СТАТЬИ НА РУССКОМ ЯЗЫКЕ

ХИМИЯ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Статья поступила в редакцию: 30.09.2026
Статья принята к публикации: 05.10.2026
Статья опубликована: 07.11.2026

УДК 541.13:546.57

Расчётные ориентиры импульсного электросинтеза гидроксикарбоксилатов серебра(I)

Вохидов Шермухаммад Мамадалиевич
докторант
Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
E-mail: muhammadbey@mail.ru
Солиев Махаммаджон Исматуллаевич
PhD, проф.
кафедры химии, Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган
Азизов Вохидхужа Зохид угли
PhD, доц.
кафедры химии, Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, Наманган
Коххаров Мирзохид Хусанбоевич
DSc, доц.
кафедры химической инженерии, Наманганский государственный технический университет
Республика Узбекистан, г. Наманган

Calculation guidelines for pulsed electrosynthesis of silver(I) hydroxycarboxylates

Vohidov Shermuhammad Mamadaliyevich
Doctoral student
Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan

Библиографическое описание: Расчётные ориентиры импульсного электросинтеза гидроксикарбоксилатов серебра(I) // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Вохидов Ш.М. [и др.]. 2026. 11(149). URL: https://7universum.com/ru/nature/archive/item/23506

Soliev Makhammadjon Ismatullaevich
PhD, Professor
Department of Chemistry, Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan
Azizov Vohidkhuja Zokhid ugli
PhD, Associate Professor
Department of Chemistry, Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan
Kokhharov Mirzohid Khusanboevich
DSc, Associate Professor
Department of Chemical Engineering, Namangan State Technical University
Uzbekistan, Namangan

Аннотация

Цель работы — определить расчётные ориентиры для сопоставления постоянного и импульсного режимов электросинтеза малата, тартрата и цитрата серебра(I). Применены закон Фарадея и модель диссоциации многоосновных кислот в идеальном водном растворе при 25 °C. При анодном заряде 1 А·ч и полном использовании растворённого серебра расчётная масса безводного продукта составляет 6,49 г для малата, 6,79 г для тартрата и 6,38 г для цитрата. Доли полностью депротонированных свободных лигандов при pH 5 равны соответственно 43,6; 81,9 и 2,5 %, при pH 6 — 88,8; 97,9 и 27,3 %. Эти значения не описывают распределение комплексов или состав осадка, поскольку связывание Ag(I) и растворимость фаз в рассматриваемую модель не включены. Показано, что равенство средней плотности тока не обеспечивает одинаковых условий переноса: необходимо учитывать амплитуду, коэффициент заполнения, период и анодный заряд на площадь электрода. Для биполярного режима требуется раздельный учёт растворения и обратного осаждения серебра. Практическое значение расчётов состоит в выборе сопоставимых условий эксперимента и проверяемых материальных балансов. Преимущество импульсного режима и оптимальные условия синтеза требуют экспериментального подтверждения.

Abstract

Faraday’s law and an ideal aqueous acid-dissociation model were used to define comparison criteria for direct-current and pulsed electrosynthesis of silver(I) malate, tartrate, and citrate. At an anodic charge of 1 A h and complete silver utilization, the calculated anhydrous product masses are 6.49, 6.79, and 6.38 g, respectively. Fully deprotonated free-ligand fractions at pH 5 are 43.6 %, 81.9 %, and 2.5 %; at pH 6, they are 88.8 %, 97.9 %, and 27.3 %. These estimates exclude Ag(I) complexation and precipitation. Equal mean current densities do not ensure equivalent transport conditions; amplitude, duty cycle, period, and anodic charge per electrode area must also be controlled. Bipolar operation requires separate accounting for dissolution and silver redeposition. The calculations provide testable material balances, while any advantage of pulsing remains to be established experimentally. The model is intended to separate stoichiometric, protonation, and electrical variables before laboratory testing and does not substitute for phase characterization, chemical analysis, or replicate electrolysis experiments.

Ключевые слова: электросинтез, растворимый серебряный анод, малат, тартрат, цитрат, импульсный ток.

Keywords: electrochemical synthesis, silver anode, malate, tartrate, citrate, pulsed current.

Введение

Растворимый анод позволяет вводить металл в реакционную среду электрохимически [4–6]. В работе Ш.М. Вохидова рассмотрен этот подход для карбоксилатных комплексов Cu(II), Fe(III) и Nd(III) [9]. Перенос режима на Ag(I) требует отдельной проверки: серебро может связываться в растворимые комплексы, осаждаться и восстанавливаться на катоде. Известные структуры гидроксикарбоксилатов не определяют заранее фазовый состав продукта электролиза [1–3; 10].

Цель настоящего расчётного исследования — сопоставить стехиометрические балансы и протонирование лигандов, затем определить условия сравнения постоянного и импульсного тока. Вычисления не устанавливают кинетику растворения, выход синтеза или оптимальный режим.

Материалы и методы

Рассмотрены безводные модели $Ag_2C_4H_4O_5$, $Ag_2C_4H_4O_6$ и $Ag_3C_6H_5O_7$. Приняты M(Ag) = 107,8682 г·моль$^{-1}$, F = 96485 Кл·моль$^{-1}$ и $Q_{ан}$ = 3600 Кл. Для $Ag_\nu L$ использованы соотношения:

$m(Ag) = M(Ag)Q_{ан}/F$; $m_0 = M(Ag_\nu L)Q_{ан}/(\nu F)$.

Здесь ν — число атомов Ag в формульной единице. Массовая доля серебра $w(Ag) = \nu M(Ag)/M(Ag_\nu L)$. Для подтверждённой чистой фазы выход по току $\eta = m_{пр}\nu F/[M_{пр}Q_{ан}]$.

Доли свободных форм рассчитаны по данным источника [7] при $h = 10^{-pH}$, $pK_{a,i} = -\lg K_i$: $\alpha_2 = K_1K_2/(h^2 + K_1h + K_1K_2)$; $\alpha_3 = K_1K_2K_3/(h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3)$. Значения pK_a приведены в таблице 2. Активности заменены концентрациями относительно стандартного состояния; комплексообразование и осаждение не учитывались.

Для однополярных прямоугольных импульсов с нулевым током в паузе $T = t_{имп} + t_{пауза}$, $D = t_{имп}/T$, $j_{ср} = Dj_{пик}$, $q_{ан} = Q_{ан}/A$. Здесь A — открытая площадь серебряного электрода. При смене полярности отдельно интегрируют анодный и катодный токи; результирующий заряд не заменяет $Q_{ан}$.

Результаты и обсуждение

Фарадеевские балансы

Одному ампер-часу соответствует 4,025 г Ag при одноэлектронном окислении $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$. При включении всего серебра в одну безводную фазу получены значения таблицы 1. Различие масс обусловлено долей лиганда, а не иной электронной стехиометрией.

Эти массы — предел фарадеевской модели без химического растворения. Гидраты, кислые соли, примеси и неполное выделение нарушают прямое соответствие массы осадка указанным формулам [1–3; 10].

Таблица 1. Теоретический материальный баланс при Q = 1 А·ч

Расчётный продукт	M, г·моль⁻¹	m_0, г	Ag, мас. %
$Ag_2C_4H_4O_5$	347,81	6,49	62,03
$Ag_2C_4H_4O_6$	363,81	6,79	59,30
$Ag_3C_6H_5O_7$	512,70	6,38	63,12

Кислотно-основное состояние лигандов

Расчёт по приведённым pK_a даёт значения таблицы 2. При pH 5 свободный тартрат преимущественно депротонирован, тогда как доля Cit^{3-} мала. Это не означает невозможности образования цитрата серебра: связывание металла и осаждение смещают равновесия.

Таблица 2. Параметры диссоциации и расчётная доля полностью депротонированной формы

Лиганд	pKa	α при pH 5, %	α при pH 6, %
Малат Mal^{2-}	3,46; 5,10	43,6	88,8
Тартрат Tar^{2-}	2,98; 4,34	81,9	97,9
Цитрат Cit^{3-}	3,13; 4,76; 6,40	2,5	27,3

По α нельзя ранжировать выход солей или назначать оптимальный pH. Для этого нужны согласованные константы комплексообразования и растворимости при заданной ионной силе [8]. pH измеряют в ходе электролиза; локальная кислотность у электрода может отличаться от объёмной.

Выбор и сопоставление импульсных режимов

При $j_{пик}$ = 20 мА·см$^{-2}$ и D = 0,50 средняя плотность равна 10 мА·см$^{-2}$; такую же величину даёт 40 мА·см$^{-2}$ при D = 0,25. Однако одновременно меняются амплитуда и пауза. Для разделения факторов нужен план по $j_{пик}$ и D при фиксированном T и контроль постоянным током при том же $j_{ср}$. Сравнивают одинаковый $q_{ан}$, состав раствора, площадь, перемешивание и температуру.

При биполярном сигнале обратный ток может восстанавливать Ag(I); поэтому уменьшение массы электрода отражает суммарный баланс. Определяют Ag в растворе, осадке и катодном отложении, а не только массу анода. Контроль без тока выявляет химические потери. Напряжение ячейки характеризует весь электролизёр и само по себе не доказывает пассивацию анода.

Для каждого режима регистрируют ток, напряжение, длительность, pH, выход целевой фазы и расход энергии на её массу. Независимые повторности и случайный порядок опытов позволяют оценить разброс. Улучшение режима признают по воспроизводимому выходу при сопоставимой фазовой чистоте, а не по одному увеличению массы порошка.

Заключение

Расчёт даёт 6,38–6,79 г безводного продукта на 1 А·ч при полном использовании заряда и Ag(I). Доли свободных депротонированных лигандов различаются, но не предсказывают выход осадка. Сопоставление режимов требует равного удельного анодного заряда и учёта среднего и пикового тока, периода, pH и обратного осаждения. Получены проверяемые ориентиры материального баланса, однако преимущество импульсного электросинтеза на данный момент ещё не установлено.

Список литературы

1. Djokic S. Synthesis and antimicrobial activity of silver citrate complexes // Bioinorganic Chemistry and Applications. – 2008. – № 1. – Art. 436458. – DOI: 10.1155/2008/436458.
2. Cuin A. Massabni A.C., Leite C.Q.F. et al. Synthesis, X-ray structure and antimycobacterial activity of silver complexes with alpha-hydroxycarboxylic acids // Journal of Inorganic Biochemistry. – 2007. – T. 101, № 2. – P. 291–296. – DOI: 10.1016/j.jinorgbio.2006.10.001.
3. Fischer A. Trisilver(I) citrate // Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2011. – T. 67, № 2. – DOI: 10.1107/S160053681100239X.
4. Kumar N., Tuck D.G., Watson K.D. The direct electrochemical synthesis of some transition metal carboxylates // Canadian Journal of Chemistry. – 1987. – T. 65, № 4. – P. 740–743. – DOI: 10.1139/v87-125.
5. Nicholls T.P., Jia Z., Chalker J.M. Electrochemical synthesis of metal complexes using dissolving anodes // Chemistry – A European Journal. – 2024. – T. 30, № 71. – DOI: 10.1002/chem.202403074.
6. Rodríguez A., García-Vázquez J.A. The use of sacrificial anodes for the electrochemical synthesis of metallic complexes // Coordination Chemistry Reviews. – 2015. – T. 303. – P. 42–85. – DOI: 10.1016/j.ccr.2015.05.006.
7. Serjeant E.P., Dempsey B. Ionisation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution // IUPAC Chemical Data Series. – Oxford: Pergamon Press, 1979. – № 23. – 989 P.
8. Smith R.M., Martell A.E., Motekaitis R.J. NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database. Version 8.0. CD-ROM. – Gaithersburg: NIST, 2004.
9. Vohidov S.M., Abdualimov A. Electrochemical synthesis of coordination complexes with mixed ligands of Cu(II), Fe(III), and Nd(III) with carboxylic acids // Ethiopian International Journal of Multidisciplinary Research. – 2025. – T. 12, № 12. – P. 978–981.
10. Zhuravlev D.K., Korolkov I.V., Sokolov M.N., Abramov P.A. Chained MOFs based on silver malate // Journal of Structural Chemistry. – 2025. – T. 66. – P. 435–448. – DOI: 10.1134/S0022476625030011.