

## О НАПРАВЛЕННОСТИ КАТОДНО-АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

А. П. Окатов

Кафедра химии Военно-электротехнической академии. Ленинград

Вопрос о направленности химических процессов давно занимает умы естествоиспытателей. Стремление установить, какой из возможных процессов должен протекать в данной реагирующей системе, привело к понятию химического сродства. Первая попытка количественно охарактеризовать химическое сродство, принадлежащая Юлиусу Томсену (1853), а затем Бертело (1865), сформулирована в принципе наибольшей работы. Принцип наибольшей работы признавал закономерность существования только экзотермических процессов, а мерой химического сродства — тепловой эффект реакции. Поэтому эндотермические процессы и химическое равновесие в реагирующих системах не укладывались в тесные рамки этой закономерности.

Следующая попытка принадлежит Вант-Гоффу, постулировавшему, что в изотермических обратимых системах максимальная работа есть точная мера химического сродства.

Дальнейшее развитие закон Вант-Гоффа получил в третьем Начале Нернста (тепловая теорема). Третье Начало термодинамики объединило принципы Бертело и Вант-Гоффа и дало возможность вычислять максимальную работу химической реакции, пользуясь экспериментально определяемыми термохимическими величинами. Однако третье Начало, принципиально разрешая вопрос о возможности вычисления максимальной работы любого химического процесса, практически в большинстве случаев не дает возможности вычислять таковые. Это обстоятельство ставило химию в чрезвычайно тяжелое положение.

Мы в течение ряда лет пытались найти такую новую общую закономерность, которая вытекала бы из второго Начала и была бы построена на основе положений, вытекающих из естественных свойств веществ. Произведенные нами поиски такого широкого обобщения привели к закономерности, которую мы называли принципом направленности катодно-анодных процессов. В качестве меры, определяющей направленность процесса, мы приняли работу разряда или образования одного граммиона, или распада и образования одной граммолекулы вещества, участвующего в реакции. Все происходящие в природе химические процессы могут протекать в 6 следующих системах, в основу которых положено агрегатное состояние компонентов, их образующих: газ + газ, газ + жидкость, газ + твердое тело, жидкость + жидкость, жидкость + твердое тело, твердое тело + твердое тело.

В каждой из этих систем, в свою очередь, возможны три рода процессов: 1) процессы, при которых не происходит изменения валентности атомов реагирующих веществ, 2) процессы, при которых одновременно происходят разряд и образование ионов и 3) процессы, при которых взаимодействие протекает между молекулами и атомами без видимого разряда и образования ионов. Процессы первого рода не вызывают затруднений в их изучении.

Процессы второго рода мы называли катодно-анодными. Наше внимание было обращено исключительно на эти процессы, так как в неорганической химии они имеют преобладающее значение.

Работа каждого такого процесса представляет собой алгебраическую сумму работ катодного и анодного процессов:

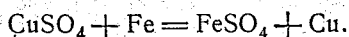
$$A_{np} = A_k + \bar{A}_a = A_k - A_a$$

Так как в системе возможно протекание нескольких катодных и анодных процессов, мы, как это указано выше, в качестве меры, определяющей, какой из возможных процессов будет идти, приняли работу разряда или образования одного грамм-иона (распада или образования одной грамм-молекулы). Работа образования или разряда одного грамм-иона может быть определена в виде электрической работы изотермического обратимого процесса:  $A = z\pi F$  (где  $A$  — максимальная работа разряда или образования одного грамм-иона (грамм-молекулы),  $z$  — изменение электровалентности атома или иона,  $\pi$  — потенциал процесса,  $F$  — фарадей). Затем перед нами встал вопрос, работу какого процесса должно считать положительной и какого — отрицательной. Работу катодного процесса мы сочли как положительную работу, так как система при этом приобретает электроны, а анодного — отрицательной, так как система в это время теряет электроны.

Таким образом нами были установлены основные исходные положения общей закономерности, применимой к второго, а в будущем возможно и к третьего рода процессам. Изучение значительного числа химических и электрохимических процессов полностью подтвердило правильность наших умозаключений.

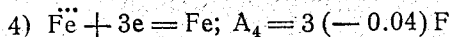
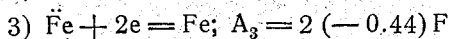
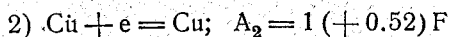
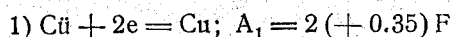
Найденную нами закономерность мы формулируем следующим образом: все химические процессы, происходящие с разрядом и образованием ионов, суть катодно-анодные процессы. Из всех возможных процессов в системе протекают только те, в которых работа разряда или образования одного грамм-иона (грамм-молекулы) наиболее положительна. При этом работу катодных процессов надлежит считать положительной, а анодных — отрицательной. Процесс в целом протекает самопроизвольно только в том случае, когда его работа положительна ( $E > 0$ ).

Из приведенной формулировки следует возможность протекания трех видов катодно-анодных процессов: 1) Максимальная работа процесса положительна. Электродвижущая сила процесса  $E > 0$ . Процесс протекает самопроизвольно. 2) Максимальная работа процесса равна нулю. Э. д. с. процесса равна нулю. Система находится в состоянии равновесия. 3) Максимальная работа процесса отрицательна. Э. д. с. процесса меньше нуля. Процесс может протекать в том случае, когда к системе будет приложено напряжение, абсолютная величина которого больше величины э. д. с. процесса. Для иллюстрации первого вида процессов рассмотрим систему:

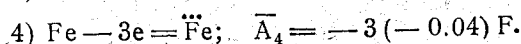
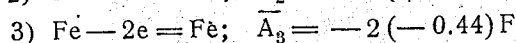
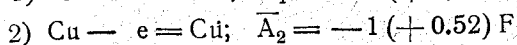
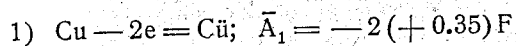


В системе возможны следующие процессы:

Катодные



## Анодные



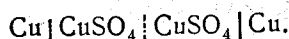
Из максимальных работ катодных процессов наиболее положительное значение имеет работа разряда иона  $\text{Cu}$ , а из анодных — работа процесса образования ионов  $\text{Fe}$ . Отсюда находим максимальную работу процесса в целом и его э. д. с.:

$$A_{np} = A_k - A_a = 2(+0.35)F - 2(-0.44)F = 0.70F + 0.88F = 1.58F;$$

$$E = +0.35 + 0.44 = +0.79.$$

Из величины э. д. с. процесса следует, что процесс будет протекать самопроизвольно.

Рассмотрим второй вид катодно-анодных процессов. В растворе, находящемся в сосуде с мембраной, погружено по одной медной пластинке в каждое отделение:



Из величин максимальных работ катодного и анодного процессов следует, что система находится в состоянии равновесия и процесс пойдет только в том случае, когда к медным пластинкам будет приложено напряжение, превышающее величину падений напряжения внутри системы.

Рассмотрим третий вид процессов. В растворе медного купороса погружена железная пластинка:



Из величин максимальных работ катодных и анодных процессов следует, что максимальная работа процесса отрицательна и процесс самопроизвольно протекать не может.

$$A_{np} = 2(-0.44)F - 2(+0.35)F = -1.58F; E = -0.44 - 0.35 = -0.79.$$

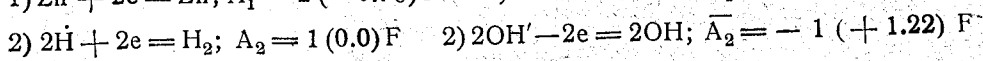
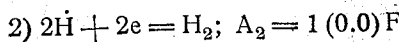
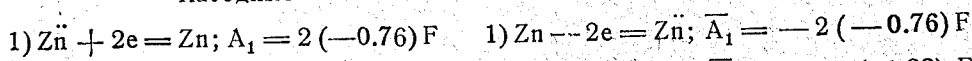
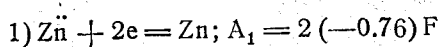
Процесс может идти только в том случае, когда к системе будет приложено напряжение, абсолютная величина которого больше э. д. с. процесса. Равновесное же состояние в системе наступит только при концентрации  $\text{Fe}$ , равной  $10^{27.2}$ .

Ниже рассмотрим ряд характерных химических и электрохимических процессов и покажем приложимость к ним найденной нами закономерности. Для удобства расчетов, где это представляется возможным, как это сделано и выше, мы принимаем грамм-ионную концентрацию (активность) реагирующих веществ равной единице.

1. Процесс растворения электроотрицательных металлов в кислотах. Рассмотрим процесс растворения цинка в хлороводородной кислоте. На границе раздела фаз цинк — кислота возможны следующие процессы:

## Катодные

## Анодные



Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов наиболее положительное значение имеет работа разряда ионов водорода, а анодных — работа образования ионов цинка. Работа процесса положительна.  $E = 0.0 - (-0.76) = +0.76$ . Учитывая перенапряжение водорода, равное  $-0.70$  в. получаем э. д. с. процесса, равную  $+0.06$  в. Процесс должен протекать самопроизвольно.

2. Процесс растворения электроположительных металлов в кислотах. Рассмотрим процесс растворения меди в хлористоводородной кислоте. Возможны следующие процессы:

## Катодные

## Анодные

- |                                                   |                                                            |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 1) $\text{Cu} + 2e = \text{Cu}; A_1 = 2(+0.35) F$ | 1) $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}; \bar{A}_1 = -2(+0.35) F$   |
| 2) $\text{Cu} + e = \text{Cu}; A_2 = 1(+0.52) F$  | 2) $\text{Cu} - e = \text{Cu}; \bar{A}_2 = -1(+0.52) F$    |
| 3) $2\text{H} + 2e = \text{H}_2; A_3 = 1(0.0) F$  | 3) $2\text{OH} - 2e = 2\text{OH}; \bar{A}_3 = -1(+1.22) F$ |
|                                                   | 4) $2\text{Cl}' - 2e = \text{Cl}; \bar{A}_4 = -1(+1.36) F$ |

Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен идти процесс разряда ионов двувалентной меди  $\text{Cu}$ , а из анодных — образование ионов одновалентной меди.

Однако, ввиду отсутствия в растворе ионов двувалентной меди, как это следует из величин максимальных работ разряда ионов, должны разряжаться ионы одновалентной меди. В этом случае максимальная работа и э. д. с. процесса равны нулю, что указывает на невозможность растворения меди в этих условиях.

Для того чтобы процесс растворения шел, необходимо вызвать появление в системе нового катодного процесса, максимальная работа которого была бы более положительна, чем работа разряда ионов меди. Таковым процессом может быть, например, процесс образования ионов  $\text{OH}'$ . Поэтому, если вести взаимодействие меди с хлористоводородной кислотой, пропуская через слой кислоты воздух или кислород, то медь должна растворяться.

В этом случае возможны следующие процессы:

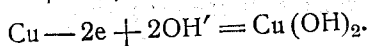
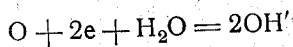
## Катодные

- |                                                       |                    |
|-------------------------------------------------------|--------------------|
| 1) $\text{O} + 2e + \text{H}_2\text{O} = 2\text{OH}'$ | $A_1 = 1(+1.22) F$ |
| 2) $\text{Cu} + 2e = \text{Cu};$                      | $A_2 = 2(+0.35) F$ |
| 3) $\text{Cu} + e = \text{Cu};$                       | $A_3 = 1(+0.52) F$ |
| 4) $2\text{H} + 2e = \text{H}_2;$                     | $A_4 = 1(0.0) F$   |

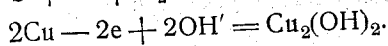
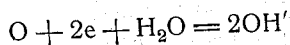
## Анодные

- |                                                             |                           |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1) $\text{Cu} - 2e = \text{Cu};$                            | $\bar{A}_1 = -2(+0.35) F$ |
| 2) $\text{Cu} - e = \text{Cu};$                             | $\bar{A}_2 = -1(+0.52) F$ |
| 3) $\text{Cu} - 2e + 2\text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH})_2;$ | $\bar{A}_3 = -2(-0.21) F$ |
| 4) $\text{Cu} - e + \text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH});$     | $\bar{A}_4 = -1(-0.35) F$ |
| 5) $2\text{Cl}' - 2e = \text{Cl}_2;$                        | $\bar{A}_5 = -1(+1.36) F$ |

Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен идти процесс образования ионов  $\text{OH}'$ , а из анодных — процесс образования  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Процесс в целом может быть выражен следующими уравнениями:



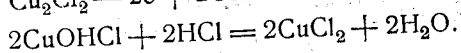
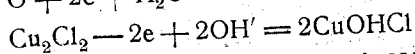
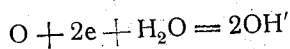
Если принять состав иона одновалентной меди  $\text{Cu}_2$ , то из катодных процессов так же, как и в первом случае, должен протекать процесс образования ионов  $\text{OH}'$ , а из анодных — образования  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ .



Из приведенных данных следует, что если считать ион одновалентной меди имеющим состав  $\text{Cu}$ , то при взаимодействии меди с гидроксильными ионами на поверхности меди должна образоваться пленка  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , окрашенная от бледносинего до черного цвета. Практика же показывает, что медь в атмосфере воздуха или кислорода покрывается пленкой оксида меди (I), а не оксида меди (II).

Для проверки были поставлены следующие опыты:

1) В стеклянную трубку, емкостью около 200 мл, были внесены промышленные азотной кислотой стружки из электролитической меди и залиты 1 н. раствором  $\text{HCl}$  (20 мл). Затем в трубку был введен кислород и трубка запаяна. Блестящая бледно-розовая поверхность меди стала кирпично-красной, что характерно для закиси меди. Затем, вначале бесцветный раствор стал синеть, что указывало на образование  $\text{CuCl}_2$ . Образование  $\text{CuCl}_2$  вместо  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  при взаимодействии  $\text{Cu}$  с  $\text{HCl}$  в присутствии кислорода вызывается следующим катодно-анодным процессом, протекающим в растворе:

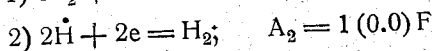
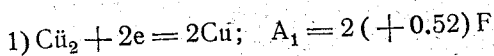


2) Второй опыт состоял в том, что в трубку при тех же условиях вместо раствора  $\text{HCl}$  была налита дистиллированная вода. Через некоторое время поверхность меди покрылась красноватым налетом гидроксида одновалентной меди. Когда через несколько суток трубка была подвергнута встряхиванию, вода сначала окрасилась в красноватый цвет, а затем образовался грязновато-желтый осадок, характерный для гидроксида меди (I). Окраски осадка, характерного для гидроксида меди (II), не получалось.

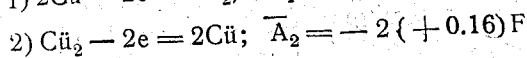
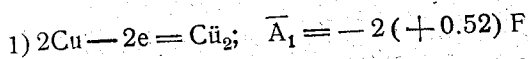
Эти опыты, а также литературные указания, что хлорид меди (I) в паровом состоянии имеет состав  $(\text{CuCl})_2$ , дают нам основание считать, что ион одновалентной меди имеет состав  $\text{Cu}_2$ , а не  $\text{Cu}$ , как это общепринято.

3. Процесс растворения  $\text{Cu}_2\text{O}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакция, как показывает опыт, идет согласно уравнению:  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu} + \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрим эту систему. Возможны следующие процессы:

Катодные

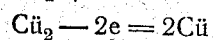
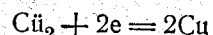


Анодные



Из величин максимальных работ следует:

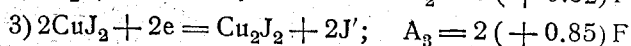
1) Процесс растворения может быть выражен следующими уравнениями:



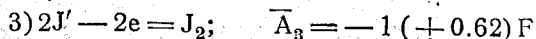
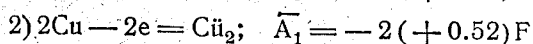
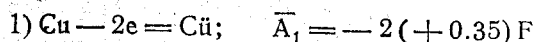
2) Невозможность нахождения в растворе ионов одновалентной меди в значительных количествах.

4. Процесс взаимодействия раствора соли двухвалентной меди с KJ. Процесс выражается уравнением:  $2\text{CuSO}_4 + 4\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + \text{J}_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4$ . Возможны следующие процессы:

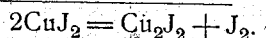
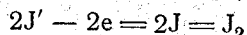
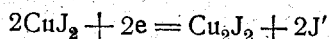
Катодные



Анодные



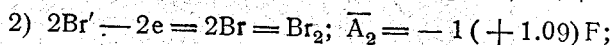
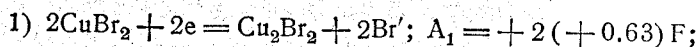
Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен идти процесс перехода  $\text{CuJ}_2$  в  $\text{Cu}_2\text{J}_2$ , а из анодных — процесс разряда ионов иода.



Из максимальной работы процесса следует, что э. д. с. процесса равна  $+0.85 - 0.62 = 0.23$  в., что указывает на самопроизвольность его протекания.

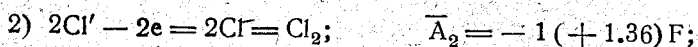
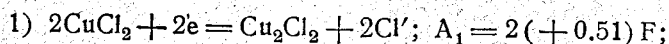
Далее рассмотрим процесс взаимодействия  $\text{CuSO}_4$  с бромидом и иодидами щелочных металлов. Имеют место следующие катодно-анодные процессы:

с  $\text{Br}'$



$$A_{\text{пр}} = 2(+0.63)F - 2(+1.09)F = -0.92F; \quad E = -0.46 \text{ в.}$$

с  $\text{Cl}'$



$$E = +0.55 - 1.36 = -0.81 \text{ в.}$$

Из приведенных данных следует, что процессы перехода  $\text{CuBr}_2$  и  $\text{CuCl}_2$  в  $\text{Cu}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  происходить самопроизвольно не могут.

5. Процесс взаимодействия меди с серной кислотой. Процесс идет по уравнению:  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Возможны следующие процессы:

Катодные

- 1)  $\text{Cu} + 2\text{e} = \text{Cu}; A_1 = 2(+0.35)F$
- 2)  $\text{Cu}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cu}; A_2 = 2(+0.52)F$
- 3)  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} + 2\text{H} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}; A_3 = 2(+0.22)F$

Анодные

- 1)  $\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}; \bar{A}_1 = -2(+0.35)F$
- 2)  $2\text{Cu} - 2\text{e} = \text{Cu}_2; \bar{A}_2 = -2(+0.52)F$
- 3)  $\text{Cu} - 2\text{e} + 2\text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH})_2; \bar{A}_3 = -2(-0.21)F$
- 4)  $2\text{Cu} - 2\text{e} + 2\text{OH}' = \text{Cu}_2(\text{OH})_2; \bar{A}_4 = -2(+0.35)F$
- 5)  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 - 2\text{e} + 2\text{OH}' = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4; \bar{A}_5 = -2(+0.16)F$

Из величин максимальных работ следует, что, если потенциал процесса восстановления серной кислоты меньше  $+0.35$ , процесс самопроизвольно протекать не может. Если же потенциал процесса распада серной кислоты больше  $+0.35$ , то из катодных процессов произойдет процесс восстановления серной кислоты, а из анодных — образования  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ .

Таким образом процесс растворения меди в серной кислоте может идти только в том случае, когда потенциал процесса восстановления серной кислоты будет несколько выше  $+0.35$  в. Это может иметь место при взаимодействии меди с раствором серной кислоты большой концентрации и при постоянном удалении из раствора  $\text{SO}_2$ , что следует из общей формулы электродных процессов

$$\pi = \pi_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[A]^{m_1} [B]^{m_2} [C]^{m_3} \dots}{[A']^{m_1} [B']^{m_2} [C']^{m_3} \dots},$$

где в знаменателе активные концентрации веществ, имеющих низшую степень окисления, а в числителе — высшую.

Однако, если вести процесс взаимодействия серной кислоты с медью при постоянном притоке кислорода, то медь должна раствориться вне зависимости от концентрации кислоты и притом без восстановления серной кислоты. Процесс протекает аналогично процессу взаимодействия меди с хлороводородной кислотой в присутствии кислорода. Все указанные выше относится и к другим электроположительным металлам.

6. Растворение меди в азотной кислоте. Согласно табличным данным нормальные потенциалы процессов восстановления азотной кислоты равны:

- 1)  $2\text{HNO}_3 + 6\text{H} + 6\text{e} = 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow +0.95$
- 2)  $2\text{HNO}_3 + 4\text{H} + 4\text{e} = 2\text{HNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow +0.94$
- 3)  $2\text{HNO}_3 + 2\text{H} + 2\text{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow +0.79$

Возможны следующие процессы:

## Катодные

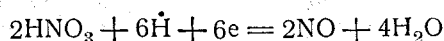
- 1)  $2\text{HNO}_3 + 6e \rightarrow 2\text{NO}; A_1 = 3(+0.95)F$
- 2)  $2\text{HNO}_3 + 4e \rightarrow 2\text{HNO}_2; A_2 = 2(+0.94)F$
- 3)  $2\text{HNO}_3 + 2e \rightarrow \text{N}_2\text{O}_2; A_3 = 1(+0.79)F$
- 4)  $\text{Cu} + 2e = \text{Cu}; A_4 = 2(+0.35)F$
- 5)  $\text{Cu}_2 + 2e = 2\text{Cu}; A_5 = 2(+0.52)F$
- 6)  $2\text{H} + 2e = \text{H}_2; A_6 = 1(0.0)F$

## Анодные

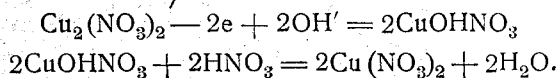
- 1)  $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}; \bar{A}_1 = -2(+0.35)F$
- 2)  $2\text{Cu} - 2e = \text{Cu}_2; \bar{A}_2 = -2(+0.52)F$
- 3)  $\text{Cu} - 2e + 2\text{OH}' = \text{Cu}(\text{OH})_2; \bar{A}_3 = -2(-0.21)F$
- 4)  $2\text{Cu} - 2e + 2\text{OH}' = \text{Cu}_2(\text{OH})_2; \bar{A}_4 = -2(-0.35)F$

Из максимальных работ следует, что из катодных процессов должен идти процесс восстановления азотной кислоты до NO, а из анодных — образование  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2(\text{NO}_3)_2$ . Далее в жидкой среде протекают новые процессы:

## Катодные



## Анодные



7. Процесс растворения оксида золота (III) в растворе НЛ. Возможны следующие процессы:

## Катодные

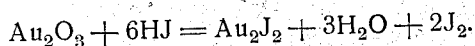
- 1)  $\ddot{\text{Au}} + 3e = \text{Au}; A_1 = 3(+1.38)F$
- 2)  $\dot{\text{Au}} + e = \text{Au}; A_2 = 1(+1.50)F$
- 3)  $\ddot{\text{Au}} + 2e = \dot{\text{Au}}; A_3 = 2(+1.20)F$

## Анодные

- 1)  $\text{Au} - 3e = \ddot{\text{Au}}; \bar{A}_1 = -3(+1.38)F$
- 2)  $\text{Au} - e = \dot{\text{Au}}; \bar{A}_2 = -1(+1.50)F$
- 3)  $2\text{J}' - 2e = \text{J}_2; \bar{A}_3 = -1(+0.62)F$

Из максимальных работ следует, что из катодных процессов должен идти процесс разряда ионов  $\ddot{\text{Au}}$ , а из анодных — процесс разряда ионов иода, т. е. никакого растворения оксида происходить не будет. Если принять, что ионы одновалентного золота имеют состав  $\dot{\text{Au}}_2$ , то из катодных процессов будет происходить процесс перехода ионов  $\ddot{\text{Au}}$  в  $\dot{\text{Au}}_2$  [максимальная работа равна  $+4(+1.20)F$ ], а из анодных — процесс разряда ионов иода. Таким образом процесс взаимодействия будет выражаться следующим уравнением:





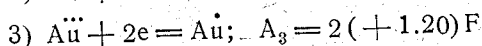
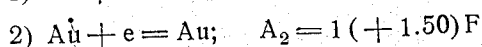
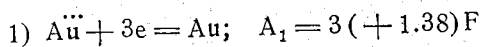
Из величин максимальных работ следует, что аналогично должен протекать процесс взаимодействия  $\text{Au}_2\text{O}_3$  или  $\text{Au}(\text{OH})_3$  с водным раствором  $\text{HBr}$ , так как работа и э. д. с. процесса положительны. Если же растворять  $\text{Au}_2\text{O}_3$  в  $\text{HCl}$ , то процесс распада  $\text{AuCl}_3$  на  $\text{Au}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Cl}_2$  происходить не будет, так как работа такого процесса и его э. д. с. отрицательны.

$$A_{\text{пр}} = 4(+1.20)\text{F} - 4(+1.36)\text{F} = -0.64\text{F}$$

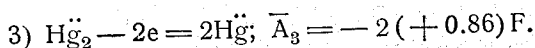
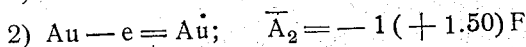
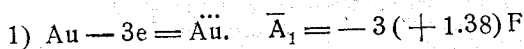
$$E = 1.20 - 1.36 = -0.16.$$

8. Процесс взаимодействия водных растворов солей трехвалентного золота с ионами одновалентной ртути. Опыт показывает, что при взаимодействии водного раствора  $\text{AuCl}_3$  с солями одновалентной ртути образуются соли одновалентного золота. Рассмотрим возможные, протекающие при этом процессы, принимая сначала состав иона одновалентного золота  $\text{Au}$ , а затем  $\text{Au}_2$ .

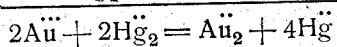
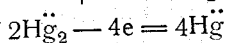
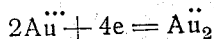
#### Катодные



#### Анодные

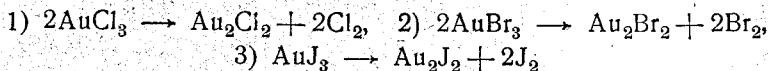


Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен протекать процесс разряда ионов  $\text{Au}$ , а из анодных — окисление  $\text{Hg}_2$  в  $\text{Hg}$ . Если принять состав иона одновалентного золота  $\text{Au}_2$ , то из катодных процессов должен идти процесс перехода ионов  $\text{Au}$  в  $\text{Au}_2$ , а из анодных — процесс перехода  $\text{Hg}_2$  в  $\text{Hg}$ . В этом случае процесс может быть выражен в виде следующих уравнений:



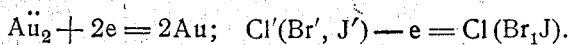
Из вышесказанного следует, что ионы одновалентного золота существуют в виде  $\text{Au}_2$ , а не  $\text{Au}$ . Если бы ионы одновалентного золота существовали в виде  $\text{Au}$ , то при взаимодействии солей трехвалентного золота с солями одновалентной ртути должен был бы образовываться осадок металлического золота, а не переход трехвалентного золота в одновалентное.

9. Возможность существования галогенидов золота (III) в водных растворах. Рассмотрим случай растворения в воде  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{AuBr}_3$  и  $\text{AuJ}_3$ . Из работ перехода:



следует, что в первом случае работа процесса отрицательна и  $E_1 = 1.20 - 1.36 = -0.16$  в., во втором случае работа положительна и  $E_2 = 1.20 - 1.09 = +0.11$  в. и в третьем случае работа также положительна и  $E_3 = 1.20 - 0.62 = +0.58$  в. Отсюда следует, что  $\text{AuCl}_3$  в водных растворах устойчив, менее устойчив  $\text{AuBr}_3$  и совершенно неустойчив  $\text{AuJ}_3$ .

10. Возможности существования галогенидов золота (I) в водных растворах. Из катодных процессов возможным является разряд ионов  $\text{Au}_2^{++}$ , а из анодных — окисление ионов галогенидов:



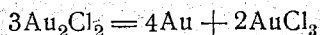
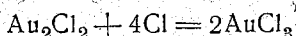
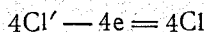
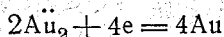
Работы процессов распада всех галогенидов золота и их э. д. с. положительны:

$$\text{Для } \text{Au}_2\text{Cl}_2 \quad E_1 = 1.50 - 1.36 = +0.14 \text{ в.}$$

$$\text{Для } \text{Au}_2\text{Br}_2 \quad E_2 = 1.50 - 1.09 = +0.41 \text{ в.}$$

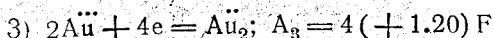
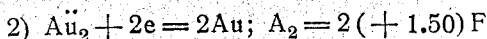
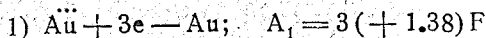
$$\text{Для } \text{Au}_2\text{J}_2 \quad E_3 = 1.50 - 0.62 = +0.88 \text{ в.}$$

что указывает на неустойчивость их в водных растворах, причем наибольшей неустойчивостью обладает иодид золота. Опыт, однако, показывает, что иодид золота (I) в водных растворах существует при наличии в растворе  $\text{HJ}$  или иодидов щелочных металлов. Нужно признать, что существует не иодид золота  $\text{Au}_2\text{J}_2$ , а его комплексные слабо диссоциированные соединения. С  $\text{HJ}$  иодид золота, видимо, образует соединение  $[\text{Au}_2\text{J}_4]\text{H}_2$ . Опыт также показывает, что хлорид золота (I) при растворении его в воде распадается с образованием металлического золота и хлорида золота (III). Из величин максимальных работ следует, что при этом происходят следующие процессы:



11. Процесс растворения золота в цианиде натрия. Возможны следующие процессы (ион одновалентного золота считаем  $\text{Au}_2^{+}$ ):

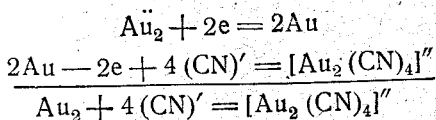
Катодные



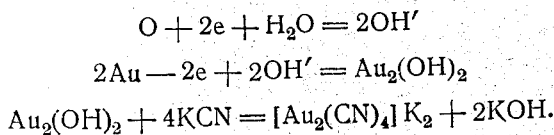
## Анодные

- 1)  $\text{Au} - 3\text{e} = \ddot{\text{Au}}; \quad \bar{A}_1 = -3(+1.38)\text{F}$
- 2)  $2\text{Au} - 2\text{e} = \ddot{\text{Au}}_2; \quad \bar{A}_2 = -2(+1.50)\text{F}$
- 3)  $2\text{Au} - 3\text{e} + 4(\text{CN})' = [\text{Au}_2(\text{CN})_4]''; \quad \bar{A}_3 = -2(-0.60)\text{F}.$

Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен идти процесс разряда ионов золота, а из анодных образование их.



Отсюда следует, что в этом случае процесс растворения золота в цианиде натрия происходить не может и пойдет только в том случае, когда процесс разряда ионов золота будет невозможен. Таковой процесс может протекать, например, при подаче кислорода в раствор цианида, согласно следующим уравнениям:



К сожалению, потенциал процесса образования  $\text{Au}_2(\text{OH})_2$  неизвестен, но обязательно должен быть более отрицателен, чем процесс образования комплексного иона цианида золота.

12. Взаимодействие  $\text{HgCl}_2$  с  $\text{SnCl}_2$ . Примем состав ионов одновалентной ртути— $\text{Hg}$ . Возможны следующие процессы:

## Катодные

- 1)  $\text{Hg} + 2\text{e} = \text{Hg}; \quad A_1 = 2(+0.86)\text{F}$
- 2)  $\text{Hg} + \text{e} = \text{Hg}; \quad A_2 = 1(+0.80)\text{F}$
- 3)  $\text{Hg} + \text{e} = \text{Hg}; \quad A_3 = 1(+0.91)\text{F}$

## Анодные

- 1)  $\text{Hg} - 2\text{e} = \ddot{\text{Hg}}; \quad \bar{A}_1 = -2(+0.86)\text{F}$
- 2)  $\text{Hg} - \text{e} = \ddot{\text{Hg}}; \quad \bar{A}_2 = -1(+0.80)\text{F}$
- 3)  $\text{Sn} - 2\text{e} = \text{Sn}; \quad \bar{A}_3 = -2(+0.20)\text{F}.$

Из величин максимальных работ следует, что из возможных катодных процессов должен идти процесс разряда ионов  $\text{Hg}$ , а из анодных процесс окисления  $\text{Sn}$  в  $\text{Sn}^{++}$ . В этом случае в растворе сразу должен был бы образоваться черный осадок мелко раздробленной ртути. В действительности же при взаимодействии  $\text{HgCl}_2$  с  $\text{SnCl}_2$  всегда выпадает белый осадок каломели, который при дальнейшем прибавлении раствора  $\text{SnCl}_2$  постепенно чернеет вследствие образования металлической ртути. Такой процесс возможен только в том случае, когда ионы одновалентной ртути имеют состав  $\text{Hg}_2$ . Тогда из катодных процессов должен идти процесс перехода ионов  $\text{Hg}$  в  $\text{Hg}_2$ , т. е.

итти образование осадка  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . После же перехода всех ионов  $\text{Hg}$  ионы  $\text{Hg}_2$  начинается катодный процесс — процесс разряда ионов  $\text{Hg}_2$ . Таким образом из вышесказанного следует, что ионы одновалентной ртути могут существовать в растворах только в виде  $\text{Hg}_2$ , а не  $\text{Hg}$ .

13. Растворение ртути в азотной кислоте. Возможны следующие процессы:

#### Катодные

- 1)  $\text{Hg} + 2e = \text{Hg}$ ;  $A_1 = 2 (+ 0.86) F$
- 2)  $\text{Hg}_2 + 2e = 2\text{Hg}$ ;  $A_2 = 2 (+ 0.80) F$
- 3)  $2\text{H} + 2e = \text{H}_2$ ;  $A_3 = 1 (0.0) F$
- 4)  $2\text{HNO}_3 + 6\text{H} + 6e = 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $A_4 = 3 (+ 0.95) F$

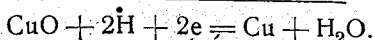
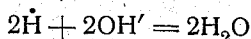
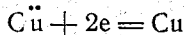
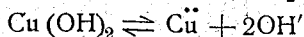
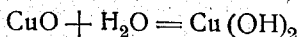
#### Анодные

- 1)  $\text{Hg} - 2e = \text{Hg}$ ;  $\bar{A}_1 = - 2 (+ 0.86) F$
- 2)  $2\text{Hg} - 2e = \text{Hg}_2$ ;  $\bar{A}_2 = - 2 (+ 0.80) F$
- 3)  $\text{Hg} - 2e + 2\text{OH}' = \text{Hg}(\text{OH})_2$ ;  $\bar{A}_3 = - 2 (+ 0.11) F$
- 4)  $2\text{Hg} - 2e + 2\text{OH}' = \text{Hg}_2(\text{OH})_2$ ;  $\bar{A}_4 = - 2 (?) F$ .

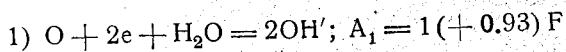
Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен итти процесс восстановления  $\text{HNO}_3$  до  $\text{NO}$ , а из анодных процесс образования  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  или  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ . К сожалению, в литературе не имеется данных о величине потенциала процесса образования  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ . Из сопоставления величин потенциалов других элементов можно вывести правило, согласно которому потенциал образования одного и того же типа всегда более отрицателен при металле низшей валентности, нежели при металле высшей валентности: например  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{PbO}_2$  и т. д. Исходя из этого, мы считаем, что потенциал образования  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$  должен быть более отрицателен, чем потенциал образования  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . Поэтому из анодных процессов должен итти процесс образования  $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ , образующий с  $\text{HNO}_3$   $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ . Затем уже в жидкой фазе происходит процесс окисления  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , аналогично тому, как это нами описано при растворении меди в серной кислоте.

14. Водородная деполяризация. Из открытой нами закономерности вытекает, что при водородной деполяризации разряда ионов водорода происходить не может. Рассмотрим два случая водородной деполяризации:

а) Элемент Лаланда. Активной массой положительного электрода служит  $\text{CuO}$ , а отрицательного  $\text{Zn}$ . Электролит — раствор едкого натра. Рассмотрим процессы на положительном электроде. По данным Грубе потенциал  $\text{CuO}$  в нормальном растворе  $\text{NaOH}$  равен  $-0.1$  в. Равновесный потенциал водорода в этих условиях равен  $-0.80$  в. Отсюда находим максимальные работы разрядов ионов: меди  $+2(-0.1)F$ , а водорода  $+1(-0.80)F$ . Отсюда совершенно ясно, что разряжаться будут исключительно ионы меди. Происходящий катодный процесс может быть выражен следующими уравнениями:



б) Элемент воздушной деполяризации. Активной массой положительного электрода служит кислород. Возможны следующие катодные процессы:



pH раствора электролита в гальваническом элементе мы считаем равным 5. Отсюда следует, что разряда ионов водорода в этих условиях быть не может.

15) Напряжение разложения. Напряжения разложения различных веществ могут быть вычислены из максимальных работ процессов. При этом становятся легко объяснимыми колебания в величинах напряжения разложения при электролизе водных растворов разных веществ. Для сравнения воспользуемся экспериментальными данными Леблана.

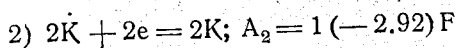
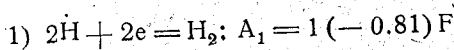
| Напряжение разложения   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | KOH  | HCl  | HBr  | HJ   | NaJ  |
|-------------------------|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| Вычисленное . . . . .   | 1.67                           | 1.67 | 1.36 | 1.06 | 0.58 | 1.03 |
| Экспериментальное . . . | 1.67                           | 1.67 | 1.31 | 0.94 | 0.52 | 1.12 |

Леблан пользовался нормальными растворами, мы же в расчетах принимали активные граммионные концентрации равными единице.

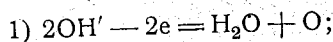
Вычислим напряжение разложения для растворов KOH и HJ.

Раствор KOH. Возможны следующие процессы:

Катодные



Анодные

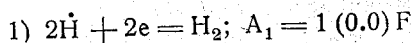


$$\bar{A}_1 = -1(+0.41)F$$

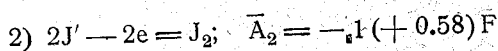
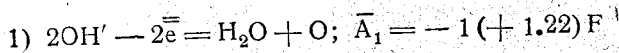
Перенапряжение кислорода считаем равным 0.45. Отсюда получаем величину напряжения разложения:  $U = -0.81 - 0.86 = -1.67$  в.

Раствор HJ. Возможны следующие процессы:

Катодные



Анодные



Из максимальных работ разряда ионов следует, что должны разряжаться ионы иода, а не ионы гидроксила. Отсюда находим теоретическую величину напряжения разложения раствора HI, равную — 0.58.

16. Процесс анодного растворения. Из принципа направленности катодно-анодных процессов следует, что при анодном растворении в первую очередь будут отщепляться те ионы, максимальная работа образования которых наиболее положительна. Поэтому, например, при анодном растворении сплава сурьмы со свинцом должны отщепляться при одинаковых грамм-ионных концентрациях только ионы свинца. Опыт же показывает, что в раствор переходят и ионы сурьмы, хотя нормальный электродный потенциал ее более положителен, чем свинца. Это можно объяснить тем, что сурьма со свинцом образуют интерметаллические соединения, электродный потенциал которых близок к потенциалу свинца. Такие соединения после отщепления их в раствор распадаются на ионы образовавших их компонентов.

Из найденной нами закономерности вытекает общее правило вычисления э. д. с. любой электрохимической системы. Для этого необходимо: 1) установить, какие анодные и катодные процессы возможны на границе раздела фаз; 2) вычислить грамм-ионные работы разряда и образования ионов, участвующих во всех процессах, считая работу катодных процессов положительной, а анодных — отрицательной; 3) потенциалом катода считать потенциал того катодного процесса, в котором максимальная работа разряда или образования одного грамм-иона наиболее положительна, а потенциалом анода — потенциал того анодного процесса, в котором грамм-ионная работа также наиболее положительна.

В качестве примера рассмотрим процессы в элементе Даниэля. Возможны следующие процессы:

#### Катодные

- 1)  $\text{Cu}^{++} + 2e = \text{Cu}$ ;  $A_1 = 2(+0.35) F$
- 2)  $\text{Cu}_2^{++} + 2e = 2\text{Cu}$ ;  $A_2 = 2(+0.52) F$
- 3)  $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ;  $A_3 = 1(-0.40) F$
- 4)  $\text{Zn}^{++} + 2e = \text{Zn}$ ;  $A_4 = 2(-0.76) F$

#### Анодные

- 1)  $\text{Cu} - 2e = \text{Cu}^{++}$ ;  $\bar{A}_1 = -2(+0.35) F$
- 2)  $2\text{Cu} - 2e = \text{Cu}_2^{++}$ ;  $\bar{A}_2 = -2(+0.52) F$
- 3)  $2\text{OH}^- - 2e = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ;  $\bar{A}_3 = -1(+0.82) F$
- 4)  $\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{++}$ ;  $\bar{A}_4 = -2(-0.76) F$

Из величин максимальных работ следует, что из катодных процессов должен был бы идти процесс разряда ионов  $\text{Cu}_2^{++}$ , но так как таковые отсутствуют в растворе, то следующим процессом должен быть процесс разряда ионов  $\text{Cu}^{++}$ , что в действительности и имеет место. Из анодных процессов должен идти разряд ионов цинка.

Из приведенного сравнительно небольшого числа примеров с полной очевидностью вытекает, что действительно найдена общая закономерность для всех процессов, при которых происходит разряд и образование ионов. Найденная закономерность дает возможность предугадывать направление

химических процессов и стирает грань между химическими и электрохимическими процессами.

Открытая нами закономерность в дальнейшем, мы считаем, также будет приложима к каталитическим процессам. Гетерогенные каталитические процессы надлежит рассматривать не как результат проявления свободной энергии только катализатора, а как энергетическое проявление компонентов обеих соприкасающихся фаз. Не может быть оставлена вне поля зрения найденной закономерности и коллоидная химия, являющаяся химией процессов, возникающих в результате проявления сил на границе раздела двух фаз.

В настоящей работе мы рассмотрели свойства только нескольких элементов и отдельных процессов для иллюстрации и подтверждения правильности открытой нами закономерности.

### Выводы

Из рассмотренных в настоящей работе процессов можно сделать следующие выводы, вытекающие из принципа направленности катодно-анодных процессов:

1. Между химическими и электрохимическими процессами отсутствует принципиальное различие.
2. Соединения одновалентной меди могут существовать только в безводном состоянии, или в виде комплексных ионов.
3. Ион одновалентной меди существует в виде  $Cu_2^+$ , а не  $Cu^+$ , как это общепринято.
4. Ионы одновалентного золота существуют в виде  $Au_2^+$ , а не  $Au^+$ , как это общепринято.
5. В водных растворах галогениды золота (I) могут существовать только в ничтожно малых концентрациях.
6. Из галогенидов золота (III) устойчивостью в водных растворах обладает только  $AuCl_3$ .
7. В водных растворах ионы одновалентной ртути существуют только в виде  $Hg_2^+$ , а не  $Hg^+$ , как это иногда принимают в элементарных руководствах.
8. Окислителями должно считать те вещества, максимальная работа процесса восстановления которых, отнесенная к одной граммолекуле или грамм-иону, наиболее положительна из всех аналогичных работ катодных процессов, могущих происходить в данной системе.
9. Восстановителями должно считать те вещества, максимальная работа процесса окисления которых, отнесенная к одной граммолекуле или грамм-иону, наиболее положительна из всех аналогичных работ анодных процессов, возможных в данной системе.

Поступило в Редакцию  
25 февраля 1945 г.

## ON THE DIRECTION OF CATHODE-ANODIC PROCESSES

A. P. Okatof

### Summary

1. There is no principle difference between chemical and electrochemical processes.
2. Compounds of monovalent copper exist only in anhydrous state or as complex ions.

3. Monovalent copper-ions are present in form of  $Cu_2$  and not as  $Cu$  as it is universally adopted.

4. Monovalent aurum-ions are present in form of  $Au_2$  and not as  $Au$  as it is universally adopted.

5. In aqueous solutions aurum-halogenides (I) are present only in very small concentration.

6. Among other aurum halogenides only  $AuCl_3$  is stable in aqueous solutions.

7. In aqueous solutions the monovalent mercury-ions are in form of  $Hg_2$  but not as  $Hg$  as it is sometimes accepted in elementary text-books.

8. Only such compounds can be called oxidants; whose maximal work of the reduction process related to one mol is the most positive work among other analogous works of cathodic processes which might occur in this system.

9. Only such compounds can be called reductive agents whose maximal work of the oxidation process related to one mol is the most positive among other analogous works of anodic processes which are possible in this system.

In this paper we have considered the properties of few elements and separate processes with the purpose to show and to confirm the correctness of principles which we have discovered.

---