**Получение водорода.**

В ограниченном масштабе применяют способ взаимодействия водяного пара с фосфором и термического разложения углеводородов:

СН4 (1000 °С) = С + 2 Н2 (выделяется в виде газа).

В некоторых случаях водород получают в результате каталитического расщепления метанола с водяным паром

СН3ОН + Н2О (250 °С) = СО2 + 3 Н2,

или в результате каталитического термического разложения аммиака

2 NH3 (950 °С) --> N2 + 3 H2.

Однако эти исходные соединения получают в больших масштабах из водорода; между тем получение из них водорода является особенно простым и может быть использовано в таких производствах, которые потребляют его в сравнительно малых количествах (менее 500 м3/сутки).

**Важнейшие методы получения водорода.**

1. Растворение цинка в разбавленной соляной кислоте

Zn + 2 HCl = ZnCl2 + H2

Этот способ чаще всего применяют в лабораториях.

Вместо соляной кислоты можно также использовать разбавленную серную кислоту; однако если концентрация последней слишком высока, то выделяющийся газ легко загрязняется SO2 и H2S. При использовании не вполне чистого цинка образуются ещё и другие соединения, загрязняющие водород, например AsH3 и PH3. Их присутствие и обусловливает неприятный запах получаемого этим способом водорода.

Для очистки водород пропускают через подкисленный раствор перманганата или бихромата калия, а затем через раствор едкого кали, а также через концентрированную серную кислоту или через слой силикагеля для освобождения от влаги. Мельчайшие капельки жидкости, захваченные водородом при его получении и заключённые в пузырьках газа, лучше всего устранять при помощи фильтра из плотно спрессованной обычной или стеклянной ваты.

Если приходится пользоваться чистым цинком, то к кислоте необходимо добавить две капли платинохлористоводородной кислоты или сернокислой меди, иначе цинк не вступает в реакцию.

2. Растворение алюминия или кремния в едкой щёлочи

2 Al + 2 NaOH + 6 H2O = 2 Na[Al(OH)4] + 3 H2

Si + 2 KOH + H2O = Na2SiO3 + 2 H2

Эти реакции применяли раньше для получения водорода в полевых условиях (для наполнения аэростатов). Для получения 1 м3 водорода (при 0 °С и 760 мм рт. ст.) требуется только 0,81 кг алюминия или 0,63 кг кремния по сравнению с 2,9 кг цинка или 2,5 кг железа.

Вместо кремния также применяют ферросилиций (кремниевый метод). Смесь ферросилиция и раствора едкого натра, введённая в употребление незадолго до первой мировой войны во французской армии под названием гидрогенита, обладает свойством после поджигания тлеть с энергичным выделением водорода по следующей реакции:

Si + Ca(OH)2 + 2 NaOH = Na2SiO3 + CaO + 2 H2.

3. Действие натрия на воду

2 Na + 2 H2O = 2 NaOH + H2

Ввиду того, что чистый натрий реагирует в этом случае слишком энергично, его чаще вводят в реакцию в виде амальгамы натрия; этот способ применяют преимущественно для получения водорода, когда им пользуются для восстановления "in statu nascendi". Аналогично натрию с водой реагируют и остальные щелочные и щелочноземельные металлы.

4. Действие гидрида кальция на воду

СaН2 + 2 H2O = Сa(OH)2 + 2 H2

Этот метод является удобным способом получения водорода в полевых условиях. Для получения 1 м3 водорода теоретически необходимо 0,94 кг СаН2 и, кроме воды, не требуется никаких других реактивов.5. Пропускание водяного пара над раскалённым докрасна железом

4 Н2О + 3 Fe = Fe3O4 + 4 H2

При помощи этой реакции в 1783 г. Лавуазье впервые аналитически доказал состав воды. Образующийся при этой реакции оксид железа нетрудно восстановить до металлического железа, пропуская над ним генераторный газ так, что пропускание водяного пара над одним и тем же железом можно провести произвольное число раз. Этот метод долгое время имел большое промышленное значение. В небольших масштабах его применяют и в настоящее время.

6. Пропускание водяного пара над коксом.

При температуре выше 1000 °С реакция идёт главным образом по уравнению

Н2О + С = СО + Н2.

Вначале получают водяной газ, т. е. смесь водорода и монооксида углерода с примесью небольших количеств углекислого газа и азота. От углекислого газа легко освобождаются промыванием водой под давлением. Монооксид углерода и азот удаляют при помощи процесса Франка-Каро-Линде, т. е. сжижением этих примесей, что достигается охлаждением жидким воздухом до -200 °С. Следы СО удаляют, пропуская газ над нагретой натронной известью

СО + NaOH = HCOONa - формиат натрия.

Этот метод даёт очень чистый водород, который используют, например, для гидрогенизации жиров.

Чаще, однако, водяной газ в смеси с парами воды при температуре 400 °С пропускают над соответствующими катализаторами, например над оксидом железа или кобальта (контактный способ получения водяного газа). В этом случае СО реагирует с водой по уравнению

СО + Н2Опар = СО2 + Н2 ("конверсия СО").

Образующийся при этом СО2 поглощается водой (под давлением). Остаток монооксида углерода (~1 об. %) вымывают аммиачным раствором однохлористой меди. Применяемый в этом способе водяной газ получают пропусканием водяного пара над раскалённым коксом. В последнее время всё больше используют взаимодействие водяного пара с пылевидным углём (превращение угольной пыли в газы). Полученный таким способом водяной газ содержит обычно большое количество водорода. Выделяемый из водяного газа водород (содержащий азот) применяют главным образом для синтеза аммиака и гидрирования угля.

7. Фракционное сжиженнее коксового газа.

Подобно получению из водяного газа, водород можно получать фракционным сжижением коксового газа, основной составной частью которого является водород.

Сначала коксовый газ, из которого предварительно удаляют серу, очищают от СО2 промыванием водой под давлением с последующей обработкой раствором едкого натра. Затем постепенно освобождают от остальных примесей ступенчатой конденсацией, проводимой до тех пор, пока не остаётся только водород; от других примесей его очищают промыванием сильно охлаждённым жидким азотом. Этот метод применяют главным образом, чтобы получить водород для синтеза аммиака.

8. Взаимодействие метана с водяным паром (разложение метана).

Метан взаимодействует с водяным паром в присутствии соответствующих катализаторов при нагревании (1100 °С) по уравнению

СН4 + Н2Опар + 204 кДж (при постоянном давлении).

Необходимое для реакции тепло следует подводить или извне, или применяя "внутреннее сгорание", т. е. подмешивая воздух или кислород таким образом, чтобы часть метана сгорала до диоксида углерода

СН4 + 2 О2 = СО2 + 2 Н2Опар + 802 кДж (при постоянном давлении).

При этом соотношение компонентов выбирают с таким расчётом, чтобы реакция в целом была экзотермичной

12 СН4 + 5 Н2Опар + 5 О2 = 29 Н2 + 9 СО + 3 СО2 + 85,3 кДж.

Из монооксида углерода посредством "конверсии СО" также получают водород. Удаление диоксида углерода производят вымыванием водой под давлением. Получаемый методом разложения метана водород используют главным образом при синтезе аммиака и гидрировании угля.

9. Взаимодействие водяного пара с фосфором (фиолетовым).

2 Р + 8 Н2О = 2 Н3РО4 + 5 Н2

Обычно процесс проводят таким образом: пары фосфора, получающиеся при восстановлении фосфата кальция в электрической печи, пропускают вместе с водяным паром над катализатором при 400-600 °С (с повышением температуры равновесие данной реакции смещается влево). Взаимодействие образовавшейся вначале Н3РО4 с фосфором с образованием Н3РО3 и РН3 предотвращают быстрым охлаждением продуктов реакции (закалка). Этот метод применяют прежде всего, если водород идёт для синтеза аммиака, который затем перерабатывают на важное, не содержащее примесей удобрение - аммофос (смесь гидро- и дигидрофосфата аммония).

10. Электролитическое разложение воды.

2 H2O = 2 H2 + O2

Чистая вода практически не проводит тока, поэтому к ней прибавляются электролиты (обычно КОН). При электролизе водород выделяется на катоде. На аноде выделяется эквивалентное количество кислорода, который, следовательно, в этом методе является побочным продуктом.

Получающийся при электролизе водород очень чист, если не считать примеси небольших количеств кислорода, который легко удалить пропусканием газа над подходящими катализаторами, например над слегка нагретым палладированным асбестом. Поэтому его используют как для гидрогенизации жиров, так и для других процессов каталитического гидрирования. Водород, получаемый этим методом довольно дорог.

**Применение водорода.**

В настоящее время водород получают в огромных количествах. Очень большую часть его используют при синтезе аммиака, гидрогенизации жиров и при гидрировании угля, масел и углеводородов. Кроме того, водород применяют для синтеза соляной кислоты, метилового спирта, синильной кислоты, при сварке и ковке металлов, а также при изготовлении ламп накаливания и драгоценных камней. В продажу водород поступает в баллонах под давлением свыше 150 атм. Они окрашены в тёмно-зелёный цвет и снабжаются красной надписью "Водород".

Водород используется для превращения жидких жиров в твердые (гидрогенизация), производства жидкого топлива гидрогенизацией углей и мазута. В металлургии водород используют как восстановитель оксидов или хлоридов для получения металлов и неметаллов (германия, кремния, галлия, циркония, гафния, молибдена, вольфрама и др.).

Практическое применение водорода многообразно: им обычно заполняют шары-зонды, в химической промышленности он служит сырьём для получения многих весьма важных продуктов (аммиака и др.), в пищевой - для выработки из растительных масел твёрдых жиров и т. д. Высокая температура (до 2600 °С), получающаяся при горении водорода в кислороде, используется для плавления тугоплавких металлов, кварца и т. п. Жидкий водород является одним из наиболее эффективных реактивных топлив. Ежегодное мировое потребление водорода превышает 1 млн. т.

**Нахождение водорода в природе.**

Водород является одним из наиболее распространённых элементов - его доля составляет 0,88% от массы всех трёх оболочек земной коры (атмосферы, гидросферы и литосферы), что при пересчёте на атомные проценты даёт цифру 15,5.

Основное количество этого элемента находится в связанном состоянии. Так, вода содержит его около 11 вес. %, глина - около 1,5% и т. д. В виде соединений с углеродом водород входит в состав нефти, горючих природных газов и всех организмов.

Свободный водород состоит из молекул Н2. Он часто содержится в вулканических газах. Частично он образуется также при разложении некоторых органических остатков. Небольшие его количества выделяются зелёными растениями. Атмосфера содержит около 10-5 объёмн. % водорода.

В природе водород образуется главным образом при разложении органических веществ, например целлюлозы или белков, некоторыми видами бактерий. Большие его количества освобождаются при коксовании угля; поэтому светильный и коксовый газы в среднем состоят на 50 объёмн. % из свободного водорода. В последнее время коксовый газ стали технически перерабатывать на водород, сжижая его и выделяя водород как трудно конденсирующийся газ.