

Реакции окисления-восстановления.

Реакциями окисления-восстановления называются такие реакции, при которых меняется валентность каких-нибудь элементов (напр., переход от FeO к Fe₂O₃, от FeCl₃ к FeCl₂, от K₂Cr₂O₇ к CrCl₃ и т. п.).

По воззрениям, сложившимся под влиянием электрохимии, можно все атомы, входящие в молекулу какого-нибудь соединения, считать заряженными положительным или отрицательным электричеством и удерживающимися друг около друга вследствие противоположной заряженности ¹⁾. Сумма всех зарядов нейтральной молекулы (не для иона) = 0. Атом H в своих соединениях всегда имеет один и тот же элементарный положительный заряд (·). Из строения молекул H—Cl' и H—O''—H· мы выводим, что Cl имеет один отриц. заряд ('), а O—2 отриц. заряда (почти всегда). Из строения более сложной

молекулы H₂SO₄ или $\begin{array}{c} \text{H} \cdot - \text{O}'' \diagup \cdot \text{S} \cdot \text{O}'' \\ \text{H} \cdot - \text{O}'' \diagdown \cdot \text{S} \cdot \text{O}'' \end{array}$ легко понять, что S имеет 6 (·) и

т. д. Подсчеты заряженности можно вести и без формулы строения (если в молекулу входит лишь 1 атом элемента, заряженность которого отыскивается); напр., в H Mn O₄ заряд H = +1, заряд 4-х O = -4.2, заряд Mn = X (ищем), но сумма +1 - 4.2 + X = 0, след., X = +7 ²⁾.

С точки зрения изложенных воззрений валентность есть число элементарных + или — зарядов (равных по абсол. велич. заряду H·), которые атом элемента имеет в данном его соединении. Таким образом, валентность H = +1, O'' = -2, S в H₂SO₄ = +6 и т. д. Валентность свободных элементов можно считать = 0, напр., O⁰, H⁰, Cl⁰, S⁰. Перемену валентности, т. е. окисление или восстановление атома можно представить себе, как его перезаряджение, при чем, принимая во внимание, что положительное электричество прочно связано с атомом и переходить с одного атома на другой могут лишь элементарные отрицательные заряды—«электроны»,—можно дать следующее определение реакциям окисл.-восстан.

Окисление есть отнимание электронов от атома, при чем считаем, что отнять электрон, т. е. отриц. заряд,—все равно, что прибавить положит. заряд. Примеры: Fe⁰—2 (') = Fe⁺; Fe⁺— (') = Fe⁺⁺; Cr⁺⁺⁺—3 (') = Cr^{VI}, S⁰—2 (') = S⁺; Cl— (') = Cl⁰; S⁰—6 (') = S⁺⁺.

Восстановление есть присоединение электронов. Примеры: Fe⁺⁺+2 (') = Fe⁰; Fe⁺⁺⁺+ (') = Fe⁺; Cr^{VI}+3 (') = Cr⁺⁺⁺; S⁰+2 (') = S⁺; Cl⁰+ (') = Cl⁺; S⁺⁺+6 (') = S⁰.

Отсюда—вывод: реакции окисления всегда идут вместе с реакциями восстановления, так как электрон, отнятый от какого-нибудь атома, конечно, присоединяется к какому-то другому атому, т. е., если один атом окисляется, то какой-то другой атом обязательно восстанавливается.

¹⁾ См. напр., Arrhenius. Theorien d. Chemie. Томсон. Корпускулярная теория строения материи. Также воззрения Abegg'a (Handbuch d. Anorg. Ch.). Эти идеи впервые широко развиты и применены для преподавания химии неорг. и органич. профессором Я. И. Михайленко (Томск с 1908 г.). Сюда же относятся работы Беркенгейма (электронная химия органич. соедин. Ж. Р. Ф. Х. О. 1917 г.).

²⁾ Подобные вычисления в том случае, когда в молекулу входит больше одного атома элемента, дают не всегда верные результаты. Напр., для Na₂S₂O₃ нашли бы вычислением валентность серы равной +2. Из формулы же строения $\begin{array}{c} \text{Na} \cdot \text{O}'' \diagup \text{S} \cdot \text{O}'' \\ \text{Na} \cdot \text{S}'' \diagdown \text{S} \cdot \text{O}'' \end{array}$ обнаруживается, что валентность одного из атомов серы +6, а другого —2. Число, найденное вычислением (+2), является средним арифметическим валентности двух атомов S $\left(\frac{+6-2}{2} \right)$.

Таким образом, чтобы окислить какой-нибудь атом, т. е. отнять от него электроны, нужно подействовать *окислителем*—веществом, способным присоединять к себе электроны. Наоборот, чтобы восстановить, т. е. присоединить электроны, нужен *восстановитель*—вещество, способное отдавать электроны.

В следующей таблице (I) сопоставлены валентности и типы соединений тех элементов, которые могут менять свою валентность (лишь чаще встречающиеся). Конечно, кроме того, каждый элемент может иметь еще нулевую валентность (т. е. быть в свободном состоянии).

Элементы с переменной валентностью и типы их соединений.

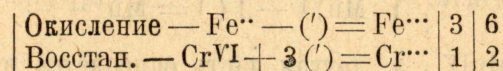
Таблица I.

I и II гр.	IV гр.	V гр.	VI гр.	VII гр.	VIII гр.
Cu ^{..} (Cu Cl ₂)	Sn ^{IV} (Sn Cl ₄ , H ₂ Sn O ₃)	N ^V (H N O ₃)		Cl ^{VII} (H Cl O ₄)	Fe ^{..} (Fe Cl ₃)
Cu [·] (Cu Cl)	Sn ^{..} (Sn Cl ₂ , Na ₂ Sn O ₃)	N ^{IV} (N O ₂)	S ^{VI} (H ₂ S O ₄)	Cl ^{IV} (H Cl O ₃)	Fe ^{..} (Fe Cl ₂)
		N ^{..} (H N O ₂)	S ^{IV} (H ₂ S O ₃)	Cl [·] (H O Cl)	
Hg ^{..} (Hg Cl ₂)	Pb ^{IV} (Pb O ₂)	N ^{..} (N O)	S ^{III} (H ₂ S)	Cl ^I (H Cl)	Ni ^{...} (Ni [OH] ₃)
Hg [·] (Hg Cl)	Pb ^{..} (Pb Cl ₂ , Na ₂ Pb O ₂)	N [·] (N ₂ O)		Br ^V (H Br O ₃)	Ni [·] (Ni Cl ₂)
		N ^{'''} (N H ₃ , N H ₄ Cl)	Cr ^{VI} (H ₂ Cr O ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇)	Br [·] (H O Br)	
		As ^V (H ₃ As O ₄)	Cr ^{...} (Cr Cl ₃)	Br ^I (H Br)	Co [·] (Co [OH] ₃)
		As ^{...'} (As Cl ₃ , H ₃ As O ₃)		J ^{VII} (H J O ₄)	Co ^{..} (Co Cl ₂)
		As ^{'''} (As H ₃)		J ^V (H J O ₃)	
		Sb ^V (H ₃ Sb O ₄)		J ^I (H J)	
		Sb ^{...'} (Sb Cl ₃ , H ₃ Sb O ₃)		Mn ^{VII} (H Mn O ₄)	
		Sb ^{'''} (Sb H ₃)		Nn ^{VI} (H ₂ Mn O ₄)	
				Mn ^{IV} (Mn O ₂)	
				Mn ^{..} (Mn Cl ₂)	

Приведенные воззрения дают возможность легко разбираться в любой самой сложной реакции окисл.-восст., быстро выяснять ее сущность, находить коэффициенты для уравнения реакции. Напр., известно, что K₂ Cr₂ O₇ в кис-

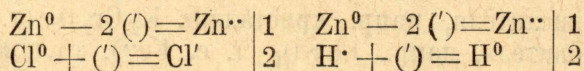
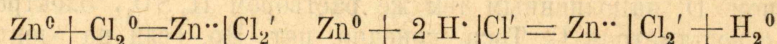
лой среде (пусть с H_2SO_4) окисляет FeSO_4 . При этом, конечно, K^+O^- и SVI не меняют валентности. Остается CrVI , который может перейти в Cr^{III} и дать с единственной имеющейся кислотой— H_2SO_4 —соль $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, а Fe^{II} —перейти в Fe^{III} и дать соль $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Так как хромовой кислоты не стало, то K^+ с серной кислотой даст K_2SO_4 . Кроме того H^+ серной кислоты даст H_2O . Итак: $\text{K}_2|\text{Cr}_2\text{O}_7'' + \text{Fe}^{\text{II}}|\text{SO}_4'' + \text{H}_2\cdot|\text{SO}_4'' \rightleftharpoons \text{Cr}_2^{\text{III}}|(\text{SO}_4)_3'' + \text{Fe}_2^{\text{III}}|(\text{SO}_4)_3'' + \text{K}_2|\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

Чтобы найти коэф.—ы и окончательно написать уравнение, выделим сущность реакции, выпишем те атомы, которые меняют валентность:

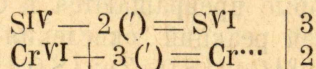
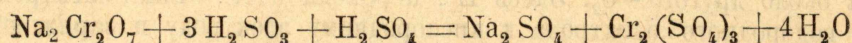
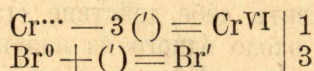
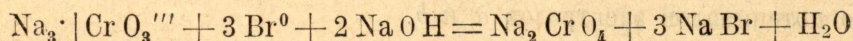
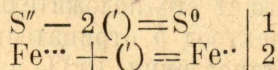
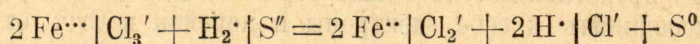


К CrVI присоединяется 3 ($'$), а от Fe^{II} отнимается лишь 1 ($'$), но так как число отнятых ($'$) должно быть равно числу присоединенных ($'$), то ясно, что на 1 атом CrVI нужно 3 Fe^{II} , следов., на молекулу $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в которой 2 CrVI) нужно 6 Fe^{II} . Итак, коэф. при $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7=1$, а при $\text{FeSO}_4=6$. Чтобы найти коэф. при H_2SO_4 возможен такой метод. Когда CrVI переходит в Cr^{III} , молекула $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ распадается. Освобождаются $7\text{O}''$, которые должны быть связаны с 14 H^+ в $7\text{H}_2\text{O}$. Следов., нужно 14 H^+ или $7\text{H}_2\text{SO}_4$ (часто удобнее оказывается другой метод: подсчет и уравнивание в той и другой части уравнения числа анионов кислоты, в данном случае—групп SO_4''). Зная коэф.—ы левой части уравнения, легко напишем и правую: $\text{K}_2|\text{Cr}_2\text{O}_7'' + 6\text{Fe}^{\text{II}}|\text{SO}_4'' + 7\text{H}_2\cdot|\text{SO}_4'' = \text{Cr}_2^{\text{III}}|(\text{SO}_4)_3'' + 3\text{Fe}_2^{\text{III}}(\text{SO}_4)_3'' + \text{K}_2|\text{SO}_4'' + 7\text{H}_2\text{O}$. Так можно разобрать любую реакцию¹⁾.

Примеры:



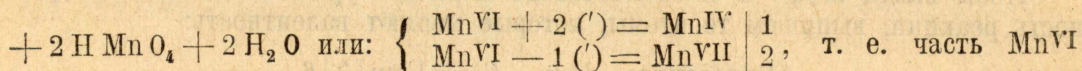
(Cl_2^0 —окислитель). ($\text{H}\cdot$ —окислитель).



Приведенный нами метод дает возможность выяснить сущность реакции и быстро подобрать коэф.—ы в уравнении ее. Но основной вопрос—пойдет реакция или нет—остается без ответа. Это должно быть заранее известно. Цель настоящей статьи—обратить внимание именно на эту сторону—на выяснение направления химических реакций окисления-восстан. Что касается реакций обмена—подобный вопрос там достаточно выяснен с точки зрения закона действующих масс и теории электролитической диссоциации. Вопрос о направлении реакций окисления—восстан. неразрывно связан с вопросом о влиянии

¹⁾ Изложенный метод с 1908 г. применяется проф. Я. И. Михайленко при преподавании химии (аналит., неорганич. и органич.) в Томск. Техн. Инст.

реакции среды, так как весьма часто в кислой среде направление реакции иное, чем направление ее в среде щелочной. Напр., в кисл. ср. $K_2Cr_2O_7$ окисляет Br^- в Br^0 , тогда как в щелочной, наоборот, Br^0 окисляет Cr^{III} в Cr^{VI} . В зависимости от реакции среды многие соединения оказываются неустойчивы: происходит распад, сущностью которого является реакция окисления-восстан. Напр., соли марганцовистой кислоты, как K_2MnO_4 (зелен. цв.), устойчивы в щелочной среде, но при подкислении выделяют MnO_2 и дают в растворе малиновую H_2MnO_4 , т. е. происходит реакция: $3H_2MnO_4 = MnO_2 +$



восстанавливается в Mn^{IV} , а другая часть окисляется в Mn^{VII} . В чем здесь дело?

Итак, желательно выяснить направление реакций окисления-восстан., влияние на их ход реакции среды, а также условия устойчивости и неустойчивости отдельных соединений.

Сами собой, самопроизвольно идут лишь те процессы, при которых может получаться работа (II-й принцип термодин.). При реакциях окисления-восст., действительно, тоже может быть получена работа; особенно удобно получить и измерить ее в виде электрической энергии в, так назыв., окислительно-восстановительных элементах.

Возьмем 2 стеклянных стаканчика А и В, наполненных раствором электролита, напр., H_2SO_4 . Через дно каждого из них пропущены платиновые проволоки, оканчивающиеся электродами a и b . Стаканчики соединены между собой сифоном D, наполненным тем же раствором H_2SO_4 . Электроды a и b соединены с вольтметром С. Тока, конечно, нет. Но, если на электрод a поместить какого-нибудь окислителя, напр., кристаллик $K_2Cr_2O_7$ (т. е. Cr^{VI}), а на электрод b — восстановителя, напр., $FeSO_4$ (т. е. Fe^{II}), то пойдет ток от a к b , при чем Cr^{VI} будет превращаться в Cr^{III} , а Fe^{II} в Fe^{III} . Возникновение тока можно представить себе таким образом: Cr^{VI} с некоторой энергией стремится присоединить к себе электроны и перейти в Cr^{III} ; отнимая электроны от электрода a , он заряжает его положительно; наоборот, Fe^{II} легко выбрасывает 1 (e^-) , заряжает электрод b отрицательно и превращается в Fe^{III} . Интенсивность реакций восстановления Cr^{VI} и окисления Fe^{II} выражается разностью потенциалов электродов a и b .

Так же можно представить себе действие «газовых» элементов, напр., кислородно-водородного, где около одного из платиновых электродов имеется газ H_2 , а около другого — O_2 . Здесь H^0 , переходя в H^+ , отдает электроны. Они идут от водородного электрода к кислородному электроду и заряжают здесь отрицательно атомы O^0 , которые превращаются в O^{II} . Эл.-дв. сила и здесь выражает сумму интенсивностей реакций окисления-восстан. Также действует обычный элемент Даниеля $Cu^0 | Cu^{II} | SO_4, Zn^{II} | SO_4^{II} | Zn^0$.

Чтобы для каждого отдельного электрода дать числовое значение потенциала, приходится принять потенциал какого-нибудь электрода за основной. Таким считают электрод $H_2^0 | H^+$ — водорода при давлении 1 атм. по отношению к раствору кислоты с концентрацией ионов H^+ , равной 1 N, при темп. 18^0 (комнатной). Этот потенциал считают $= 0$. Все прочие исчисляются по отношению к нему. Так, говорят, что потенциал $Mn^{VII} | Mn^{IV} = +1,63$. Это значит, что он больше потенциала $H_2 | H^+$ и в соединении с ним дает элемент с эл.-дв. силой $= +1,63$. В такой комбинации электрод с Mn^{VII} заряжается $+$, т. е. Mn^{VII} будет присоединять электроны, превращаясь в Mn^{IV} , т. е. восстанавливаясь, а H_2 будет окисляться в H^+ . Потенциал $Zn^{II} | Zn = -0,76$.

Здесь явление обратное: электрод с Zn по отношению к водородному отрицателен, т. е. здесь Zn^{0} не может отнять электронов от H_2 а наоборот, Zn^0 отдает электроны, превращается в Zn^{++} , при этом цинковый электрод заряжается отрицательно, электроны же текут по внешней цепи к водородному электроду и восстанавливают H^+ в H_2 . Здесь H^+ является окислителем по отношению к Zn^0 . Эл.-дв. сила выражает силу химического сродства лишь в том случае, когда вся свободная химическая энергия переходит в энергию электрическую, когда нет «утечки» — превращения части этой энергии в теплоту. Гарантией служит «обратимость» процесса: химическая реакция дает электрич. энергию — ток; если никаких потерь энергии нет, то при пропускании через элемент такого же тока в обратном направлении, т. е. при возвращении полученной от элемента энергии, — реакция должна протекать обратно и первоначальные исходные вещества должны получаться снова из продуктов реакции. Этому условию удовлетворяет, напр., газовый $O_2 | H_2$ элемент, элемент Даниеля и ряд других. Но для многих окислителей до сих пор не удалось составить обратимой пары и надежно определить эл.-дв. силу (напр., для $HN O_3$, $HN O_2$, $H_2 S O_4$ и т. д.) ¹⁾.

С температурой эл.-дв. сила меняется, но, сравнительно, слабо (гораздо сильнее изменение температуры влияет на скорость химическ. реакций). Здесь будем рассматривать лишь ход реакций при обычной комнатной ($18^\circ C$) или мало отличающейся от нее температуре.

Влияние концентрации выясняется из таких соображений. Пусть у нас вещество А (высшая степень окисления) превращается в В (низшая степень окисления): $A \rightleftharpoons B$. При нормальных (1 N) концентрациях А и В этот химический процесс дает «нормальный» потенциал E_0 . Если концентрация окислителя А будет больше, напр., C_A , то при переходе от конц. C_A к конц. 1 N мы могли бы получить еще добавочную работу осмотических сил (аналогичную работе расширяющегося газа). Следов., потенциал будет больше, чем для конц. в 1 N. Наоборот, если конц. продукта реакции (низшей степени окислен.) — В будет больше, напр., C_B , то, сравнительно с процессом при нормальных концентрациях, — потенциал окажется меньше, так как здесь продукт реакции от нормальной концентрации доводится до высшей — C_B , что аналогично сжатию газа и, следов., требует затраты энергии ²⁾.

¹⁾ Bancroft, много работавший (Лабор. Ostwald'a) по определению эл.-дв. сил окислит.-восстан. элементов, не обращал внимания на условие обратимости. Результаты оказались непригодны для применения. Однако цифры Bancroft'a много раз перепечатывались.

²⁾ Пусть E_0 эл.-дв. сила для норм. конц. и E — эл.-дв. сила для некоторых отличных от нормальной концентраций, напр., C_A — для высшей и C_B — для низшей степеней окисления. Количество электр.-ва, нужное для превращения 1 гр.—мол. вещества А в В равно $n \cdot F$, где n — число переходящих электронов и $F = 96540$ кулон. Работа электрич. сил $= E_0 \cdot n \cdot F$ при норм. конц. и $E \cdot n \cdot F$ — при конц. C_A и C_B . Если обозначим через P работу осмотических сил, то: $E \cdot n \cdot F = E_0 \cdot n \cdot F + P$ или $E = E_0 + \frac{1}{n \cdot F} \cdot P$. Работа осмот. сил при переходе 1 гр.—мол. высш. степени окисл. А от конц. C_A к конц. = 1 (аналогично работе расшир. газа $= RT \ln \frac{P_1}{P_2}$) равна: $RT \ln C_A$. Для низш. степ. окисл. — для работы перехода от конц. = 1 к конц. = C_B — получим такое же выражение, но с обратным знаком — $RT \ln C_B$. Принимая, что в реакции участвует m_A молекул высш. степени и получается m_B мол. низшей степени окисления, найдем, что вся работа осмот. сил $P = RT \cdot (m_A \ln C_A - m_B \ln C_B)$. Подставляя в основное ур.—ие: $E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} (m_A \ln C_A - m_B \ln C_B)$. Но $R = 8,317$ джаулей, $T = 290^\circ$ (для комн. тем. $t = 17^\circ C$), $F = 96540$, кроме того, если перейти от натуральных логарифмов к десятичным, — появится множитель 2,303 и ур.—ие примет вид: $E = E_0 + \frac{8,317 \cdot 290 \cdot 2,303}{n \cdot 96540} \times (m_A \cdot \lg C_A - m_B \cdot \lg C_B)$ или $E = E_0 + \frac{0,058}{n} (m_A \cdot \lg C_A - m_B \cdot \lg C_B)$.

При обычных изменениях концентрации—не более, как раз в 10 (т. е., вместо 1 N, —10 N или 0,1 N),—это отражается на величине эл.-дв. силы слабо (в сотых долях volt). Но может получиться значительное отклонение от нормальной эл.-дв. силы, если исходное вещество или продукт реакции оказываются «нерастворимыми» (напр., AgCl) или комплексными (напр., $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+|\text{Cl}^-$), т. е., когда концентрация нашего иона чрезвычайно мала (в присутствии осадка AgCl немного Ag^+ находится в растворе, но концентрация его очень мала; также вместе с комплексом $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ всегда есть очень немного ионов Ag^+). Из следующей таблицы видно, как значительно в этом случае меняются эл.-дв. силы. Однако все эти отклонения понятны и объяснимы с изложенной точки зрения о влиянии концентраций.

Влияние реакции среды на эл.-дв. силу прежде всего рассмотрим для самого простого электрода—водородного. В кислой среде эл.-дв. сила его принята = 0.00. В щелочной среде эл.-дв. сила при превращении 2H^+ в H_2 равна —0,82—отриц. величина, следов., меньше, чем в кисл. ср. Это понятно, так как в кисл. среде концентрация окислителя H^+ достаточно велика (1 N), а в щелочной эти ионы H^+ получают лишь при эл.-лит. диссоциации $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$, и вообще весьма незначительной, а здесь еще подавленной присутствием ионов OH^- (щелоч. ср.). Итак, можно представить себе, что для щелочн. среды по сравнению с кислой излишняя энергия расходуется на добывание ионов H^+ из H_2O (точнее—на доведение ионов H^+ от ничтожной концентрации их, соответствующей диссоциации $\text{H}^+|\text{OH}^-$ в присутствии OH^- —до конц. = 1 N). Вследствие этого работа, которую может дать реакция, значит, и эл.-дв. сила для щелочной среды будет меньше ¹⁾.

То же самое происходит при всех реакциях окисления, для которых требуются ионы H^+ ; а это, обычно, случается при содержащих кислород окислителях, если они распадаются, выделяя O^0 , который реагирует с 2H^+ и дает H_2O , следов., здесь именно и требуются ионы H^+ .

Примеры: 1) $\text{O}_2|2\text{O}^0$ —кислородный электрод; в кислой среде образовавшиеся 2O^0 с 4H^+ дают $2\text{H}_2\text{O}$: $2\text{O}^0 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$, а в щелочной—нужно затратить энергию, чтобы получить нужные для этой реакции 4H^+ из $4\text{H}^+|\text{OH}^-$. Эл.-дв. сила в кисл. среде +1,23, в щелочной же +0,41—меньше. 2) $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$ или, подробнее $(\text{MnO}_4)^- + 3(\text{H}^+) = \text{MnO}_2 + 2\text{O}^0$; далее $2\text{O}^0 + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$; в кисл. ср. имеются готовые H^+ (с конц. 1 N), а в щелочн. среде требуется, сравнительно с кислой, добавочная работа для получения 4H^+ из $4\text{H}^+|\text{OH}^-$ (на доведение H^+ от низкой конц. при щелочн. реакц. до концентрации = 1 N). Эл.-дв. сила в кисл. ср. = +1,63, а в щелочной = +0,52 ²⁾.

Электрод.	Эл.-дв. с.
$\text{PbO}_2 \text{Pb}^{\cdot\cdot}$	+ 1.44
$\text{PbO}_2 \text{PbSO}_4$	+ 1.66
$\text{Ag}^+ \text{Ag}^0$	+ 0.80
$\text{AgCl} \text{Ag}^0$	+ 0.23
$\text{AgBr} \text{Ag}^0$	+ 0.08
$\text{AgJ} \text{Ag}^0$	— 0.14
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{Ag}^0$	+ 0.38
$\text{AgCy}_3^{'''} \text{Ag}^0$	— 0.51

Кисл. ср. $2\text{H}^+ \text{H}_2$ (газ)	0.00
Щел. ср. $(2\text{H}^+) \text{H}_2$ (газ)	— 0.82
(В щел. ср. 2H^+ из $2\text{H}^+ \text{OH}^-$)	

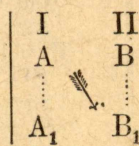
¹⁾ Работа электр-ва = колич. его $\times$ эл.-дв. с. Количество электр-ва, соответствующее заряду 1 гр.—иона H^+ , обозначим через F (F = 96400 кул.). Работа для кисл. ср. (на 1 гр.—молек. H_2) равна $2FE_1 = 2F \cdot 0.00$; для щелочной среды работа = $2FE_2 = 2F(-0.82)$; но работа для щелочн. ср. = работе для кислой минус работа перехода H^+ от низкой концентрации при щелочн. ср. к конц. 1 N (кисл. ср.); эту работу для 1 H^+ обозначим через A. Тогда: $-2F \cdot 0.82 = 2F \cdot 0.00 - 2A$; следов.: $A = +F \cdot 0.82$.

²⁾ Зная эл.-дв. с. для кисл. ср., можно вычислить ее и для щелочной, пользуясь уравнением: работа—для щелочной среды = работе для кислой без работы, затрачиваемой на переход H^+ от концентрации при щелочн. среде к концентрации при кислой (т. е. $A = +F \cdot 0.82$ —для нормальн. конц. щелочи и кислоты, как уже выяснено в предыдущ. примеч.). Напр., для кислородного электрода, где на гр.—мол. O_2 требуется 4 F электричества и нужно 4 H^+ , получим: $4F \cdot E_2 = 4F \cdot E_1 - 4F \cdot 0.82$; известно, что $E_1 = +1.23$; следов., $E_2 = +0.41$, что соответствует действительности.

Таким образом все кислородные окислители энергичнее окисляют в кисл. среде и гораздо менее энергичными оказываются безкислородные окислители, для которых H^+ не имеет значения и поэтому эл.-дв. сила одинакова и в кисл. и в щелочн. среде. Таковы галоиды (Cl_2, Br_2, I_2); $FeCu^{III}$, переходящий в $FeCu^{IV}$ (часто говорят, что они энергичнее окисляют в щелочной среде; на самом деле их окислительная способность та же, но они кажутся сильнее сравнительно с кислородными окислителями, энергичность которых для щелочной среды понижена); не меняются также в зависимости от реакции среды эл.-дв. силы электродов $Na^+|Na, K^+|K$ и т. п.

Влияние реакции среды столь значительно, что необходимо сопоставлять и изучать силу окислителей и реакции окисления отдельно для кислой и для щелочной среды. В табл. II¹⁾ приведены окислители с их «нормальными» (для $18^\circ C$, конц. 1 N и по отношен. к $H_2|H^+$) эл.-дв. силами, как для кислой, так (в особом столбце) и для щелочной среды (найденные из опыта или вычисленные). В I-м столбце стоят сами окислители; во II-м—то, во что окислители превращаются при реакциях окисления, присоединяя электроны (нижние степени окисления—«восстановители»); в III-м столбце—соответствующие эл.-дв. силы. Окислители расположены по их эл.-дв. силам в убывающем порядке. Итак, следов., I-й столбец представляет список окислителей, расположенных в убывающем порядке согласно их силе. II-й столбец можно рассматривать, как список восстановителей, расположенных, наоборот, в возрастающем порядке по их силе. Вверху, следоват., стоят самые сильные окислители (I столб.) и самые слабые восстановители (II столб.), а внизу—самые слабые окислители (I столб.) и самые сильные восстановители (II столб.).

Таблица охватывает и предсказывает все реакции окисл.-восст., возможные с данными в ней окислителями. Пусть A и A_1 какие-нибудь два окислителя (из I ст.), при чем A стоит выше (след., сильнее), чем A_1 ; B и B_1 —соответствующие им нижние степени окисления. Возможны следующие системы: 1) $A + A_1$ —устойчивая система, никакой реакции нельзя ожидать, так как это—два окислителя: и тот и другой могут отнимать электроны, но нет элемента, который мог бы



Для электрода $Mn^{VII}|Mn^{IV}$, где gr.—атом Mn при переходе с 7-вал. к 4-вал. требует 3 F и где нужно 4 H⁺: щел. сред. $3 F.E_2 = 3 F.E_1 - 4 F.0,82$; $E_1 = +1,63$ (известно); след.: $E_2 = +0,53$ (на самом деле $+0,52$) и т. д. Однако, такие расчеты возможны лишь в том случае, если в щелочной среде не наступает никаких побочных реакций, изменяющих концентрации (выпадение осадков, образование комплексов).

Конечно, с изменением степени кислотности или щелочности (конц. H^+ или OH^-) эл.-дв. сила тоже меняется. С увеличением конц. H^+ (C_H) она будет больше; с увеличением конц. OH^- (C_{OH^-}), что вызывает уменьшение числа H^+ в $H^+|OH^-$, эл.-дв. сила будет меньше. Математич. зависимость легко выводится подобно тому, как на стр. 5 (влияние концентрации). Таким образом, для кисл. среды, в зависимости от конц. H^+ , появится поправочный

член $+\frac{m}{n} 0,058 \lg C_H$, а для щелочн. среды $-\frac{m}{n} 0,058 \lg C_{OH^-}$, где m—число требующихся для реакции ионов H^+ , а n—число переходящих электронов. При изменении конц. H^+ или OH^- в ту или другую сторону раз в 10 колебания эл.-дв. сил будут сравнительно, невелики в сотых долях вольта). Итак, выясняется, что получаются для каждого окислителя 2 характерных эл.-дв. силы: одна для кислой и другая для щелочной среды; при изменении, как конц. окислителя, так и степени щелочности или кислотности они меняются, но сравнительно, уже мало. Нейтральная среда не удерживается, т. к. в результате реакции окисл.-восстан. накапливаются или H^+ или OH^- . (Искусственно создать ее можно, напр., в присутствии $Zn(OH)_2$. Можно также, подкисляя слабой кислотой, напр., уксусной, в присутствии избытка соли этой же кислоты, напр., $NaCH_3COO$,—создать чрезвычайно малую конц. H^+ . При этих особых условиях эл.-дв. силы будут, конечно, промежуточные между силами для кисл. и для щелочн. ср.).

¹⁾ Цифры, главн. образом, из «Abegg, Luther u. Auerbach. Messungen d. Elek.-motor. Kräfte», 1911. Часть эл.-дв. сил пересчитана с кисл. ср. на щелочную. Цифры, напечатанные курсивом, — или результат вычисления по термохимич. данным или вообще менее надежно определены. Против некоторых окислителей нет соотв. эл.-дв. сил, т. к. они не определены. Положение таких окислителей в таблице лишь приблизительно намечено согласно их реакциям.

Электродвижущая сила окислительно-восстановительных электродов («нормальная»: по отнош. к H_2 | H^+ при 18°C и конц. 1 N).

Таблица II.

Кислая среда.			Щелочная среда.		
Степени окисления.		Эл.-дв. сила Volt.	Степени окисления.		Эл.-дв. сила. Volt.
Высшая.	Низшая.		Высшая.	Низшая.	
Cl^+	Cl_2^0	1.67			
Mn^{VII}	Mn^{IV}	1.63			
Mn^{VII}	$\text{Mn}^{\cdot\cdot}$	1.52			
Pb^{IV}	$\text{Pb}^{\cdot\cdot}$	1.44			
Mn^{IV}	$\text{Mn}^{\cdot\cdot}$	1.35			
Cl_2^0	Cl^+	1.35	Cl_2^0	Cl^+	1.35
$\text{Au}^{\cdot\cdot\cdot}$	Au^0	1.30	Br^0	Br^+	1.10
Cr^{VI}	$\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot}$	1.30	Cl^+	Cl_2^0	0.85
$\text{NV (конц. HNO}_3)$	?	—	J^0	J^+	0.54
O_2^0	O^+	1.23	Mn^{VII}	Mn^{IV}	0.51
Br^0	Br^+	1.10	$\text{Ni}^{\cdot\cdot} (\text{OH})_3$	$\text{Ni}^{\cdot\cdot} (\text{OH})_2$	0.49
$\text{Hg}^{\cdot\cdot}$	Hg^+	0.92	O_2^0	O^+	0.41
$\text{Hg}^{\cdot\cdot}$	Hg^0	0.80	$\text{Fe Cy}_6^{\cdot\cdot\cdot}$	$\text{Fe Cy}_6^{\cdot\cdot\cdot}$	0.40
$\text{Ag}^{\cdot\cdot}$	Ag^0	0.80	$\text{Ag} (\text{NH}_3)_2^{\cdot\cdot}$	Ag^0	0.38
$\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$	$\text{Fe}^{\cdot\cdot}$	0.75	$\text{Hg}^{\cdot\cdot} \text{Cl}^+$	Hg^0	0.28
As^{V}	$\text{As}^{\cdot\cdot}$	0.61	Pb^{IV}	$\text{Pb}^{\cdot\cdot}$	0.24
J^0	J^+	0.54	Mn^{IV}	$\text{Mn}^{\cdot\cdot}$	—
$\text{Cu}^{\cdot\cdot}$	Cu^0	0.51	Cr^{VI}	$\text{Cr}^{\cdot\cdot}$	—
$\text{NV (разбавл. HNO}_3)$	?	—	$\text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot}$	$\text{Fe}^{\cdot\cdot}$	—
$\text{Fe Cy}_6^{\cdot\cdot\cdot}$	$\text{Fe Cy}_6^{\cdot\cdot\cdot}$	0.40	As^{V}	$\text{As}^{\cdot\cdot}$	— 0.21
$\text{Cu}^{\cdot\cdot}$	Cu^0	0.34	Sn^{IV}	$\text{Sn}^{\cdot\cdot}$	—
$\text{As}^{\cdot\cdot\cdot}$	As^0	0.30	NV	$\text{N}^{\cdot\cdot}$	—
$\text{Hg}^{\cdot\cdot} \text{Cl}^+$	Hg^0	0.28	$\text{Ag Cy}_3^{\cdot\cdot}$	Ag^0	— 0.51
S^{VI}	S^{IV}	—	S^0	S^+	— 0.52
$\text{Bi}^{\cdot\cdot\cdot}$	Bi^0	0.20	$\text{Au Cy}_2^{\cdot\cdot}$	Au^0	— 0.60
$\text{Sb}^{\cdot\cdot\cdot}$	Sb^0	0.10	S^{VI}	S^{IV}	—
Sn^{IV}	$\text{Sn}^{\cdot\cdot}$	—	H_2O	H_2O^0	— 0.82
$\text{H}^{\cdot}$	H_2^0	0.00	S^{IV}	S^0	—
S^{IV}	S^0	—	$(\text{Zn}^{\cdot\cdot} \text{O}_2 \text{H})^+$	Zn^0	— 1.18
$\text{Sn}^{\cdot\cdot}$	Sn^0	— 0.10	$\text{Na}^{\cdot}$	Na^0	— 2.8
$\text{Pb}^{\cdot\cdot}$	Pb^0	— 0.12			
S^0	$\text{S}^{\cdot\cdot}$	— 0.55			
$\text{Zn}^{\cdot\cdot}$	Zn^0	— 0.76			
$\text{Na}^{\cdot}$	Na^0	— 2.8			

их отдать. 2) $\text{B} + \text{B}_1$ — также устойч. сист., реакции нет, так как это будет два восстановителя—оба могут лишь отдавать электроны, нет элемента, который мог бы их присоединять. 3) $\text{A}_1 + \text{B}$ — устойч. сист., реакции нет; хотя A_1 может присоединить электроны, а B может их отдать, но это не произойдет, так как энергия, выделяющаяся при переходе A_1 в B_1 (присоединение электронов к A_1) меньше той какая должна быть затрачена при отнимании электронов от B (и превращении его в A) и которая выражается величиной эл.-дв. силы, соответствующей A . Итак, окислители не могут окислять низшие степени окисления, соответствующие более сильным окислителям, или, проще, окислитель не реагирует с восстановителями, выше него стоящими в таблице. 4) $\text{A} + \text{B}_1$ — единственный случай неустойчивой системы. A — более энергичный окислитель, он будет, присоединяя электроны, превращаться в B . Освобождающейся при этом энергии вполне достаточно (избыток), чтобы отнять электроны у B_1 и превратить его в A_1 (сравнительно слабый окислитель). Итак, выше стоящие в таблице окислители реагируют с ниже стоящими восстановителями (направление указано стрелкой).

Любой элемент, стоящий в этой таблице, будет переводиться из низшей степени окисления в высшую (окисляться) всеми выше стоящими более сильными окислителями. Наоборот, высшая степень его окисления сама будет являться окислителем по отношению ко всем ниже стоящим более слабым, как окислители элементам, которые по отношению к ней окажутся уже восстановителями. Отсюда видна вся условность понятий об «окислителях» и «восстановителях»: окислитель не всегда может окислять, восстановитель—восстановлять.

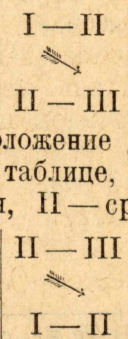
Порядок расположения окислителей в таблице для щелочной среды иной, чем для кислой ср., поэтому понятно, что и направление реакций, определяемое табличным порядком, тоже иное. Так в кисл. среде Cr^{III} будет превращаться в Cr^{VI} посредством Mn^{VII} (т. е. $\text{H} \cdot | \text{MnO}_4'$), $\text{Pb}^{IV}(\text{PbO}_2)$, $\text{Mn}^{IV}(\text{MnO}_2)$, но Br , J , FeCu_6''' не будут окислять Cr^{III} , наоборот,— Cr^{VI} , переходя в Cr^{III} , будет превращать (окислять) Br' в Br^0 , J' в J^0 , FeCu_6''' в FeCu_6'' . Для щелочной среды порядок, оказывается, другой. В кислой среде наиболее сильными окислителями являются кислород—содержащие, как Mn^{VII} ($\text{H} \cdot | \text{MnO}_4'$), $\text{Pb}^{IV}(\text{PbO}_2)$, $\text{Mn}^{IV}(\text{MnO}_2)$, Cr^{VI} ($\text{H}_2 \cdot | \text{Cr}_2\text{O}_7''$). В щелочной среде для них потенциал гораздо ниже и наиболее сильными окислителями оказываются галоиды Cl , Br , J , лишь затем Mn^{VII} , а Cr^{VI} стоит совсем низко. Таким образом в щелочной среде легко окислить Cr^{III} в Cr^{VI} . Это можно сделать посредством Cl , Br , J , Mn^{VII} , FeCu_6''' , Pb^{IV} . Здесь Cr^{VI} является, сравнительно, слабым окислителем; но все-таки он будет окислять Fe^{II} , As^{III} , Sn^{II} , S'' , S^{IV} .

Таблица объясняет и предсказывает ряд интересных реакций. Напр., известно, что $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S}$; это понятно, так как в кислой ср. S^{IV} по отношению к S'' является окислителем ($\text{S}^{IV} | \text{S}^0$ выше стоит, чем $\text{S}^0 | \text{S}''$); происходит окисление S'' в S^0 и восстановление S^{IV} тоже в S^0 . Наоборот, в щелочной среде эл.-дв. с. $\text{S}^{IV} | \text{S}^0$ понижена (кислородный окислитель) и оказывается ниже эл.-дв. с. $\text{S}^0 | \text{S}''$; следов., здесь S^0 , переходя в S'' будет окислять другой атом S^0 в S^{IV} , т. е. произойдет реакция, которую можно бы назвать реакцией самоокисления: $3 \text{S}^0 + 6 \text{KOH} = 2 \text{K}_2\text{S} + \text{K}_2\text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (кроме того реакция пойдет еще дальше: $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$; это тоже объяснимо: в $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ атомы S имеют разную валентность — один — S'' , другой —

S^{VI} , следов., сущность реакции $\left| \begin{array}{l} \text{S}^0 + 2(\cdot) = \text{S}'' \\ \text{S}^{IV} - 2(\cdot) = \text{S}^{VI} \end{array} \right|$; а это понятно, так как

эл.-дв. сила $\text{S}^0 | \text{S}''$ в щелочной ср. выше эл. дв. силы $\text{S}^{VI} | \text{S}^{IV}$). Совершенно аналогична и понятна реакция самоокисления, происходящая при пропускании Cl_2 в щелочь: $2 \text{K} \cdot | \text{OH}' + \text{Cl}_2 = \text{K} \cdot | \text{Cl}' + \text{K} \cdot | \text{OCl}' + \text{H}_2\text{O}$; эта реакция возможна, так как в щелочн. ср. эл.-дв. с. $\text{Cl}^0 | \text{Cl}'$ выше, чем эл.-дв. с. $\text{Cl}' | \text{Cl}^0$. В кислой среде идет обратная реакция: $\text{H} \cdot | \text{Cl}' + \text{H} \cdot | \text{OCl} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, так как здесь, наоборот, эл.-дв. с. $\text{Cl}' | \text{Cl}^0$ больше эл.-дв. с. $\text{Cl}^0 | \text{Cl}'$.

Реакции S^0 в щелочн. среде и Cl^0 в щелоч. ср. можно обобщить. Здесь мы имеем дело с тремя степенями окисления: для серы — S^{IV} , S^0 и S'' и для хлора — Cl' , Cl и Cl^0 . Если потенциал при переходе от первой степени ко второй ($\text{S}^{IV} | \text{S}^0$ и $\text{Cl}' | \text{Cl}^0$) больше чем при переходе от второй степени к третьей ($\text{S}^0 | \text{S}''$ и $\text{Cl}^0 | \text{Cl}'$), то промежуточная степень (S^0 и Cl^0) — устойчива; смесь же I и III-й степени окисления неустойчива; (превращ. во II-ю степень). Таково положение для S^0 и Cl^0 в кисл. среде (в общем виде схема дана в прилагаемой таблице, где степени окисления изображены римскими цифрами: I — высшая, II — средняя и III — низшая. Если же, наоборот потенциал II | III выше потенциала I | II (см. вторую схему), то промежуточная степень окисления (II) будет неустойчива: она распадется на высшую (I) и низшую (III), произойдет самоокисление-самовосстановление (Таково отношение S^0 в щел. ср. и Cl^0 в щелоч. ср.).



С этой точки зрения понятна неустойчивость $\text{H}_2 \text{MnO}_4$ в кисл. ср. ($3 \text{H}_2 \text{MnO}_4 = 2 \text{H MnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$), HNO_2 — в кисл. ср. ($3 \text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$) и KClO , как в кисл., так и в щелочн. ср. ($3 \text{KClO} = 2 \text{KCl} + \text{KClO}_3$). Во всех этих случаях тоже имеются 3 степени окисления одного и того же элемента. Хотя нужные нам эл.-дв. силы здесь и не все определены¹⁾ (нет для Mn^{VI} и N), но мы можем утверждать, что эл.-дв. силы для $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$, $\text{N}^{\cdots}|\text{N}^{\cdots}$, $\text{Cl}^{\cdot}|\text{Cl}^{\cdot}$ для кисл. среды (у последнего из них и для щелочн. ср.) соответственно больше эл.-дв. сил $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$, $\text{NV}|\text{N}^{\cdots}$ и $\text{ClV}|\text{Cl}^{\cdot}$. Химич. реакции согласуются с таким утверждением: напр. HNO_2 часто оказывается более сильным окислителем, чем HNO_3 (напр., выделение J^0 и Br^0 из HJ и HBr). Устойчивость Mn^{VI} ($\text{K}_2 \text{MnO}_4$) и $\text{N}^{\cdots}$ (KNO_2) в щелоч. ср. тоже понятна, так как расчетом (аналог. стр. 6) можно убедиться, что потенциалы $\text{Mn}^{\text{VI}}|\text{Mn}^{\text{IV}}$ и $\text{N}^{\cdots}|\text{N}^{\cdots}$ понижаются в щелоч. среде по сравнению с кислотой больше, чем понижаются потенциалы $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\text{VI}}$ и $\text{NV}|\text{N}^{\cdots}$ и, вероятно, вследствие этого делаются меньше этих последних, что является условием устойчивости промежуточных степеней окисления (Mn^{VI} и $\text{N}^{\cdots}$). Для пар $\text{Cl}^{\cdot}|\text{Cl}^{\cdot}$ и $\text{ClV}|\text{Cl}^{\cdot}$ при переходе к щелоч. среде понижение эл.-дв. сил, а следов., и устойчивость промежуточной степени окисления ($\text{Cl}^{\cdot}$) в кисл. и в щелочной среде одинаковы; это и наблюдается на опыте.

Итак, пользуясь таблицей, можно определять направление реакций окисл.-восст., можно учесть влияние реакции среды, можно уяснить себе, а иногда и предвидеть устойчивость или неустойчивость некоторых соединений. При изучении реакций всякого нового окислителя нужно лишь или по эл.-дв. силе или по некоторым его реакциям найти его место в таблице. Тогда все дальнейшие отношения его делаются ясными.

При пользовании таблицей, однако, нужно иметь в виду следующие замечания.

- 1) Она пригодна лишь для температур, близких к комнатной (18°C).
- 2) Если потенциалы близки друг к другу (напр. $\text{Mn}^{\text{VII}}|\text{Mn}^{\cdots} = +1,52$ и $\text{Pb}^{\text{IV}}|\text{Pb}^{\cdots} = +1,44$), то получается химич. равновесие; в зависимости от соотношения концентраций реакция может идти и в ту и в другую сторону.
- 3) Для многих окислителей эл.-дв. сил еще не определено, и место их в таблице намечено лишь приблизительно (NV , Sn^{IV} , SIV , SVI).

4) Табл. II указывает лишь возможность реакций, но она ничего не говорит о их скорости, которая, по Нернсту, $= V = \frac{E}{R}$ — разности химич. потенциала, деленному на какое-то сопротивление R , до сих пор совсем неизученное. Иногда R очень велико, реакция идет бесконечно медленно и может быть осуществлена лишь, если найдется соответствующий катализатор (это касается, правда, главным образом, лишь реакций, в которых участвуют газы O_2 и H_2 , а также почти всех реакций окисл.-восст. в органич. химии). Все-таки и в этом случае таблица II может быть иногда полезна: указывает, мыслима ли данная реакция и имеет ли смысл искать катализатор для ее осуществления.

¹⁾ То же, собственно, нужно сказать и относительно SIV (см. выше), но его положение в таблице можно было приблизительно, наметить, сообразуясь с химическими отношениями.