

Таким образом, увеличение плотности тока приводит к изменению механизма электрокристаллизации покрытий железо-никель-углерод и их микроструктуры. При плотности тока 4-12 мА/см² реализуется механизм совместного зарождения и роста центров кристаллизации никеля, железа, углерода. При плотности тока в диапазоне 12–30 мА/см² углерод выделяется в форме дисперсных частиц с размером 0,1–2,0 мкм. Рост покрытия протекает по механизму раздельного зарождения и роста центров кристаллизации углерода и металлической фазы.

Повышение микротвердости КЭП железо-никель-углерод при отжиге обусловлено формированием комплексно-легированного твердого раствора и не связано с распадом пересыщенного твердого раствора легирующего элемента, как это имеет место в металлургических сплавах при термообработке.

УДК 661.857.7

О. Л. Смирнова, доц., канд. техн. наук,
А. И. Пилипенко, доц., канд. техн. наук,
Б. В. Осипа; А. А. Вовк, Д. А. Ковальский
НТУ «ХПИ», Харьков

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЦИТРАТА СЕРЕБРА В РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ

Введение.

Серебро имеет большое значение для многих биохимических процессов. Хорошо известно о бактерицидном действии малых концентраций серебра на питьевую воду. При содержании 0,05 мг/л ионы серебра обеспечивают воде высокую антимикробную активность [1]. В то же время большая концентрация ионов серебра может оказывать на организмы токсическое действие. При передозировке препаратами серебра возможно развитие аргирии.

За последние годы серебро получило широкое применение при лечении ран, язв, для стерилизации и увеличения сроков хранения лекарственных препаратов, в стоматологии и косметологии. Препараты серебра активны против многих возбудителей раневых инфекций (*Staphylococcus spp.*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Proteus spp.*, *Klebsiella spp.*), против некоторых вирусов и грибковых заболеваний.

Одним из наиболее безопасных соединений серебра является цитрат серебра, который обеспечивает широкую антибактериальную защиту и является эффективным средством против вредных бактерий

кожи (*Corynebacterium*) и патогенных микроорганизмов. Его быстрая деятельность делает цитрат серебра эффективным антибактериальным препаратом для продуктов личного ухода.

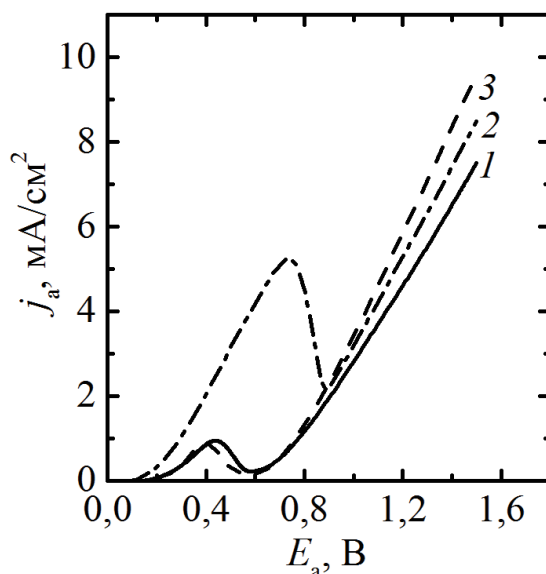
Цитрат серебра ($\text{Ag}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) – хлопьевидный осадок, который образуется в нейтральных растворах при добавлении нитрата серебра к раствору цитрата натрия. Он не растворяется в воде, но растворим в лимонной кислоте, при этом возможно образование комплексов типа $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ и $\text{Ag}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2^{5-}$, логарифмы констант стойкости которых соответственно равны 7,1 и 9,9 [2].

Особенно активным в биологическом отношении является комплекс лимонной кислоты и цитрата серебра, полученный электрохимическим синтезом. Поэтому **целью данной работы** было изучение кинетики анодного растворения серебра в растворах лимонной кислоты для оптимизации синтеза цитрата серебра, который обеспечивал бы высокую чистоту и безопасность получаемого продукта и энергоэффективность самого процесса.

Методика эксперимента. Водорастворимый комплекс цитрата серебра получали анодным растворением серебра марки Ср 999.9 в растворах лимонной кислоты. Кинетику процесса изучали с помощью стандартных поляризационных исследований с применением потенциостата-гальваностата МТех РGP-550М и электрохимической ячейки ЯСЭ-2. В качестве вспомогательного электрода использовался электрод из платины марки Пл 99.9. Измерение потенциалов рабочего электрода осуществляли относительно хлорсеребряного электрода сравнения марки ЭВЛ-1М1. Все значения потенциалов пересчитывали по водородной шкале. Анодный выход по току для растворения серебра определяли гравиметрическим методом. Вес образца измеряли с помощью электронных весов марки ВЛП-200г.

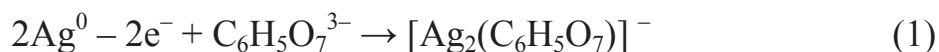
Результаты работы. На рис. 1 (кр. 1–3) представлены анодные потенциодинамические зависимости ($v_p = 5 \cdot 10^{-2}$ В/с), снятые на серебре в растворах лимонной кислоты с концентрацией $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 0,1–0,3 моль/дм³. Стационарный потенциал, регистрируемый на серебре, был равен соответственно 0,15÷0,07 В.

Как видно из рис. 1, при анодной поляризации серебра на кривых наблюдается начальный подъём («всплеск») плотности тока в интервале потенциалов 0,15–0,9 В. Плотность тока при этом сначала плавно растёт (до 5 мА/см²), затем плавно падает либо до нуля, либо до минимальных величин (2 мА/см²), после чего на кривых 1–3 отмечается резкий подъём плотности тока в диапазоне потенциалов 0,6–2 В, что указывает на протекание другой электродной реакции.

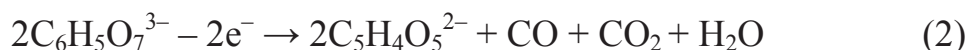


**Рисунок 1 – Анодные поляризационные потенциодинамические зависимости, полученные на Ag-электроде в растворах $C_6H_8O_7$, моль/дм³:
1 – 0,1; 2 – 0,2; 3 – 0,3. $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$**

Сопоставление экспериментальных данных с диаграммой Пурбе для Ag в водных растворах с $pH=2-2,5$ даёт основание предполагать, что первой электродной реакцией является ионизация серебра с образованием на поверхности анода цитрата серебра, который блокирует поверхность и значительно тормозит скорость реакции:



При потенциалах положительнее 0,6 В на полупассивном серебряном аноде становится возможным электрохимическое окисление цитрат-анионов с образованием 1,3-ацетондикарбоновой кислоты и оксида углерода (II), (IV) по реакции



Установлено, что на скорость реакции (1) влияет концентрация лимонной кислоты и скорость развёртки потенциала, что указывает на диффузионный контроль. Оптимальной концентрацией лимонной кислоты является концентрация 0,2 моль/дм³, ниже и выше которой скорость растворения серебра и анодный выход по току уменьшаются. Увеличение скорости развёртки потенциала приводит к росту токовых

«пиков» на кривых 1–3 (рис. 1) в области потенциалов, характерных для анодного растворения серебра.

Для кривой 2 (рис. 1) рассчитаны основные кинетические показатели реакции (1): $a=1,28$; $b=0,37$; $(1-\alpha)=0,16$, $j_0 = 3,4 \cdot 10^{-4}$ А/см².

На рис. 2 представлены хронопотенциограммы растворения серебра при концентрации лимонной кислоты 0,2 моль/дм³, полученные в стационарном режиме. При $j_a = 0,05$ –1 мА/см² процесс протекает стабильно при постоянном потенциале, однако, чем больше величина тока поляризации, тем больше потенциал растворения серебра смещается в область положительных значений. Выход по току при этом составляет 100–150 %, что, вероятно, обусловлено химической нестойкостью анода в растворах лимонной кислоты в условиях электрохимического окисления серебра.

Результаты данной работы доказывают нецелесообразность проведения электролиза при плотностях тока выше 1 мА/см² и противоречат данным [3], согласно которым растворение серебра в лимонной кислоте рекомендуется проводить при анодной плотности тока 1–20 мА/см², поскольку в данном случае на аноде будут образовываться побочные нежелательные продукты электролиза и существенно снижаться выход по току для целевого продукта.

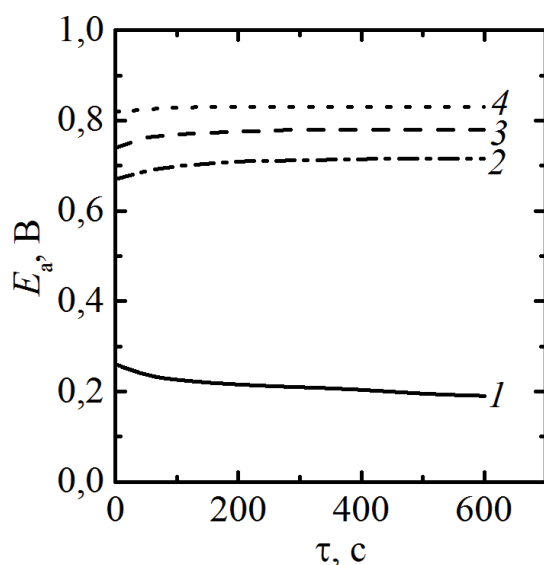


Рисунок 2 – Хронопотенциограммы, снятые на Ag-электроде в 0,2 М С₆Н₈О₇ при j_a , мА/см²: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5; 4 – 1. $t=20$ °С

Комплекс цитрата серебра в растворе лимонной кислоты представляет собой белую полупрозрачную жидкость. Оптимальное содержание серебра (в пер. на металл) при наружном и пероральном

применении составляет 10–50 мкг/л [1]. При получении концентрата допускается более высокое содержание серебра в растворе.

Выводы:

Проведение синтеза цитрата серебра анодным растворением серебра в лимонной кислоте при оптимальных условиях электролиза, а именно: $c(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 0,2$ моль/дм³, $t = 18\text{--}25$ °С и $j_a = 0,05\text{--}1$ мА/см², способствует получению чистого и безопасного продукта и высокой энергоэффективности процесса. Готовые растворы цитрата серебра можно использовать в качестве биологически активных препаратов с выраженным антибактериальным и противогрибковым эффектом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полова Ж. М. Дослідження антимікробної активності цитратів срібла та міді з метою розробки фармацевтичних препаратів / Ж. М. Полова // Актуальні питання фармацевтичної і медичної науки та практики. – 2016. – № 1. – С. 71–74.
2. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М. : Наука, 1975. – 264 с.
3. Патент Российской Федерации № 2340565 С1, МПК С02F 1/50, А61L 2/18, С02F 103/02, 2008.

УДК 669.02.09

А.Ю. Бровин, к.т.н.,
А.В. Басанец, магистрант,
А.Д. Белошапка, магистрант
НТУ "ХПИ", Харьков

МОДЕРНИЗАЦИЯ ПРОТОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Одним из эффективных методов обеззараживания природных вод является обработка разбавленными растворами гипохлорита натрия. В отличие от процесса традиционного хлорирования, в этом случае полностью исключается образование токсичных хлорорганических соединений. Получать растворы NaClO можно химическим и электрохимическим методом, причем в виду ограниченного срока хранения гипохлорита, второй вариант зачастую более