

44. Pritzkov W. // Chem. Ber. 1955. V. 88. № 4. S. 572-581.
45. Корсак И.И., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 1. С. 130-134.
46. Ogata Y., Savaki Y. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 2. P. 373-375.
47. Savaki Y., Ogata Y. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. № 13. P. 2340-2343.
48. Savaki Y., Ogata Y. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 23. P. 7324-7327.
49. Itoh K., Sakai S., Ishii Y. // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Soc. 1965. V. 68. № 12. P. 2403-2407.
50. Druliner J.D. // J. Org. Chem. 1978. V. 43. № 10. P. 2069-2070.
51. Ворошилов В.А., Ворошилова Н.М., Перкель А.Л., Фрейдин Б.Г., Орлова Т.И. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. № 7. С. 1568-1574.
52. Денисов Е.Т., Харитонов В.В., Распопова Е.Н. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 6. С. 981-988.
53. Richardson W.H., Ranney G., Montgomery F.C. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 14. P. 4688-4689.
54. Richardson W.H., Hodge V.F., Stiggall D.L., Yelvington M.B., Montgomery F.C. // J. Am. Chem. Soc. 1974. V. 96. № 21. P. 6652-6657.
55. Kamiya I., Sugimoto T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. V. 50. № 9. P. 2442-2446.
56. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстиков Г.А. Химия и хемилюминесценция 1,2-диоксетанов. М.: Наука, 1990. 288 с.
57. Корсак И.И., Агабеков В.Е., Мицкевич Н.И. // Весні АН БССР. Сер. хім. науок. 1974. № 6. С. 28-31.
58. Белков И.А., Фрейдин Б.Г. // Журн. прикл. химии. 1989. Т. 62. № 7. С. 1596-1601.
59. Белков И.А., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 32. № 1. С. 23-27.
60. Белков И.А., Фрейдин Б.Г. // Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. № 5. С. 1224-1229.
61. Cullis P.M., Arnold J.R.P., Clarke M., Howell R., De Mira M., Naylor M., Nichols D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. № 14. P. 1088-1089.
62. Заиков Г.Е., Майзус З.К. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 49. № 1. С. 211-215.
63. Корсак И.И., Агабеков В.А., Мицкевич Н.И. // Весні АН БССР. Сер. хім. науок. 1974. № 4. С. 18-21.
64. Глуховцев В.Г., Ильин Ю.В., Игнатенко А.В., Славинский Н.В., Никишин Г.И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1980. № 9. С. 2156-2159.
65. Степовик Л.П., Додонов В.Л., Смыслова Г.Н. // Журн. общей химии. 1992. Т. 62. № С. 123-128.
66. Frankvoort W. // Thermochim. Acta. 1978. V. 25. № 1. P. 35-49.
67. Bunton C. Peroxide Reactions Mechanisms (Ed. L. Edwards). - Int. Publ., New York; London, 1962.
68. H.Kwart, N.J.Wegemer. // J. Am. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 12. P. 2746-2755.
69. Б.Г.Фрейдин, Г.М.Богомольный. В кн. IX Всесоюз. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. (Тез. докл.). Горький, 1990. С. 160.
70. Durhan L.J., Glover L., Mosher H.S. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 6. P. 1508-1509.
71. Рюхардт Х. // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 8. С. 1402-1442.
72. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. - М: Химия, 1972. 445 с.
73. Носачева И.М., Воронина С.Г., Перкель А.Л. В кн. XI Межд. конф. по химии органических и элементоорганических пероксидов. (Тез. докл.). Москва, 2003. С. 256-257.

Авторы статьи:

Перкель Александр Львович -докт. хим. наук, проф., зав. каф. тех- нологии основного органического син- теза	Воронина Светлана Геннадьевна -канд. хим. наук, до- цент каф. технологии основного органиче- ского синтеза	Бунеева Елена Ильинична - канд. хим. наук, доцент каф. техно- логии основного органического синтеза	Непомнящих Юлия Викторовна -аспирант кафедры технологии основного органиче- ского синтеза	Носачёва Ирина Михайловна - аспирант кафедры технологии основного органиче- ского синтеза
--	--	--	--	---

УДК 541.138

Г.В. Кохно

## АНАЛИЗ РАБОТЫ МИКРОГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ВОЗМОЖНОСТИ

В работах [1, 2] на объектах фотографической химии экспериментально были обнаружены микрогальванические элементы

(МГЭ), электродвижущая сила (ЭДС) которых развивается за счет избыточной поверхностной энергии микросостояния веще-

ства. Для серебряной системы ЭДС может составить 0,5 В. По принятой классификации [3] МГЭ следует отнести к элемен-

там физического типа, т.к. их ЭДС определяется равенством:

$$E = \frac{2\sigma V}{nF} \left( \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

где  $E$  – ЭДС МГЭ,  $\sigma$  – свободная удельная поверхностная энергия металлической фазы электрода,  $V_\mu$  – молярный объём металла электрода,  $n$  – заряд катиона,  $F$  – число Фарадея,  $r_1$  и  $r_2$  – радиус анодной (меньшей) и катодной (большой) частиц соответственно, составляющих МГЭ.

Как известно [4], вещество, находящееся в микросостоянии, обладает физическими и химическими свойствами, отличающимися от таковых в макросостоянии. Анализ работы МГЭ показывает, что в этом плане они не являются исключением и обладают рядом особенностей, которые не характерны для классической формы гальванических элементов.

Одна из особенностей МГЭ – концентрирование массы вещества. При работе МГЭ анодная частица (с меньшей величиной электродного потенциала) окисляется, а получившиеся катионы восстанавливаются на катодной частице (с большей величиной электродного потенциала), укрупняя последнюю и тем самым на катоде концентрируется масса вещества. Можно предположить, что это

один из механизмов образования в природе “самородных” металлов, обладающих высокими величинами электродных потенциалов (золото, платиновые, серебро, медь, ртуть). Но тогда по этому механизму возможна разработка технологий по извлечению благородных металлов из истощенных руд, содержащих металлическую фазу в ультрадисперсном состоянии.

В описанном выше случае МГЭ работают в режиме активных электродов. Можно организовать другой режим, если в систему МГЭ поместить вещества, которые по Redox потенциальному будут конкурировать с электродными процессами, указанными в примере с активными электродами. В таком варианте МГЭ будут выполнять роль катализатора, т.к. в гетерогенных процессах электрохимический способ превращения вещества, т.е. с направленным перемещением электронов, в большинстве случаев характеризуется значительно более высокой скоростью, чем химический, при непосредственном контакте частиц окислителя и восстановителя. Примером могут служить разнообразные случаи электрохимической коррозии металлов и сплавов, кроме того, именно через второй вариант работы МГЭ дано объяснение каталитической активности се-

ребряных частиц в фотографическом проявлении [2]. Не исключено создание каталитических МГЭ для других технологически важных окислительно-восстановительных процессов.

Как показывает расчет, ЭДС МГЭ при работе их в режиме активных электродов со временем возрастает. Происходит это потому, что электродный потенциал катода увеличивается из-за укрупнения частицы (увеличение  $r_1$ ), а электродный потенциал анода уменьшается из-за окисления частицы (уменьшение  $r_2$ ). Скорость электродных процессов зависит от потенциала электрода. Следовательно, изменяя величину электродных потенциалов путем изменения размера электродных частиц, можно регулировать скорость превращения вещества в системах с МГЭ.

ЭДС гальванических элементов связана с энергией Гиббса и константой равновесия реакции соотношениями

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ,$$

$$RT\ln K = nFE^\circ.$$

Возрастающая во времени ЭДС означает нарастание интенсивности процесса, смещение равновесия в сторону более полного его протекания. Возможно этот фактор имеет решающее значение в микромире живой природы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кохно Г.В., Бреслав Ю.А., Кагакин Е.И., Мохов А.И., Сотникова Л.В. // Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1990. Т. 35. № 4. С. 267.
2. Кохно Г.В., Бреслав Ю.А. // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 1476.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1969. С. 175.
4. Фёдоров В.Б., Тананаев И.В. // ЖВХО. 1987. Т. 32. № 1. С. 43.

□ Автор статьи:

Кохно

Галина Васильевна

- канд.хим.наук, доц. каф. химии и технологии неорганических веществ