197
7.23. Καρβίδια.....	199
7.24. Ενώσεις με δεσμό άνθρακα - αζώτου. Νιτρίδια πυριτίου και κασσιτέρου.....	201
7.25. Αλογονούχες ενώσεις του άνθρακα.....	203
7.26. Φθοριάνθρακες.....	204
7.27. Διαλογονούχες ενώσεις	206
7.28. Τετραλογονούχα Si, Ge, Sn και Pb.....	206
7.29. Οργανοπυριτικές ενώσεις, Σιλικόνες.....	208
7.30. Σύμπλοκες ενώσεις	210
Αλογονούχα σύμπλοκα.....	211
Οξυγονούχα σύμπλοκα.....	211
7.31. Ενώσεις του άνθρακα ως συναρμοτές	212
Σύμπλοκα αλκανίων	212
Συναρμογή αλκενίων και αλκινίων.....	213

8. ΟΜΑΔΑ 15 (V_A)**Άζωτο, Φωσφόρος, Αρσενικό, Αντιμόνιο, Βισμούθιο, Υυρ**

8.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	215
8.2. Γενικά χαρακτηριστικά	217
8.3. Παραγωγή	219
8.4. Χρήσεις.....	220
8.5. Χημική συμπεριφορά	222
8.6. Αλλοτροπία των στοιχείων της ομάδας 15	225
8.7. Υδρογονούχες ενώσεις	228
8.8. Αμμωνία.....	229
8.9. Φωσφίνη, Αρσίνη, Αντιμονίνη, Βισμούθινη.....	231
8.10. Υδραζίνη, NH ₂ NH ₂	232
8.11. Υδροξυλαμίνη, NH ₂ OH.....	233
8.12. Υδραζωτικό οξύ, HN ₃	234
8.13. Οξείδια του αζώτου	235
8.14. Οξείδια του φωσφόρου.....	239
8.15. Οξείδια των As, Sb, και Bi.....	241
8.16. Οξέα του αζώτου.....	242
Νιτρικό οξύ, HNO ₃	243
8.17. Οξέα του φωσφόρου	246
8.18. Οξέα των Αρσενικού, Αντιμονίου και Βισμούθιου.....	247
8.19. Αλογονούχες ενώσεις.....	249
8.20. Ενώσεις φωσφόρου - αζώτου	252
8.21. Νιτρίδια	253

9. ΟΜΑΔΑ 16 (V_I_A)**Οξυγόνο, Θείο, Σελήνιο, Τελούριο, Πολόνιο, Uuh**

9.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	255
9.2. Γενικά χαρακτηριστικά	256
9.3. Παραγωγή.....	258
9.4. Χρήσεις.....	260
9.5. Αλλοτροπία των στοιχείων της ομάδας 16	261
9.6. Χημική συμπεριφορά	263
9.7. Υδρογονούχες ενώσεις	265
9.8. Σουλφίδια.....	267
9.9. Οξείδια	268
9.10. Οξείδια μικρότερου σθένους.....	271
9.11. Οξέα του θείου	272
Θειικό οξύ.....	273

9.12. Οξέα των Se και Te.....	276
9.13. Αλογονούχες ενώσεις.....	277
Διαλογονούχα	277
Τετραλογονούχα	279
Εξαφθοριούχα.....	279
Δεκαφθοριούχο διθείο.....	279
9.14. Οξοαλογονούχες ενώσεις.....	280
9.15. Ενώσεις θείου - αζώτου	281

10. ΟΜΑΔΑ 17 (VII_A)

Φθόριο, Χλώριο, Βρώμιο, Ιώδιο, Ασάτιο, Uus

10.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	283
10.2. Γενικά χαρακτηριστικά	285
10.3. Παραγωγή	287
10.4. Χρήσεις.....	290
10.5. Χημική συμπεριφορά	291
10.6. Υδρογονούχες ενώσεις	296
10.7. Υδροφθόριο.....	299
10.8. Υδροχλώριο.....	300
10.9. Υδροβρώμιο και Υδροϊώδιο.....	301
10.10. Οξειδία	301
Οξειδία φθορίου.....	301
Οξειδία χλωρίου	302
Οξειδία βρωμίου.....	303
Οξειδία ιωδίου.....	303
10.11. Οξο-οξέα των αλογόνων.....	304
Υποαλογονούχα οξέα	304
Αλογονώδη οξέα.....	305
Αλογονικά οξέα.....	305
Υπεραλογονικά οξέα	306
10.12. Ψευδαλογόνα	308

11. ΟΜΑΔΑ 18 (VIII_A) (Ευγενή αέρια)

Ήλιο, Νέο, Αργό, Κρυπτό, Ξένο, Ραδόνιο

11.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	309
11.2. Γενικά χαρακτηριστικά	310
11.3. Παραγωγή.....	311
11.4. Χρήσεις.....	312
11.5. Χημική συμπεριφορά	313

11.6. Χημική συμπεριφορά του Ξένου.....	316
11.7. Αλογονούχες ενώσεις του Ξένου.....	317
11.8. Οξυγονούχες ενώσεις του Ξένου.....	319
11.9. Άλλες ενώσεις του Ξένου.....	321
11.10. Χημική συμπεριφορά των άλλων ευγενών αερίων.....	322

12. ΟΜΑΔΑ 11 (I_B)

Χαλκός, Άργυρος, Χρυσός, Uun

12.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων	323
12.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	324
12.3. Παραγωγή.....	326
12.4. Χρήσεις.....	328
12.5. Χημική συμπεριφορά.....	330
12.6. Οξείδια.....	334
12.7. Αλογονούχες ενώσεις	336
Αλογονούχα χαλκού.....	336
Αλογονούχα Ag και Au	337
12.8. Φωτογραφία.....	339
12.9. Οξοάλατα.....	339
Θειικός χαλκός.....	340
Νιτρικός χαλκός.....	340
Νιτρικός άργυρος.....	340
Νιτρικός χρυσός	341
12.10. Σύμπλοκες ενώσεις του Cu (I).....	341
Μονοπυρηνικά σύμπλοκα	341
Διπυρηνικά σύμπλοκα.....	343
Τετραπυρηνικά σύμπλοκα.....	343
12.11. Σύμπλοκες ενώσεις του Cu (II)	344
12.12. Σύμπλοκες ενώσεις των Ag και Au.....	347
12.13. Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις	349

13. ΟΜΑΔΑ 12 (II_B)

Ψευδάργυρος, Κάδμιο, Υδράργυρος, Uub

13.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	351
13.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	353
13.3. Παραγωγή.....	355
13.4. Χρήσεις.....	357
13.5. Χημική συμπεριφορά	358

13.6.	Ενώσεις των στοιχείων.....	359
13.7.	Οξείδια και υδροξείδια.....	360
13.8.	Αλογονούχες ενώσεις.....	362
	Διαλογονούχα Zn και Cd.....	362
	Διαλογονούχα υδραργύρου.....	363
	Μονοαλογονούχα.....	364
13.9.	Ισορροπία Hg^I-Hg^{II}	365
13.10.	Χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις του Hg.....	366
13.11.	Θειούχες ενώσεις.....	367
13.12.	Αμαλγάματα.....	368
13.13.	Σύμπλοκες ενώσεις.....	368
	Αλογονούχα σύμπλοκα.....	370
	Οξυγονούχα και θειούχα σύμπλοκα.....	370
	Σύμπλοκα αζώτου και φωσφόρου.....	372

14. ΟΜΑΔΑ 3 (III_B)

Σκάνδιο, Ύτριο, Λανθάνιο, Ακτίνιο

14.1.	Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	373
14.2.	Γενικά χαρακτηριστικά.....	375
14.3.	Παραγωγή.....	376
14.4.	Χρήσεις.....	376
14.5.	Χημική συμπεριφορά.....	378
14.6.	Υδρογονούχες ενώσεις.....	379
14.7.	Οξείδια και υδροξείδια.....	379
14.8.	Αλογονούχες ενώσεις.....	380
14.9.	Σύμπλοκες ενώσεις.....	381

15. ΛΑΝΘΑΝΙΔΕΣ

15.1.	Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	383
15.2.	Γενικά χαρακτηριστικά.....	385
15.3.	Χρώμα των λανθανίδων.....	387
15.4.	Παραγωγή.....	388
15.5.	Χρήσεις.....	390
15.6.	Χημική συμπεριφορά.....	393
15.7.	Ενώσεις των λανθανίδων.....	395
15.8.	Οξείδια και υδροξείδια.....	396
15.9.	Αλογονούχες ενώσεις.....	396
15.10.	Σύμπλοκες ενώσεις.....	397

16. ΑΚΤΙΝΙΔΕΣ

16.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	403
16.2. Γενικά χαρακτηριστικά	404
16.3. Χρώμα των ακτινίδων.....	407
16.4. Παραγωγή των ακτινίδων.....	408
16.5. Χρήσεις των ακτινίδων	408
16.6. Χημική συμπεριφορά	410
16.7. Ουράνιο, Θόριο, Πλουτώνιο	411
Ουράνιο	411
Θόριο	411
Πλουτώνιο.....	412
16.8. Οξείδια και υδροξείδια.....	412
16.9. Αλογονούχες ενώσεις.....	413
Διαλογονούχα.....	413
Τριαλογονούχα.....	413
Τετραλογονούχα.....	414
Πενταλογονούχα	414
Εξαλογονούχα	414
16.10. Σύμπλοκες ενώσεις	415
Οξειδωτική κατάσταση +5	415
Οξειδωτική κατάσταση +4	416

17. ΟΜΑΔΑ 4 (IV_B)**Τιτάνιο, Ζιρκόνιο, Άφνιο, Ραδερφόδιο**

17.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	417
17.2. Γενικά χαρακτηριστικά	418
17.3. Παραγωγή.....	420
17.4. Χρήσεις.....	421
17.5. Χημική συμπεριφορά	423
17.6. Οξείδια	425
17.7. Τιτανικά άλατα.....	426
17.8. Ενώσεις με οξοανιόντα	427
17.9. Αλογονούχες ενώσεις.....	428
Διαλογονούχα.....	428
Τριαλογονούχα	428
Τετραλογονούχα.....	430
17.10. Σύμπλοκες ενώσεις	432
Οξειδωτική κατάσταση +3	432
Οξειδωτική κατάσταση +4	433
Χαμηλότερες οξειδωτικές καταστάσεις	437

18. ΟΜΑΔΑ 5 (V_B)**Βανάδιο, Νιόβιο, Ταντάλιο, Δούβνιο**

18.1. Εισαγωγή. Αφθονία στοιχείων.....	439
18.2. Γενικά χαρακτηριστικά	440
18.3. Παραγωγή.....	441
18.4. Χρήσεις.....	443
18.5. Χημική συμπεριφορά	444
18.6. Οξειδία και οξοανιόντα.....	445
18.7. Βαναδικά	446
18.8. Αλογονούχες ενώσεις.....	448
Διαλογονούχα	448
Τριαλογονούχα.....	449
Τετραλογονούχα	450
Πενταλογονούχα.....	450
18.9. Σύμπλοκες ενώσεις	452
Οξειδωτική κατάσταση +2.....	452
Οξειδωτική κατάσταση +3.....	452
Οξειδωτική κατάσταση +4.....	454
Οξειδωτική κατάσταση +5.....	455
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις.....	456

19. ΟΜΑΔΑ 6 (VI_B)**Χρώμιο, Μολυβδαίνιο, Βολφράμιο, Σημπόργιο**

19.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων	459
19.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	460
19.3. Παραγωγή.....	461
19.4. Χρήσεις.....	463
19.5. Χημική συμπεριφορά.....	465
19.6. Οξειδία.....	466
19.7. Αλογονούχες ενώσεις	468
Διαλογονούχα.....	468
Τριαλογονούχα.....	470
Τετραλογονούχα.....	471
Πενταλογονούχα	471
Εξαλογονούχα	471
Οξοαλογονούχα	471
19.8. Χρωμικά, μολυβδαινικά και βολφραμικά	473
Χρωμικό νάτριο	475
19.9. Κιανά οξειδία	475
19.10. Μπρούντζοι Μο και W	476
19.11. Σύμπλοκες ενώσεις	477

Οξειδωτική κατάσταση +2.....	477
Οξειδωτική κατάσταση +3.....	480
Οξειδωτική κατάσταση +4.....	481
Οξειδωτική κατάσταση +5.....	482
Οξειδωτική κατάσταση +6.....	483
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις.....	484

20. ΟΜΑΔΑ 7 (VII_B)

Μαγγάνιο, Τεχνήτιο, Ρήνιο, Μπόριο

20.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	485
20.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	486
20.3. Παραγωγή.....	487
20.4. Χρήσεις.....	489
20.5. Χημική συμπεριφορά.....	490
20.6. Οξειδία του μαγγανίου.....	493
20.7. Οξειδία των τεχνητίου και ρηνίου.....	495
20.8. Οξοανιόντα.....	496
Μαγγανικά ιόντα.....	496
Υπερμαγγανικά ιόντα.....	497
Υπερτεχνικά, Υπερρηνικά.....	498
20.9. Αλογονούχες ενώσεις.....	498
Διαλογονούχα.....	498
Τριαλογονούχα.....	499
Τετραλογονούχα.....	500
20.10. Σύμπλοκες ενώσεις.....	500
Οξειδωτική κατάσταση +2.....	500
Οξειδωτική κατάσταση +3.....	503
Οξειδωτική κατάσταση +4.....	503
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις.....	504

21. ΟΜΑΔΑ 8 (VIII_B)

Σίδηρος, Ρουθένιο, Όσμιο, Χάσιο

21.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	507
21.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	508
21.3. Παραγωγή του σιδήρου. Χάλυβες.....	509
21.4. Διαχωρισμός των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου.....	512
21.5. Χρήσεις.....	516
21.6. Χημική συμπεριφορά.....	517
21.7. Οξειδία.....	519
Οξειδία σιδήρου.....	519
Οξειδία ρουθηνίου και οσμίου.....	521

21.8. Αλογονούχες ενώσεις.....	522
Διαλογονούχες ενώσεις του σιδήρου.....	523
Τριαλογονούχες ενώσεις του σιδήρου.....	523
Αλογονούχες ενώσεις Ru και Os.....	523
21.9. Σύμπλοκες ενώσεις.....	525
Οξειδωτική κατάσταση +2.....	525
Οξειδωτική κατάσταση +3.....	529
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις.....	532

22. ΟΜΑΔΑ 9 (VIII_B)

Κοβάλτιο, Ρόδιο, Ιρίδιο, Μείτνέριο

22.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	533
22.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	534
22.3. Παραγωγή.....	535
22.4. Χρήσεις.....	536
22.5. Χημική συμπεριφορά.....	537
22.6. Ενώσεις των Co, Rh και Ir.....	539
22.7. Οξείδια του Κοβαλτίου.....	539
22.8. Οξείδια των Rh και Ir.....	540
22.9. Αλογονούχες ενώσεις.....	540
Αλογονούχα κοβαλτίου.....	540
Αλογονούχα Rh και Ir.....	541
22.10. Σύμπλοκες ενώσεις.....	542
Οξειδωτική κατάσταση +2.....	542
Οξειδωτική κατάσταση +3.....	547
Οξειδωτική κατάσταση +4.....	549
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις.....	549

23. ΟΜΑΔΑ 10 (VIII_B)

Νικέλιο, Παλλάδιο, Λευκόχρυσος, Uun

23.1. Εισαγωγή. Αφθονία των στοιχείων.....	551
23.2. Γενικά χαρακτηριστικά.....	552
23.3. Παραγωγή.....	553
23.4. Χρήσεις.....	555
23.5. Χημική συμπεριφορά.....	556
23.6. Οξείδια.....	558
23.7. Αλογονούχες ενώσεις.....	558
Διαλογονούχα.....	559

Τριαλογονούχα.....	560
23.8. Σύμπλοκες ενώσεις.....	560
Οξειδωτική κατάσταση +2	560
Άλλες οξειδωτικές καταστάσεις.....	565

Παράρτημα Α

Πολύτιμοι και Ημιπολίτιμοι λίθοι (Πετράδια).....	567
---	------------

Παράρτημα Β

Ατομικά βάρη των στοιχείων.....	568
--	------------

<i>Βιβλιογραφία.....</i>	<i>573</i>
--------------------------	------------

<i>Ευρετήριο όρων.....</i>	<i>577</i>
----------------------------	------------

Περιοδικός πίνακας των στοιχείων

IA

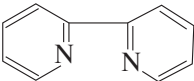
VIIIA

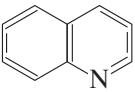


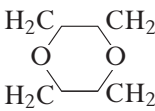
1 H 1.00797 Hydrogen Υδρογόνο																	2 He 4.0026 Helium Ήλιο						
3 Li 6.939 Lithium Λίθιο	4 Be 9.0122 Beryllium Βηρύλλιο																	5 B 10.811 Boron Βόριο	6 C 12.01115 Carbon Ανθρακας	7 N 14.0067 Nitrogen Άζωτο	8 O 15.9994 Oxygen Οξυγόνο	9 F 18.9984 Fluorine Φθόριο	10 Ne 20.183 Neon Νέον
11 Na 22.9898 Sodium Νάτριο	12 Mg 24.312 Magnesium Μαγνήσιο																	13 Al 26.9815 Aluminum Αργίλιο	14 Si 28.086 Silicon Πυρίτιο	15 P 30.9738 Phosphorus Φωσφορος	16 S 32.064 Sulfur Θείο	17 Cl 35.453 Chlorine Χλωρίο	18 Ar 39.948 Argon Αργό
19 K 39.102 Potassium Κάλιο	20 Ca 40.08 Calcium Ασβέστιο	21 Sc 44.956 Scandium Σκάνδιο	22 Ti 47.90 Titanium Τίτανο	23 V 50.942 Vanadium Βανάδιο	24 Cr 51.996 Chromium Χρώμιο	25 Mn 54.938 Manganese Μαγγάνιο	26 Fe 55.847 Iron Σίδηρος	27 Co 58.933 Cobalt Κοβάλτιο	28 Ni 58.71 Nickel Νικέλιο	29 Cu 63.54 Copper Χαλκός	30 Zn 65.37 Zinc Ψευδάργυρος	31 Ga 69.72 Gallium Γάλλιο	32 Ge 72.59 Germanium Γερμάνιο	33 As 74.922 Arsenic Αρσενικό	34 Se 78.96 Selenium Σελήνιο	35 Br 79.909 Bromine Βρώμιο	36 Kr 83.80 Krypton Κρυπτό						
37 Rb 85.47 Rubidium Ρουβίδιο	38 Sr 87.62 Strontium Στρόντιο	39 Y 88.905 Yttrium Ύτριο	40 Zr 91.22 Zirconium Ζιρκόνιο	41 Nb 92.906 Niobium Νιόβιο	42 Mo 95.94 Molybdenum Μολυβδένιο	43 Tc 98 Technetium Τεχνητό	44 Ru 101.07 Ruthenium Ρουθένιο	45 Rh 102.905 Rhodium Ρόδιο	46 Pd 106.4 Palladium Παλλάδιο	47 Ag 107.870 Silver Άργυρος	48 Cd 112.404 Cadmium Κάδμιο	49 In 114.82 Indium Ίνδιο	50 Sn 118.69 Tin Κασσίτερος	51 Sb 121.75 Antimony Αντιμόνιο	52 Te 127.60 Tellurium Τελουρίο	53 I 126.904 Iodine Ιώδιο	54 Xe 131.30 Xenon Ξένο						
55 Cs 132.905 Cesium Καίσιο	56 Ba 137.34 Barium Βάριο	57 La* 138.91 Lanthanum Λουθέτιο	72 Hf 178.49 Hafnium Ηφνίο	73 Ta 180.948 Tantalum Ταντάλιο	74 W 183.85 Wolfram Βολφράμιο	75 Re 186.2 Rhenium Ρηνίο	76 Os 190.2 Osmium Όσμιο	77 Ir 192.2 Iridium Ιρίδιο	78 Pt 195.09 Platinum Λευκόχρυσος	79 Au 196.967 Gold Χρυσός	80 Hg 200.59 Mercury Υδράργυρος	81 Tl 204.37 Thallium Θάλλιο	82 Pb 207.19 Lead Μόλυβδος	83 Bi 208.980 Bismuth Βισμούθιο	84 Po (210) Polonium Πολώνιο	85 At (210) Astatine ΑΣτάτιο	86 Rn (222) Radon Ραδόνιο						
87 Fr (223) Francium Φράνσιο	88 Ra (226) Radium Ραδίο	89 Ac** (227) Actinium Ακτινίο	104 Rf (261) Rutherfordium Ραθερφόρδιο	105 Db (262) Dubnium Δουβνίο	106 Sg (263) Seaborgium Σημπόργιο	107 Bh (264) Bohrium Μπόριο	108 Hs (265) Hassium Χάσσιο	109 Mt (266) Meitnerium Μαϊτνέριο	110 Ds 261.9 Darmstadtium * δλιουμ	111 Rg 271.8 Roentgenium * ρούντιουμ	112 Uub 276.8 Ununbium * μπιουμ	113 Uut 283 Ununtrium * τριουμ	114 Uuq 289 Ununquadium * κουάντιουμ	115 Uup 288 Ununpentium * πέμπτιουμ	116 Uuh 288 Ununhexium * έξιουμ	117 Uus 288 Ununseptium * σέπτιουμ	118 Uuo 288 Ununoctium * όκτιουμ						

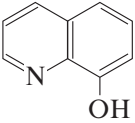
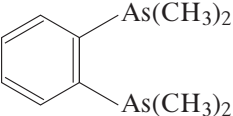
- Αέρια
- Υγρά σ.τ. < 30°
- Στερεά
- Τεχνητά

* 58 Ce 140.12 Cerium [Xe]4f5d6s² Αμμήριο	* 59 Pr 140.907 Praseodymium [Xe]4f5d6s² Πρασεόδμιο	60 Nd 144.24 Neodymium [Xe]4f5d6s² Νεοδύμιο	61 Pm (147) Promethium [Xe]4f5d6s² Προμηθίο	62 Sm 150.35 Samarium [Xe]4f5d6s² Σαμάριο	63 Eu 151.96 Europium [Xe]4f5d6s² Ευρώπιο	64 Gd 157.25 Gadolinium [Xe]4f5d6s² Γαδολίνιο	65 Tb 158.924 Terbium [Xe]4f5d6s² Τέρβιο	66 Dy 162.50 Dysprosium [Xe]4f5d6s² Δυσπρόσιο	67 Ho 164.930 Holmium [Xe]4f5d6s² Όλμο	68 Er 167.26 Erbium [Xe]4f5d6s² Έρβιο	69 Tm 168.934 Thulium [Xe]4f5d6s² Θούλιο	70 Yb 173.04 Ytterbium [Xe]4f5d6s² Υττέριο	71 Lu 174.97 Lutetium [Xe]4f5d6s² Λουτέτιο
** 90 Th 232.038 Thorium [Rn]5f6d7s² Θόριο	91 Pa (231) Protactinium [Rn]5f6d7s² Πρωτακτινίο	92 U 238.03 Uranium [Rn]5f6d7s² Ουράνιο	93 Np (237) Neptunium [Rn]5f6d7s² Νεπτούνιο	94 Pu (242) Plutonium [Rn]5f6d7s² Πλουτόνιο	95 Am (243) Americium [Rn]5f6d7s² Αμερικόιο	96 Cm (247) Curium [Rn]5f6d7s² Κούριοιο	97 Bk (247) Berkelium [Rn]5f6d7s² Μπερκέλιο	98 Cf (249) Californium [Rn]5f6d7s² Καλιφόρνιο	99 Es (254) Einsteinium [Rn]5f6d7s² Αϊνστάινιο	100 Fm (253) Fermium [Rn]5f6d7s² Φέρμιουμ	101 Md (256) Mendelevium [Rn]5f6d7s² Μεντελέβιο	102 No (254) Nobelium [Rn]5f6d7s² Νομπέλιο	103 Lr (257) Lawrencium [Rn]5f6d7s² Λωρένσιο

ΚΥΡΙΟΤΕΡΕΣ ΣΥΝΤΙΜΗΣΕΙΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Όνομασία	Συντ/φία	Χημικός τύπος
Αιθυλενοδιαμίνη	en	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Αιθυλενοδιαμινοτετραοξικό	EDTA	$(\text{^-OOCCH}_2\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$
Αιθύλιο	Et	C_2H_5
Ακετυλακετόνη	acacH	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
Ακετυλακετονικό ιόν	acac	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{O})\text{CH}_3$
Ακετονιτρίλιο	MeCN	CH_3CN
Ακετύλιο	Ac	CH_3CO
Αλογόνο	X	$\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$
Βουτύλιο	Bu	C_4H_9
Διθειοκαρβαμιδικό	R_2dtc	$\text{R}_2\text{N}-\text{C} \begin{array}{l} \text{//} \text{S} \\ \text{//} \text{S} \end{array}$
Διμεθυλογλυοξίμη	DMGH ₂	$\text{CH}_3\text{C}(\text{=NOH})\text{C}(\text{=NOH})\text{CH}_3$
Διμεθυλοφορμαμίδιο	DMF	HCONMe_2
2,2'-διπυριδίνη	dipy	
1,2-δισ(διαιθυλοφωσφίνο)αιθάνιο	depe	$\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$
1,2-δισ(διαιθυλοφωσφίνο)μεθάνιο	depn	$\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{PEt}_2$
1,2-δισ(διμεθυλοφωσφίνο)αιθάνιο	dmpe	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$
1,2-δισ(διφαινυλοφωσφίνο)αιθάνιο	dppe	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
Θειοκυανικό ιόν		NCS^-
Θειουρία	tu	$\text{H}_2\text{NC}(\text{S})\text{NH}_2$

Όνομασία	Συντ/φία	Χημικός τύπος
Ισοθειοκυανικό ιόν		SCN ⁻
Ισοκυανικό		OCN ⁻
Ισοπροπύλιο	i-pr	$-\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$
Κινολίνη	qn	
Κυανικό		NCO ⁻
Κυκλοπενταδιένιο	Cr	
Μεθυλαμίνη	MeNH ₂	H ₃ C-NH ₂
Μεθανόλη	MeOH	CH ₃ OH
Μεθύλιο	Me	CH ₃
Μέταλλο	M	κεντρικό άτομο
Οξαλικό ιόν	ox	$\begin{matrix} \text{COO}^- \\ \\ \text{COO}^- \end{matrix}$
Οξικό ιόν	Ac	CH ₃ COO ⁻
Προπυλενοδιαμίνη	pn	H ₂ NCH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂
Προπύλιο	Pr	C ₃ H ₇
Πυριδίνη	py	
Πορφυρίνη	porph	
Ισοβουτύλιο	Bu'	(CH ₃) ₃ C
Στοιχείο των ακτινιδών	An	
Στοιχείο των λανθανιδών	Ln	
Συναρμοστής	L	
Τετραϋδροφουράνιο	THF	
Τριαιθυλενοτετραμίνη	trien	(CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂) ₂

Όνομασία	Συντ/φία	Χημικός τύπος
Τρικυκλοεξυλοφωσφίνη	P(Cy) ₃	$\text{H}_{12}\text{C}_6-\text{CH}_2-\text{P} \begin{cases} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{12} \\ \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_{12} \end{cases}$
Τριμεθυλοφωσφίνη	Me ₃ P	$\text{H}_3\text{C}-\text{P} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$
Τρις-(2-αμινοαιθυλ)αμίνη	Tren	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$
Τριφαινυλοφωσφίνη	Ph ₃ P	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{P} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$
Τριφαινυλοφωσφινόξειδιο	Ph ₃ PO	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$
8-υδροξυκινολίνη	HOqun	
Φαινανθρολίνη	phen	1,10-φαινανθρολίνη
Φαινύλιο	Ph	C_6H_5
Φαινυλο-δισ (διμεθυλαρσίνη)	diars	

ΠΡΟΣΘΕΤΕΣ ΕΠΕΞΗΓΗΣΕΙΣ

Å	Angström, 10^{-10} m
a, b, c	σταθερές κυψελίδας
amu	μονάδα ατομικής μάζας
BM	μαγνητόνη Bohr
cm^{-1}	αριθμός κύματος
CT	φάσματα μεταφοράς φορτίου
D	Debye, μονάδα διπολικής ροπής
ϵ	συντελεστής μοριακής απόσβεσης
eV	ηλεκτρονιοβόλτ
Z	ατομικός αριθμός
h	σταθερά Planck
η	δεσμοί επαφής (hapto)
μ	μαγνητική ροπή σε μαγνητόνες Bohr
ν	συχνότητα (cm^{-1})
n	συναρμογή σ- ή π-δεσμού με το μέταλλο
nm	νανόμετρα, 10^{-9} m
NMR	πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός
O_h	οκταεδρική δομή
pm	πικόμετρα, 10^{-12} m
σ.ζ.	σημείο ζέσης
σ.τ.	σημείο τήξης
T_h	τετραεδρική δομή
χ	μαγνητική επιδεκτικότητα
ψ	ψευδοκρυσταλλική δομή

1^ο Κεφάλαιο

Υδρογόνο

	1						18
H	2						He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Uuf	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo

1.1. Γενικά

Η περιγραφή της χημικής συμπεριφοράς και των ιδιοτήτων των στοιχείων και των ενώσεων μπορεί να γίνει πολύ εύκολα με τη βοήθεια του Περιοδικού Πίνακα. Οι σχέσεις των ομάδων και των περιόδων μπορούν να βοηθήσουν στη συγκεντρωτική ταξινόμηση των πληροφοριών, αλλά σε μια ειδική πρωταρχική μελέτη, πρέπει να γίνει η εξαίρεση δύο στοιχείων, του υδρογόνου και του οξυγόνου.

Το υδρογόνο εξετάζεται χωριστά επειδή είναι το μοναδικό και το μόνο δραστικό στοιχείο της περιόδου 1. Η περίοδος 1 έχει μόνο δύο στοιχεία και δεν μπορεί να συσχετισθεί με τις άλλες περιόδους. Ιδιαίτερα το υδρογόνο δεν μπορεί να είναι αποκλειστικά, ή ακόμα κατά προσέγγιση, συνδεδεμένο με καμιά από τις ομάδες του Περιοδικού Πίνακα. Έτσι είναι καλύτερα να εξετασθεί μόνο του. Το άλλο στοιχείο, το οξυγόνο, σχηματίζει χαρακτηριστικές ενώσεις πρακτικά με όλα τα άλλα στοιχεία. Έτσι, η γενική του χημεία αναπτύσσεται πριν από τη χημεία των παραγώγων του.

Το υδρογόνο ($Z = 1$) έχει ένα πρωτόνιο στον πυρήνα του και ένα τροχιακό ηλεκτρόνιο. Στη βασική κατάσταση περιγράφεται ως μια κυματική συνάρτηση $1s$, αλλά σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Pauli, θα μπορούσε να υπάρχει ένα άλλο ηλεκτρόνιο με την ίδια κυματική συνάρτηση με τον όρο ότι το spin του είναι διαφορετικό. Αυτό σημαίνει ότι τα άτομα του υδρογόνου μπορούν να ενωθούν είτε μεταξύ τους σε μόρια H_2 , είτε με άλλα άτομα με σχηματισμό υδρογονούχων ενώσεων. Κατά συνέπεια η χημεία του υδρογόνου είναι ουσιαστικά η ικανότητα του απλού μορίου να αντιδρά με πολλά στοιχεία για να σχηματίσει μεγάλη ποικιλία ενώσεων.

Το οξυγόνο ($Z = 8$) έχει διαμόρφωση $1s^2 2s^2 2p^4$. Είναι το δεύτερο στη σειρά στοιχείο από την άποψη της ηλεκτραρνητικότητας μετά το φθόριο και σχηματίζει ενώσεις με όλα τα άλλα στοιχεία εκτός από τα ελαφρότερα ευγενή αέρια. Ιστορικά, η μελέτη των ενώσεων του οξυγόνου ήταν σημαντική στην ανάπτυξη των αρχών της χημείας και στη μελέτη των ιδιοτήτων των άλλων στοιχείων. Μια από αυ-

τές τις ενώσεις, το νερό, είναι το πιο σημαντικό αντιδραστήριο στη χημεία. Έχει τεράστια τεχνολογική σπουδαιότητα, αποτελεί μεγάλο τμήμα του ανθρώπινου βιολογικού περιβάλλοντος και είναι ο διαλύτης στον οποίο γίνονται οι διεργασίες του ανθρώπινου μεταβολισμού.

1.2. Αφθονία του υδρογόνου

Το υδρογόνο είναι το πρώτο στοιχείο στον Περιοδικό Πίνακα. Είναι γνωστά τρία ισότοπα από τα οποία το πιο άφθονο, με μαζικό αριθμό 1, έχει ένα πρωτόνιο στον πυρήνα του.

Πίνακας 1.1. Σχετική αφθονία των στοιχείων (ολικός αριθμός ατόμων)

Σύσταση ανθρώπινου σώματος, %		Σύσταση Ωκεανών, %		Σύσταση στερεού φλοιού της γης, %	
H	63	H	66	O	46,6
O	25,5	O	33	Si	27,7
C	9,5	Cl	0,33	Al	8,1
N	1,4	Na	0,28	Fe	5,0
Ca	0,31	Mg	0,033	Ca	3,6
P	0,22	S	0,017	Na	2,8
Cl	0,03	Ca	0,006	K	2,6
K	0,06	K	0,006	Mg	2,1
S	0,05	C	0,0014	Ti	0,44
Na	0,03	Br	0,0005	H	0,14
Mg	0,01			C	0,20

Επειδή είναι πολύ μικρό και ευκίνητο πιστεύεται ότι έπαιξε σημαντικό ρόλο στη δημιουργία του σύμπαντος. Ο Prout είχε πει ότι όλα τα στοιχεία είναι προϊόντα συμπύκνωσης (πολυμερή) του υδρογόνου.

Οι φασματοσκοπικές αναλύσεις της ακτινοβολίας που εκπέμπουν τα άστρα έδειξαν ότι το υδρογόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο σ' όλο το σύμπαν. Παράδειγμα για το πιο κοντινό άστρο, τον ήλιο, υπολογίζεται ότι η μάζα του αποτελείται περίπου 90% από υδρογόνο. Η ατμόσφαιρα του Κρόνου και του Δία είναι πλούσια σε H₂. Το υδρογόνο που υπάρχει στον πυρήνα αυτών των δορυφόρων βρίσκεται κάτω από τρομακτικές πιέσεις και είναι πιθανό να παρουσιάζει τα χαρακτηριστικά των μετάλλων (μεταλλικό υδρογόνο). Στο στερεό φλοιό της γης

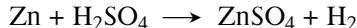
(ατμόσφαιρα, λιθόσφαιρα) βρίσκεται μόλις 0,14% και είναι από την άποψη του αριθμού των ατόμων, το τρίτο σε αφθονία μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο. Στον πίνακα 1.1 δίνεται η σχετική αφθονία των στοιχείων.

Το 16ο αιώνα ο Γερμανοελβετός αλχημιστής Παράκελσος ήταν ο πρώτος που παρατήρησε την έκλυση ενός εύφλεκτου αερίου κατά την κατεργασία ορισμένων μετάλλων με οξέα. Το 1766 ο Άγγλος χημικός H. Cavendish διαπίστωσε ότι το εύφλεκτο αέριο είναι μια απλή χημική ουσία. Το 1783 ο Γάλλος χημικός A. L. Lavoisier το ονόμασε υδρογόνο από το *ύδωρ-γεννώ* επειδή παρατήρησε ότι κατά την καύση του δίνει νερό.

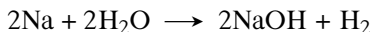
1.3. Παρασκευή

Στο σημείο αυτό θεωρείται σκόπιμο να αναφερθεί ότι για την παρασκευή ενός στοιχείου για βιομηχανική χρήση το πρωταρχικό που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι το κόστος παραγωγής. Για την εργαστηριακή, όμως, χρήση τα πιο σημαντικά είναι πόσο καθαρό και πόσο κατάλληλο είναι το στοιχείο τόσο για τη μελέτη των ιδιοτήτων του, όσο και για τη συμμετοχή του σε άλλες αντιδράσεις.

Η εργαστηριακή παρασκευή του υδρογόνου γίνεται με την επίδραση αραιού θειικού οξέος πάνω σε μεταλλικό Zn.

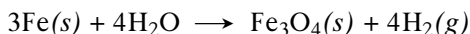


Γενικά, τα ηλεκτροθετικά μέταλλα όταν επιδράσουν στο νερό ελευθερώνουν υδρογόνο. Αυτό φαίνεται από την εξέταση του δυναμικού ηλεκτροδίου. Το δυναμικό του ηλεκτροδίου του υδρογόνου ως προς το ουδέτερο νερό είναι $-0,41 \text{ V}$. Σε αλκαλικό περιβάλλον είναι $E^\circ = -0,83 \text{ V}$. Έτσι, τα μέταλλα που έχουν πιο μεγάλο αρνητικό δυναμικό ηλεκτροδίου μπορούν ν' αντικαταστήσουν το H από το ουδέτερο νερό.



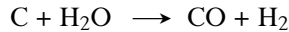
Στην περίπτωση του νατρίου η ταχύτητα της αντίδρασης είναι μεγάλη επειδή το NaOH διαλύεται στο νερό. Το μαγνήσιο επίσης αντιδρά γρήγορα αλλά στη συνέχεια η ταχύτητα της αντίδρασης ελαττώνεται επειδή η συγκέντρωση των ιόντων Mg^{2+} και OH^- φθάνει το γινόμενο διαλυτότητας του υδροξειδίου του μαγνησίου. Τα μέταλλα με θετικό δυναμικό, παράδειγμα ο χαλκός, δεν αντιδρούν με το νερό.

Ο σίδηρος αντιδρά με υδρατμούς σε θερμοκρασία πάνω από 650°C .

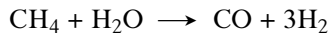


Η αντίδραση αυτή παλιότερα είχε χρησιμοποιηθεί για τη βιομηχανική παρασκευή του υδρογόνου (μέθοδος Bergius).

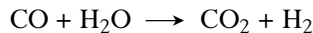
Μέχρι το 1940 το μεγαλύτερο μέρος του υδρογόνου που χρησιμοποιούταν στη βιομηχανία παρασκευαζόταν με τη διαβίβαση υδρατμών πάνω σε διάπυρο άνθρακα.



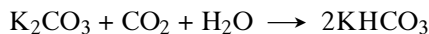
Σήμερα παράγεται με οξείδωση του μεθανίου ή άλλων υδρογονανθράκων με υδρατμούς. Η οξείδωση γίνεται σε υψηλή θερμοκρασία (~500 °C) και παρουσία καταλυτών (Ni κ.ά.) σύμφωνα με την αντίδραση



Το μίγμα (CO+H₂) που παράγεται ονομάζεται **υδροαέριο**. Ο διαχωρισμός του CO και του H₂ μπορεί να γίνει με βάση τη διαφορά της πτητικότητας των δύο αερίων. Εάν όμως το μίγμα περάσει μαζί με υδρατμούς πάνω από καταλύτη οξειδίων Fe ή Ni το CO οξειδώνεται στους 300 °C σε CO₂.

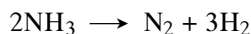


Το υδρογόνο απαλλάσσεται από το CO₂ με διοχέτευση του μίγματος σε διάλυμα K₂CO₃, οπότε σχηματίζεται όξινο ανθρακικό κάλιο.



Όταν στο παραγόμενο υδρογόνο συνυπάρχει μονοξείδιο του άνθρακα αυτό δεσμεύεται με κατεργασία του μίγματος με αμμωνιακό διάλυμα οξικού χαλκού (I).

Πολύ καθαρό υδρογόνο (99,9%) και χωρίς μεγάλη δαπάνη παρασκευάζεται κατά την ηλεκτρόλυση του νερού. Πολύ μικρές ποσότητες καθαρού υδρογόνου για βιομηχανική χρήση παράγονται με θερμική διάσπαση της αμμωνίας παρουσία καταλυτών οξειδίων του χαλκού και του ψευδαργύρου.



1.4. Χρήσεις

Σημαντικά ποσά υδρογόνου χρησιμοποιούνται για τη συνθετική παραγωγή της αμμωνίας και της μεθυλικής αλκοόλης. Η αμμωνία με τη μορφή διαφόρων αλάτων (NH₄NO₃) αποτελεί το κύριο συστατικό των αζωτούχων λιπασμάτων. Η μεθανόλη βρίσκει εφαρμογή στη σύνθεση των πλαστικών και συνθετικών ινών.

Τεράστιες ποσότητες υδρογόνου απαιτούνται για την καταλυτική υδρογόνωση των ακόρεστων φυτικών λαδιών και τη μετατροπή τους σε στερεά μαγειρικά λίπη (μαργαρίνη).

Το υδρογόνο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για την αναγωγή διαφόρων οξειδίων των μετάλλων και μετατροπή τους στα αντίστοιχα μέταλλα. Η ένωση του υδρογόνου με το οξυγόνο συνοδεύεται με έκλυση θερμότητας. Στην οξυυδροϊκή φλόγα αναπτύσσονται υψηλές θερμοκρασίες που βοηθούν στην κοπή και τη συγκόλληση των μετάλλων.

Το υδρογόνο μπορεί να καεί σε μηχανές εσωτερικής καύσης. Στα στοιχεία καύσης (fuel cells) η θερμική ενέργεια που εκλύεται κατά την καύση συχνά μετατρέπεται σε ηλεκτρική ενέργεια.

Μεγάλες ποσότητες υγρού υδρογόνου σε μίγμα με οξυγόνο ή φθόριο χρησιμοποιούνται ως καύσιμο των διαστημικών σκαφών και των ρουκετών. Παρόλο που είναι το φθηνότερο υλικό δεν βρίσκει εφαρμογή στην οικιακή οικονομία, επειδή δεν έχει λυθεί ακόμα το πρόβλημα της ασφαλούς αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής του.

Το δευτέριο χρησιμοποιείται ως ιχνηθέτης σε μελέτες που αφορούν την αποκάλυψη του μηχανισμού της κινητικής των χημικών αντιδράσεων. Βρίσκει επίσης εφαρμογή στη φασματοσκοπία NMR με τη χρήση δευτεριωμένων διαλυτών για την αποφυγή της επίδρασης των πρωτονίων, ^1H .

1.5. Ιδιότητες του υδρογόνου

Ορισμένες από τις ιδιότητες του υδρογόνου δίνονται στον πίνακα 1.2.

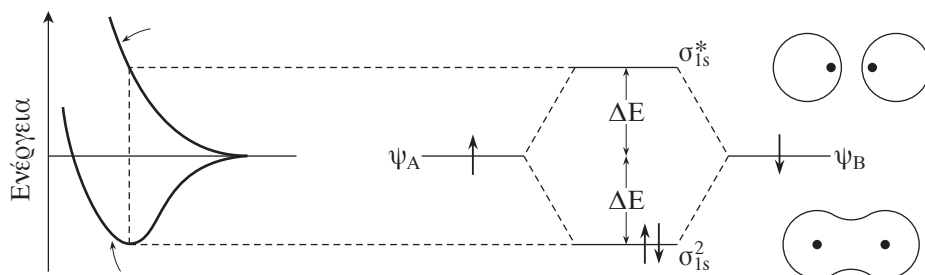
Πίνακας 1.2. Ιδιότητες των υδρογόνου, δευτερίου και τριτίου

Ιδιότητα	H_2	D_2	T_2
Σημείο τήξης (K)	13,96	18,73	20,62
Σημείο ζέσης (K)	20,39	23,67	25,04
Μήκος δεσμού (pm)	74,14	74,14	74,14
Ενέργεια διάσπασης ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	435,9	443,4	446,9
Ενέργεια εξαέρωσης ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	0,90	1,23	1,39

Τα πολύ χαμηλά σημεία τήξης και ζέσης δείχνουν ότι οι ενδομοριακές έλξεις είναι αρκετά μικρές. Επειδή έχει χαμηλό σημείο ζέσης χρησιμοποιείται ως μέσο για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών.

Στο ηλεκτρονιακό του περίβλημα έχει ένα ηλεκτρόνιο. Δύο άτομα ενώνονται και σχηματίζουν με κοινή συνεισφορά των ηλεκτρονίων τους το μόριο του υδρογόνου. Από τα δύο $1s$ ατομικά τροχιακά προέρχονται το δεσμικό μοριακό τροχιακό σ_{1s}^2 και το κενό αντιδεσμικό τροχιακό σ_{1s}^* (σχ. 1.1).

Το υδρογόνο έχει την τάση να ενώνεται με το οξυγόνο και γι αυτό σύμφωνα



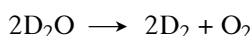
Σχήμα 1.1. Στάθμες ενέργειας του μορίου του H_2 . Το ΔE παριστάνει τη διαφορά ενέργειας ανάμεσα στα ενεργειακά επίπεδα των ξεχωριστών ατόμων και των μοριακών τροχιακών.

με τις κλασικές απόψεις περί οξειδοαναγωγής θεωρείται ως αντιπροσωπευτικό αναγωγικό στοιχείο. Έτσι, διάφορα οξείδια των μετάλλων ανάγονται σε υψηλές θερμοκρασίες στα αντίστοιχα μέταλλα. Χημικά το H_2 είναι ικανό, με κατάλληλες συνθήκες, να ενωθεί απευθείας με τα πιο πολλά στοιχεία.

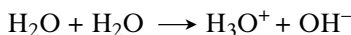
1.6. Ισότοπα του υδρογόνου

Το φυσικό υδρογόνο αποτελείται από τρία ισότοπα: το πρώτιο (1H), το δευτέριο ή βαρύ υδρογόνο (2H ή D) και το τρίτιο (3H ή T) (Πίνακας 1.2). Η ονοματολογία των δύο τελευταίων οφείλεται στις μεγάλες σχετικές διαφορές στις μάζες τους. Το δευτέριο περιέχει στον πυρήνα του ένα πρωτόνιο και ένα νετρόνιο και το τρίτιο ένα πρωτόνιο και δύο νετρόνια.

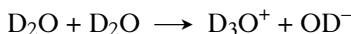
Το δευτέριο παρασκευάζεται από το βαρύ νερό, D_2O , με ηλεκτρόλυση



Οι χημικές ιδιότητες των ισότοπων είναι ποιοτικά σχεδόν ίδιες. Υπάρχουν όμως ποσοτικές διαφορές επειδή διαφέρει η μάζα τους (ισοτοπικό φαινόμενο). Παράδειγμα η σταθερά διάστασης του νερού στη συνήθη θερμοκρασία είναι $1,0 \times 10^{-14}$.



Η αντίστοιχη διάσταση για το βαρύ νερό

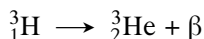


είναι $0,2 \times 10^{-14}$ που είναι σημαντικά πιο μικρή. Το ισοτοπικό φαινόμενο στις ταχύτητες των αντιδράσεων είναι ακόμα πιο σημαντικό. Παράδειγμα το κοινό υδρογόνο διασπάται 18 φορές ταχύτερα σε σχέση με το δεσμό του ατόμου του δευτερίου. Επίσης το H_2O αντιδρά με το Cl_2 13,4 φορές πιο γρήγορα σε σχέση με το

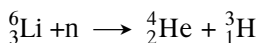
D₂O.

Για στοιχεία βαρύτερα από το υδρογόνο το ισοτοπικό φαινόμενο είναι πολύ μικρότερο. Παράδειγμα στα ισότοπα του ιωδίου παρόλο που οι ιδιότητές τους είναι παρόμοιες το ¹²⁷₅₃I αντιδρά 1,02 φορές ταχύτερα από το ¹²⁹₅₃I. Το ισοτοπικό φαινόμενο παραλείπεται για τα πολύ βαριά στοιχεία επειδή είναι πολύ μικρή η σχετική διαφορά της μάζας των ισωτόπων.

Το τρίτο δεν είναι σταθερό στη φύση. Είναι ραδιενεργό. Εκπέμπει ακτίνες β και μετατρέπεται στο ισότοπο του ηλίου ³₂He.



Τεχνητά παράγεται σε πυρηνικό αντιδραστήρα σύμφωνα με την αντίδραση



Χρησιμοποιείται ως ιχνηλάτης (tracer). Ο χρόνος υποδιπλασιασμού του είναι 12,4 χρόνια.

1.7. Ορθο- και παρα- υδρογόνο

Από τα φάσματα ταλάντωσης στην περιοχή του υπερόθρου (600-300 cm⁻¹) βρέθηκε ότι το μόριο του υδρογόνου βρίσκεται σε δύο ισομερείς μορφές. Το ορθο- και το παρα-υδρογόνο. Οι μορφές αυτές διαφέρουν στη φορά του σπιν των πρωτονίων των δύο πυρήνων (όχι των ηλεκτρονίων) που αποτελούν το μόριο του υδρογόνου. Όταν το σπιν έχει την ίδια φορά (παράλληλο) και στους δύο πυρήνες είναι το ορθο-υδρογόνο. Όταν έχει αντίθετη φορά (αντιπαράλληλο) είναι το παρα-υδρογόνο (σχ. 1.2).



Σχήμα 1.2. Σπιν πυρήνων ορθο- και παρα-υδρογόνου.

Το κοινό υδρογόνο στη συνήθη θερμοκρασία είναι μίγμα από τρεις όγκους ορθο-υδρογόνου και έναν όγκο παρα-υδρογόνου. Η συγκέντρωση του παρα-υδρογόνου αυξάνει όσο χαμηλώνει η θερμοκρασία. Ο διαχωρισμός τους γίνεται με την αέριο χρωματογραφία. Οι δύο μορφές παρουσιάζουν τις παρακάτω διαφορές:

1. Τα σημεία τήξης και ζέσης του παρα-υδρογόνου είναι πιο χαμηλά του ορθο-υδρογόνου.
2. Η ειδική θερμότητα και η θερμική αγωγιμότητα είναι πιο μεγάλες στο παρα-υδρογόνο.
3. Το παρα- είναι πιο πτητικό από το ορθο-υδρογόνο.

Η μετάπτωση $o\text{-H}_2 \rightarrow p\text{-H}_2$ είναι εξωθερμική. Πρακτικά καθαρό $p\text{-H}_2$ μπορεί να ληφθεί με καταλύτη ενεργό άνθρακα σε θερμοκρασία $-253,1\text{ }^\circ\text{C}$. Ο καταλύτης ευνοεί τη διάσπαση του $o\text{-H}_2$ σε άτομα, τα οποία ξαναενώνονται για να σχηματίσουν το $p\text{-H}_2$.

Κατά τη μετατροπή της μιας μορφής στην άλλη σχηματίζεται το μόριο H_3 ως κατάσταση μετάπτωσης. Η ενέργεια της βασικής κατάστασης του H_3 υπολογίστηκε θεωρητικά και επιβεβαιώθηκε πειραματικά με βάση τα δεδομένα των μετρήσεων της ενέργειας ενεργοποίησής του.

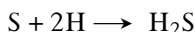
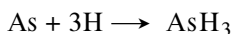
1.8. Δραστικές μορφές του υδρογόνου

Ατομικό υδρογόνο. Όταν το μόριο του υδρογόνου απορροφήσει ενέργεια διασπάται σε άτομα. Η διάσπαση αυτή μπορεί να γίνει και με ηλεκτρικές εκκενώσεις σε χαμηλή πίεση με ηλεκτρόδια αργιλίου. Δεν χρησιμοποιούνται άλλα μέταλλα (λευκόχρυσος, νικέλιο) γιατί αυτά καταλύουν την αντίστροφη πορεία, το σχηματισμό του μοριακού υδρογόνου.

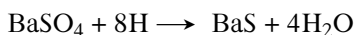
Για τη διάσπαση του δεσμού χρειάζεται ενέργεια $431,8\text{ kJ}$. Η διάσπαση είναι ενδοθερμική και αυξάνει με τη θερμοκρασία.



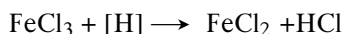
Το ατομικό υδρογόνο είναι πολύ πιο δραστικό από το μοριακό. Έτσι μπορεί να καεί και να δώσει πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Ακόμη μπορεί να αντιδράσει απευθείας με τα στοιχεία Ge , Sn , As , S και Te .



Επίσης μπορεί να προκαλέσει και αναγωγή του θειικού βαρίου σε θειούχο βάριο.



“Υδρογόνο εν τω γεννάσθαι”. Έχει παρατηρηθεί ότι το υδρογόνο τη στιγμή της παρασκευής του είναι πιο δραστικό από το συνήθες υδρογόνο. Έτσι, όταν διαβιβάζεται το κοινό υδρογόνο σε διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου δεν παρατηρείται καμιά μεταβολή. Όταν, όμως, στο διάλυμα προστεθεί μεταλλικός ψευδάργυρος, τότε ο Zn αντιδρά με το HCl που προέρχεται από την υδρόλυση του FeCl_3 και παράγει υδρογόνο που προκαλεί αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου.



Η δραστικότητα αυτού του υδρογόνου παλιότερα είχε αποδοθεί στο γεγονός ότι τη στιγμή της παρασκευής του βρίσκεται με τη μορφή ατόμων. Σήμερα περισσότε-

ρο ικανοποιητική είναι η άποψη ότι η δραστηκότητά του οφείλεται στο ό,τι βρίσκεται σε μεγάλη πίεση (συγκέντρωση) και στον πολύ λεπτό διαμερισμό του, με αποτέλεσμα με τη μορφή των πολύ μικρών φουσαλίδων να παρουσιάζει μεγάλη δραστηκή επιφάνεια.

1.9. Ενώσεις του υδρογόνου

Το υδρογόνο δεν είναι πολύ δραστηκό στοιχείο σε κανονικές συνθήκες. Η έλλειψη δραστηκότητας σχετίζεται μάλλον με την ισχύ του δεσμού H–H. Για να αντιδράσει το υδρογόνο είναι απαραίτητο να διασπασθεί και να δώσει άτομα.

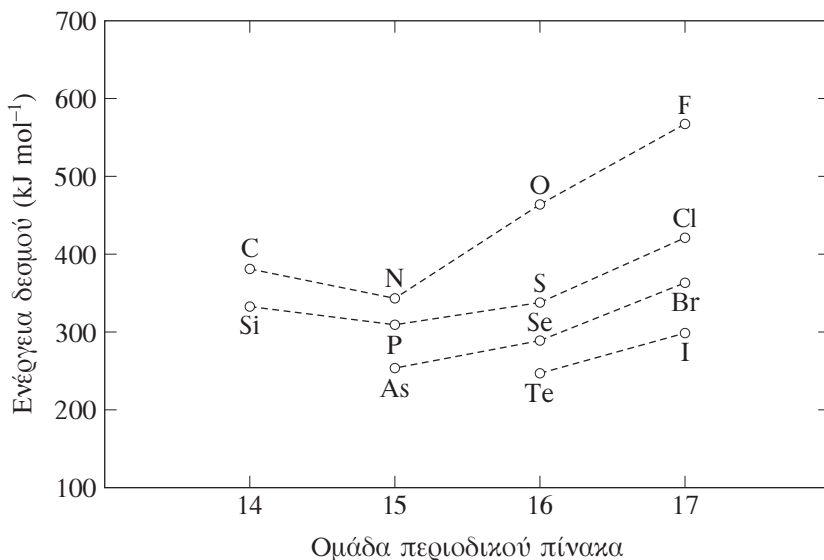
Γενικά στις ενώσεις του το υδρογόνο βρίσκεται στις οξειδωτικές καταστάσεις +1, –1 και 0. Στις πρώτες δύο περιπτώσεις το H σχηματίζει ενώσεις με την απώλεια του ηλεκτρονίου του ή με την πρόσληψη ενός άλλου ηλεκτρονίου. Ανάλογα με την ηλεκτραρνηκότηα του στοιχείου X που ενώνεται ο αριθμός οξειδωσης του H είναι +1 εάν το X είναι πιο ηλεκτραρνητικό από το H και –1 εάν το X είναι λιγότερο ηλεκτραρνητικό από το H. Έτσι έχοντας οξειδωτική κατάσταση +1 μοιάζει με τα αλκάλια. Το υδρογόνο έχει επίσης την τάση να δίνει ομοιοπολικούς δεσμούς, παρουσιάζοντας έτσι ιδιότητες ίδιες με τον άνθρακα. Τέλος, μοιάζει με τα αλογόνα, επειδή έχει την τάση να δίνει την οξειδωτική κατάσταση –1, σχηματίζοντας το ιόν H⁻. Το τελευταίο είναι πολύ μεγάλο σε μέγεθος σε αντίθεση με το πρωτόνιο που έχει πολύ μικρή ακτίνα. Το H⁻ είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από όλα τα αλογόνα εκτός από το ιώδιο.

Όλες οι ενώσεις που περιέχουν το δεσμό H–X ονομάζονται **υδρογονίδια**. Στον πίνακα 1.3 δίνεται η ισχύς του δεσμού μερικών υδρογονιδίων.

Πίνακας 1.3. Τιμές ενθαλπίας σχηματισμού $\Delta H_{σχ}$ (σε 25 °C) και αποστάσεις H–X ορισμένων υδρογονιδίων.

ουσία	$\Delta H_{σχ}$ (kJ mol ⁻¹)	X–H(Å)	ουσία	$\Delta H_{σχ}$ (kJ mol ⁻¹)	X–H(Å)
LiH	–90,7	2,04	NH ₃	46,0	1,012
NaH	–56,2	2,44	PH ₃	5,4	1,419
KH	–57,5	2,85	AsH ₃	66,2	1,519
MgH ₂	–74,5	—	H ₂ O	–284,4	0,957
SrH ₂	–176,5	2,50	H ₂ S	–20,0	1,328
BaH ₂	–171,5	2,67	H ₂ Se	85,4	1,460
CH ₄	–74,5	1,093	HF	–267,3	0,917
SiH ₄	30,4	1,480	HCl	–91,9	1,274
CeH ₄	90,0	1,527	HBr	–36,1	1,408

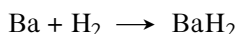
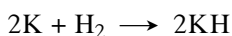
Το σχήμα 1.3 δίνει τις τιμές ισχύος του δεσμού H-X σε σχέση με τη θέση του στοιχείου στον Περιοδικό Πίνακα.



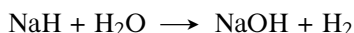
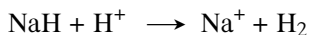
Σχήμα 1.3. Μεταβολή της ισχύος του δεσμού H-X, όπου X στοιχείο των ομάδων 14, 15, 16 και 17.

Αλατοειδή υδρογονίδια

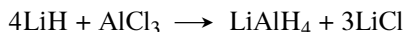
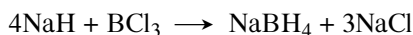
Οι υδρογονούχες ενώσεις των αλκαλιμετάλλων και των αλκαλικών γαιών ονομάζονται αλατοειδή υδρογονίδια. Παρασκευάζονται με απευθείας αντίδραση των μετάλλων με υδρογόνο.



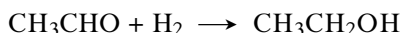
Είναι ισχυρά αναγωγικά αντιδραστήρια. Με ηλεκτρόλυση των τμημάτων τους εκλύουν το υδρογόνο στην άνοδο.



Το ιόν H^- μπορεί να δώσει το ζεύγος των ηλεκτρονίων που έχει και να σχηματίσει **σύμπλοκα υδρογονίδια**, τα οποία χρησιμοποιούνται πρακτικά και αυτά ως αναγωγικά αντιδραστήρια



Το υδρογονούχο αργιλιολίθιο γνωστό ως **λιθάλι** (lithal) χρησιμοποιείται ως ισχυρό αναγωγικό αντιδραστήριο στην οργανική χημεία. Έτσι, μέσα σε διάλυμα ξηρού αιθέρα, ανάγει την ακεταλδεΐδη σε αλκοόλη.



Μη στοιχειομετρικά υδρογονίδια

Η οξειδωτική κατάσταση 0 αποτελεί μια ειδική περίπτωση. Το υδρογόνο αντιδρά με τα μεταβατικά μέταλλα όπως είναι το ουράνιο, ο χαλκός και το παλλάδιο και σχηματίζει σκληρές και με μεταλλική λάμψη ουσίες. Σε μερικές περιπτώσεις, όπως είναι το υδρογονούχο ουράνιο, UH_3 , υπάρχει στοιχειομετρική αναλογία δηλαδή ο αριθμός των ατόμων του υδρογόνου ανά άτομο μετάλλου είναι σταθερός και ακέραιος αριθμός. Σε άλλες περιπτώσεις όπως είναι το υδρογονούχο παλλάδιο PdH_n η ένωση δεν ανταποκρίνεται στη στοιχειομετρική αναλογία σύμφωνα με το νόμο του Proust. Παράδειγμα αποτελούν οι γνωστές ενώσεις: PdH_n , Pd_2H , PdH , PdH_2 , $\text{TiH}_{1,73}$ και $\text{VH}_{0,6}$.

Η κατάσταση του υδρογόνου σ' αυτά τα μεταλλικά υδρογονίδια δεν έχει προσδιοριστεί με ακρίβεια. Είναι πιθανόν, το υδρογόνο να βρίσκεται στη μορφή των ατόμων ή να διίσταται σ' ένα πρωτόνιο και ένα μη εντοπισμένο ηλεκτρόνιο. Όταν το υδρογόνο διαχέεται στο μέταλλο υπάρχει πιθανότητα το άτομο H να συμπληρώσει τα κενά στο πλέγμα του μετάλλου. Το σύστημα μεταλλο-υδρογόνο συμπεριφέρεται ως "χρωματικό υλικό" και δικαιολογεί με αυτόν τον τρόπο την καταλυτική συμπεριφορά των μετάλλων στις αντιδράσεις υδρογόνωσης. Ο καταλύτης θεωρείται ότι αντιδρά με τη μετατροπή του υδρογόνου σε άτομα H τα οποία αντιδρούν με μεγαλύτερη ταχύτητα από το μοριακό H_2 .

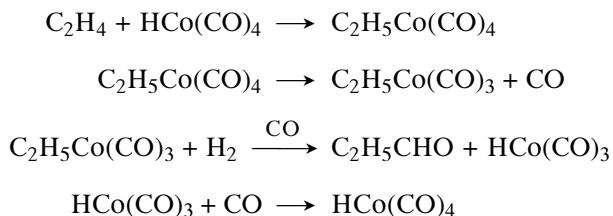
1.10. Ενεργοποίηση του υδρογόνου

Το μοριακό υδρογόνο δεν είναι δραστικό στοιχείο. Μπορεί όμως να ενεργοποιηθεί και να αντιδράσει με πολλά στοιχεία ή χημικές ενώσεις σε υψηλές θερμοκρασίες ή με την παρουσία καταλυτών.

Η ενεργοποίηση του υδρογόνου μπορεί να γίνει επίσης με την παρουσία ορισμένων συμπλόκων ενώσεων με τις οποίες το μόριο του υδρογόνου σχηματίζει ενδιάμεση ασταθή ένωση. Παράδειγμα η καταλυτική υδρογόνωση των ελαίων σε λίπη θεωρείται ότι γίνεται με ενδιάμεσο σχηματισμό μιας ασταθούς σύμπλοκης ένωσης του νικελίου.

Ενεργοποίηση με το σύμπλοκο HCo(CO)_4

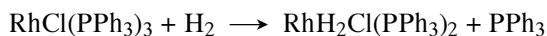
Τα υδρογονίδια των μεταβατικών μετάλλων όπως για παράδειγμα το σύμπλοκο HCo(CO)_4 χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές ομογενείς αντιδράσεις. Η μετατροπή μιας ολεφίνης σε αλδεΐδη μπορεί να γίνει με τον παρακάτω μηχανισμό.



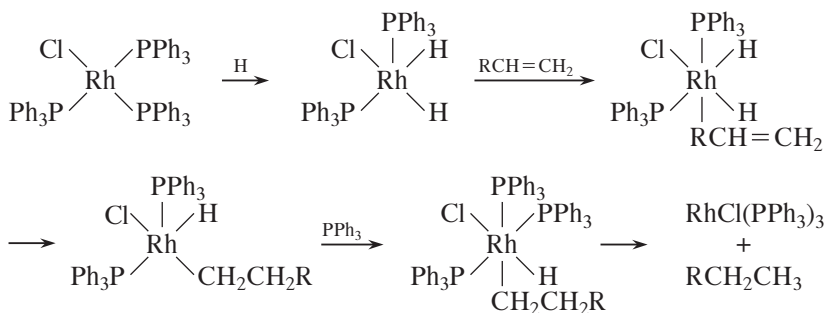
Γενικά, οι αντιδράσεις υδρογόνωσης των ολεφινών καταλύονται από ενώσεις των μεταβατικών στοιχείων που έχουν στα d ατομικά τους τροχιακά 5 έως 8 ηλεκτρόνια.

Ενεργοποίηση με το σύμπλοκο $\text{RhCl(PPh}_3)_3$

Η παρουσία του καταλύτη Wilkinson ($\text{RhCl(PPh}_3)_3$) στην υδρογόνωση των ολεφινών αποτελεί κλασικό παράδειγμα ενεργοποίησης του υδρογόνου. Το σύμπλοκο $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ ουσιαστικά είναι αδιάστατο στο βενζόλιο. Με την αντίδραση, όμως, οξειδωτικής προσθήκης με το υδρογόνο αυξάνει ο αριθμός συναρμογής κατά δύο και δίνει ένωση με αριθμό συναρμογής έξι. Στο διάλυμα του βενζολίου η ένωση αυτή εύκολα χάνει ένα μόριο τριφαινυλοφωσφίνης (PPh_3) και καταλήγει στην ένωση με αριθμό συναρμογής πέντε.



Το κενό που δημιουργείται συμπληρώνεται με ένα αλκένιο. Ο μηχανισμός της υδρογόνωσης μιας ολεφίνης δίνεται στο σχήμα 1.4.



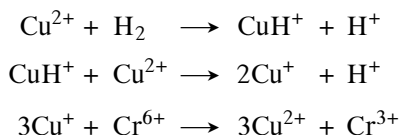
Σχήμα 1.4. Μηχανισμός υδρογόνωσης αλκενίων με καταλύτη Wilkinson

Ενεργοποίηση με οξύ και βάση

Η ενεργοποίηση του υδρογόνου μπορεί να γίνει με ετερολυτική διάσπαση του δεσμού H–H παρουσία μιας βάσης (B) (πυριδίνη, RCOO^-) και ενός οξέος $\text{M}(\text{Ag}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Pt}^{2+})$. Στην περίπτωση αυτή το οξύ και η βάση ενώνονται με το μόριο του υδρογόνου και σχηματίζουν μια ενδιάμεση ενεργοποιημένη ένωση, η οποία στη συνέχεια βοηθάει να διασπαστεί ετερολυτικά ο δεσμός H–H.



Το σχηματιζόμενο υδρογονίδιο του μετάλλου δρα ως καταλύτης σε διάφορες αντιδράσεις αναγωγής. Έτσι, η αναγωγή του Cr(VI) στο Cr(III) γίνεται παρουσία του οξέος Cu^{2+} και της βάσης πυριδίνη. Τα διάφορα στάδια της αντίδρασης είναι:



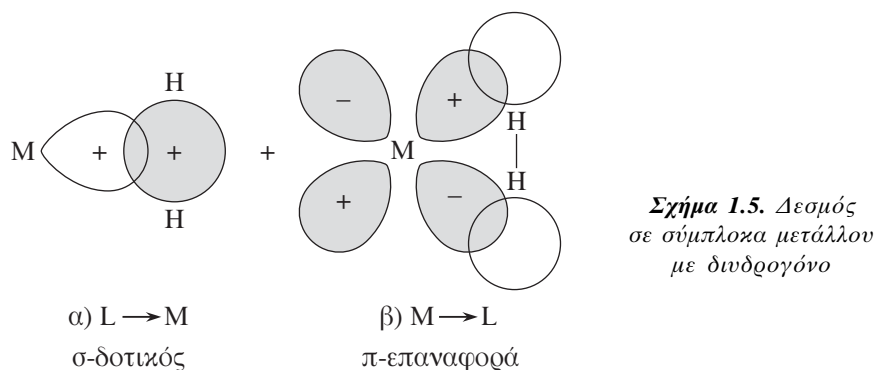
Από τις αντιδράσεις αυτές οι δύο πρώτες γίνονται με πολύ μικρή ταχύτητα και είναι αυτές που καθορίζουν την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης. Το ιόν CuH^+ έχει μόνο μεταβατική παρουσία.

1.11. Σύμπλοκες ενώσεις του υδρογόνου

Η ανακάλυψη περισσότερων ενώσεων με το μόριο του H_2 ($\eta^2\text{-H}_2$) οδήγησε στην επανεξέταση της δομής πολλών υδρογονούχων ενώσεων. Το ελληνικό γράμμα η δείχνει τη συναρμογή στο μέταλλο. Ο εκθέτης δείχνει τον αριθμό των ατόμων του συναρμοστή που αλληλεπιδρούν με το μεταλλικό κέντρο. Για να βρεθεί εάν σε μια χημική ένωση υπάρχει δεσμός $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)$ ή $\text{M}(\text{H})_2$ εφαρμόζονται οι παρακάτω πειραματικές μέθοδοι:

1. Κρυσταλλογραφία με ακτίνες X. Ο εντοπισμός, όμως, των ατόμων υδρογόνου δεν είναι συχνά επιτυχής.
2. Περίθλαση νετρονίων.
3. Φάσματα υπερούθρου.

Ο δεσμός σε μια ένωση που περιέχει τη μονάδα $\text{M}(\eta^2\text{-H}_2)$ πιστεύεται ότι είναι τυπικά παρόμοιος με το δεσμό που υπάρχει στα σύμπλοκα των ολεφινών με τα μέταλλα. Ο δεσμός είναι αποτέλεσμα α) της χορήγησης ηλεκτρονίων από τα συμπληρωμένα σ-δεσμικά τροχιακά του H_2 στα κενά τροχιακά του μετάλλου και β) της π-επαναφοράς από ένα συμπληρωμένο π τροχιακό του μετάλλου στο σ^* τροχιακό του υδρογόνου. Αυτό απεικονίζεται στο σχ. 1.5. Ανάλογα με το είδος

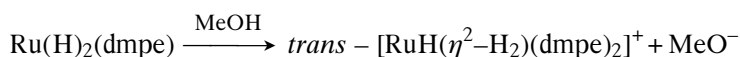


του δεσμού που επικρατεί η διαπυρηνική απόσταση H-H μεταβάλλεται από 0,67 Å μέχρι 0,90 Å.

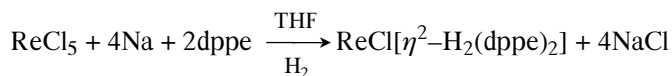
Η π-επιαναφορά του ενός ζεύγους ηλεκτρονίων στο τροχιακό σ^* διασπά το δεσμό H-H στο σύμπλοκο του διυδρογόνου (I) και σχηματίζει το διυδρογονούχο σύμπλοκο (II).



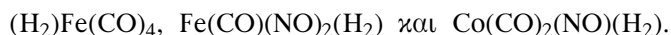
Γενικά η πρωτονίωση ενώσεων που έχουν την ομάδα M-H με οξέα είναι μια συνήθης μέθοδος παρασκευής των ενώσεων $M(\eta^2-H_2)$. Η πρωτονίωση μπορεί να γίνει και με πολύ ασθενή οξέα, όπως για παράδειγμα με μεθανόλη.



Μπορεί επίσης να γίνει με απευθείας αναγωγή του μετάλλου:



Τα σύμπλοκα του διυδρογόνου παρασκευάζονται επίσης με την προσθήκη υδρογόνου σε ακόρεστα σύμπλοκα. Γνωστά σύμπλοκα του διυδρογόνου είναι:



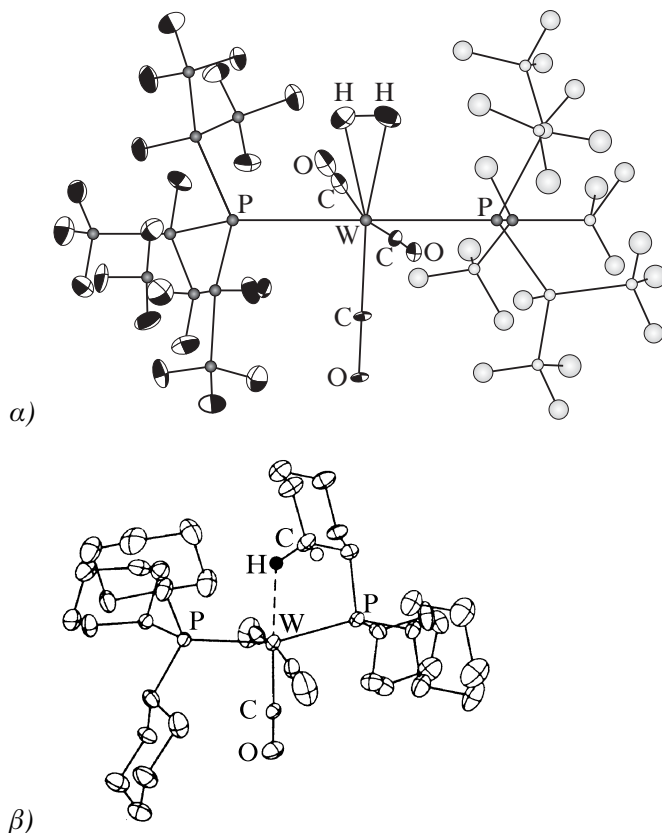
Τέλος επισημαίνεται ότι τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι τα σύμπλοκα που περιέχουν το η^2-H_2 εμφανίζουν μικρή οξύτητα. Έτσι, ενώ η pK του μοριακού υδρογόνου υπολογίζεται ότι σε διάλυμα THF είναι περίπου 35, στο σύμπλοκο

$\text{trans-[Os(H}_2\text{)} (\text{dppe})_2\text{MeCN]} (\text{BF}_4)_2$ βρίσκεται ότι είναι $\text{p}K_{\text{a}}=-2$. Αυτή η τιμή ανταποκρίνεται σε διάσταση του συμπλόκου σε H^+ και $[\text{OsH} (\text{dppe})_2 (\text{MeCN})]^+$.

Τα πρώτα συμπλοκα παρασκευάστηκαν από τον Kubas το 1985. Η δομή του συμπλόκου $\text{W}(\eta^2\text{-H}_2) (\text{CO})_3 (\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2$ δίνεται στο σχ. 1.6α. Ο δεσμός π -επαναφοράς προκύπτει από το συμπληρωμένο $\text{d}\pi$ τροχιακό του W το οποίο αλληλεπιδρά τόσο με τα τροχιακά του H_2 όσο και των φωσφινών.

Το φάσμα υπερώθρου δείχνει ότι ο δεσμός M-H εμφανίζεται στην περιοχή $2100\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$. Στο σύμπλοκο του διυδρογόνου η απορρόφηση εμφανίζεται στην περιοχή $2400\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, που δυστυχώς καλύπτεται από τις απορροφήσεις του δεσμού C-H .

Ορισμένα μέταλλα που έχουν λιγότερα από 18 ηλεκτρόνια σθένους αλληλεπιδρούν με ένα γειτονικό δεσμό C-H για να συμπληρώσουν την τροχιά σθένους τους με διαμόρφωση 18 ηλεκτρονίων. Στο σχ. 1.6β δίνεται η δομή του συμπλόκου $\text{W}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2$.



Σχήμα 1.6. Δομή των συμπλόκων α) $\text{W}(\text{H}_2) (\text{CO})_3 (\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2$, β) $\text{W}(\text{CO})_3 (\text{PCy}_3)_2$.

Επισημαίνεται ότι η αλληλεπίδραση C–H ... M καταλήγει στη μεταφορά ηλεκτρονιακού νέφους στο μέταλλο με τη δημιουργία δεσμού 3 κέντρων –2 ηλεκτρονίων. Σε αυτά τα σύμπλοκα φαίνεται ότι ο δεσμός C–H αγκαλιάζει το μέταλλο (**σύμπλοκα αγκαλιάς**, agostic complexes).

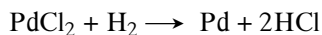
Ανιονικά σύμπλοκα του υδρογόνου είναι γνωστά τόσο με τα στοιχεία του p-τομέα, όσο και με τα στοιχεία των ομάδων 7-10 του d τομέα του Περιοδικού Πίνακα. Παράδειγμα τα σύμπλοκα $[\text{BH}_4]^-$, $[\text{AlH}_4]^-$, $[\text{NiH}_4]^{4-}$, $[\text{CoH}_5]^{4-}$, $[\text{RuH}_6]^{4-}$ κ.ά.

Τα σύμπλοκα LiAlH_4 και NaAlH_4 υφίστανται βραδεία διάσπαση σε Al και σε Li_3AlH_6 ή Na_3AlH_6 αντίστοιχα. Επειδή είναι δύσκολος ο εντοπισμός των ατόμων του υδρογόνου παρουσία των βαρύτερων ατόμων έγινε αντικατάσταση των υδρογόνων από δευτέριο. Βρέθηκε ότι τα σύμπλοκα Li_3AlD_6 και Na_3AlD_6 περιέχουν τα οκταεδρικά ιόντα $[\text{AlD}_6]^{3-}$.

Με ανάλογο τρόπο προσδιορίστηκαν οι δομές των συμπλόκων Li_2BeH_4 τετραεδρικό, Mg_2NiH_4 τετραεδρικό, Mg_2CoH_5 τετραγωνική πυραμίδα, Mg_2OsH_6 οκταεδρικό, κ.ά.

1.12. Ανίχνευση υδρογόνου

Το μοριακό υδρογόνο είναι από τις πολύ λίγες ενώσεις που μπορούν να κάνουν στη συνήθη θερμοκρασία αναγωγή του χλωριούχου παλλαδίου.



Η μέθοδος εφαρμόζεται ποιοτικά και ποσοτικά.

Η φασματοσκοπία μάζας, η θερμοκή αγωγιμότητα και η αέρια χρωματογραφία είναι σήμερα οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση μιγμάτων υδρογόνου. Η ανάλυση του υδρογόνου μπορεί επίσης να γίνει με τη φασματοσκοπία υπερύθρου. Ιδιαίτερα η μέθοδος βρίσκει εφαρμογή για την ανάλυση, ποιοτική και ποσοτική, σε μίγματα με το δευτέριο ή στις ενώσεις που σχηματίζουν το υδρογόνο και το δευτέριο. Παράδειγμα η περιογή απορρόφησης του δεσμού H–Cl βρίσκεται σε $\bar{\nu} = 2880 \text{ cm}^{-1}$ και του δεσμού O–H σε $\bar{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$. Και οι δύο απορροφήσεις υφίστανται μια μετατόπιση κατά προσέγγιση $1/\sqrt{2}$ από την επίδραση του παράγοντα μάζας στις ενώσεις με το δευτέριο, οπότε θα είναι $\bar{\nu}(\text{D–Cl}) = 2090 \text{ cm}^{-1}$ και $\bar{\nu}(\text{O–D}) = 2600 \text{ cm}^{-1}$.