

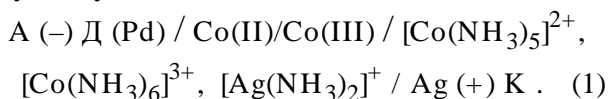
В.Д.Калугін, Н.С.Опалєва, О.В.Сидоренко, О.А.Бешенцева

**ВСТАНОВЛЕННЯ ВІДНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОХ-RED-СИСТЕМИ Co(II)/Co(III)  
У РЕАКЦІЇ ХІМІЧНОГО СРІБЛЕННЯ ДІЕЛЕКТРИКІВ МЕТОДОМ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРІЇ**

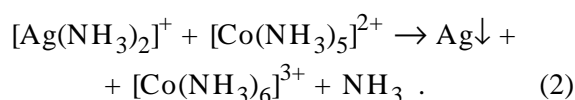
За допомогою методу хронопотенціометрії встановлено явище значного зниження (практично до 0) швидкості хімічного відновлення срібла ( $V_{Ag}$ ) з розчину його аміачних комплексів у присутності Ох-Red-системи Co(II)/Co(III), яке пов'язане з перерозподілом лігандів L ( $NH_3$ ) від  $Ag^+$  і  $Co^{2+}$  до  $Co^{3+}$ -іонів у процесі сріблення. Перерозподіл L приводить до зворотності потенціалів підсистем і повного припинення процесу металізації ( $V_{Ag}=0$ ).

*ВСТУП.* Під час дослідження особливостей прояву ефекту гідродинамічного обмеження швидкості хімічного осадження срібла на активованому діелектрику (Д) (скло) з лужно-аміачних розчинів нітрату срібла у присутності Ох-Red-системи Co(II)/Co(III) встановлено, що процес відбувається за автокаталітичним механізмом. При цьому в об'ємі розчину відсутні продукти хімічного відновлення (дисперсії срібла з продуктами окислення відновника). Проте швидкість відновлення  $Ag^+$ -вмісних комплексних частинок мала, процес здійснюється досить повільно і через годину-півтори практично повністю припиняється [1, 2].

Така специфіка процесу проявляється у зв'язку з тим, що іони Co(II) в лужно-аміачних розчинах утворюють стійкі комплекси типу  $[Co(NH_3)_5]^{2+}$  [1, 2]. Тому потенціал стандартної Ох-Red-системи Co(II)/Co(III), що дорівнює +1.84 В [2], різко зміщується в область менш позитивних значень, переходячи зону потенціалів відновлення  $[Ag(NH_3)_2]^+$ -катионів, стає ще негативніше зазначеної зони. У цьому випадку в розчині формується загальна Ох-Red-система, електрохімічний ланцюг якої можна записати в наступному вигляді:



Електрохімічна система (1) працює на основі термодинамічного дозволу реакції відновлення  $[Ag(NH_3)_2]^+$ -комплексів, яка локалізується лише на поверхні активованого Д (у діапазоні рН 8—12) і протікає за автокаталітичним механізмом у відповідності з рівнянням [1]:



Експериментально було встановлено, що осадження срібла на Д інтенсивно відбувається в перші 20—30 хв після зливання розчинів відновника і окислювача. Потім забарвлення розчину від малиново-червоного ( $[Co(NH_3)_5]^{2+}$ ), переходить до темно-коричневого ( $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ), після чого швидкість відновлення різко знижується і стає близькою до нуля вже після 1.5—2.0 год стояння. При цьому виявляється, що явища зміни кольору розчину і різкого зниження швидкості осадження Ag абсолютно подібні за кількісними показниками ( $\tau$ ,  $V_{Ag}$ ,  $\delta_{Ag}$ ) як у випадку дослідів осадження Ag з однієї порції розчину, так і з нових порцій розчинів, для кожного значення часу спостереження.

Мета нашої роботи — вивчення особливостей процесу хімічного сріблення Д методом хронопотенціометрії на каталітично активному твердому металевому електроді з розчинів, що містять систему Co(II)/Co(III), і порівняння цих результатів з даними хронопотенціометричних досліджень, виконаних у розчинах компонентів даної розчинної системи металізації. Порівняльний аналіз характеру зміни  $E$ - $\tau$ -залежностей дозволяє пояснити причини зниження часу і швидкості металізації, висловити уявлення про процеси рекоординації лігандів у процесі реакції металізації.

У методичному відношенні для досягнення поставленої мети означені два завдання: зіставлення  $E$ - $\tau$ -залежностей у розчинах Co(II) з різною лігандною координацією, знятих на

Т а б л и ц я 1

Стандартні ( $E^0$ ) та стаціонарні ( $E_{\text{стац}}$ ) потенціали різних металів у розчинах різноманітної хімічної природи

Me/Me <sup>n+</sup> , a=1	E <sup>0</sup> , В [4]	Me/MeL <sub>m</sub> <sup>n+</sup> , a=1	E <sup>0</sup> , В [4]	ΔE, В
а) Pt/Pt <sup>2+</sup>	+1.190	б) Pt/[Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	+0.521	0.669
Ag/Ag <sup>+</sup>	+0.800	Ag/[Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	+0.373	0.427
Ni/Ni <sup>2+</sup>	-0.250	Ni/[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	-0.490	0.240
Co/Co <sup>2+</sup>	-0.277	Co/[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	-0.420	0.143
Me/Me <sup>n+</sup> (C), L <sub>1</sub> (C), L <sub>2</sub> (C)			E <sub>стац</sub> , В	ΔE, В
в) 1. Pt/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М)			+0.515	0.390
2. Ni/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М)			+0.100	
3. Co/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М)			-0.200	
г) 1. Pt/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М)			+0.615	0.285
2. Ni/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М)			+0.135	
3. Co/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М)			-0.085	
д) 1. Pt/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> NSO <sub>4</sub> (0.50 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М)			+0.125	0.125
2. Ni/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> NSO <sub>4</sub> (0.50 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М)			-0.150	
3. Co/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> NSO <sub>4</sub> (0.50 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М)			-0.325	

Pt-, Co-, Ni-електродах та порівняльній аналізі динаміки зміни  $E$ - $\tau$ -залежностей, знятих на Pt-електроді в розчинах компонентів і в розчині сріблення.

**МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ.** Хронопотенціометрія на Pt-, Co-, Ni-електродах у різних розчинах виконана за допомогою високоомного катодного вольтметра потенціостата П-5827. Електрод порівняння — насичений каломельний електрод. Потенціали всіх електродів перераховували щодо стандартного водневого електрода. У розчинах з солями кобальту використовували електролітичний ключ, заповнений насиченим розчином KCl. У розчинах з солями срібла, крім моста з KCl, використовували місток, заповнений насиченим розчином KNO<sub>3</sub> (для запобігання утворення в робочому розчині ВРС — AgCl). Методика попередньої підготовки Pt-, Co-, Ni-електродів включала знежирення шляхом протирання їх поверхні ватним тампоном у концентрованому розчині Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; промивку спочатку в проточній, потім у дистильованій воді. Pt-, Co-електроди травили в суміші складу HNO<sub>3</sub> конц : H<sub>2</sub>O (1:1) протягом 5 с і промивали у дистильованій воді. Ni-електрод протравлювали в суміші HCOOH : H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, взятих у

співвідношенні (об'ємні частки) 45:45:10 [3] протягом 10 хв. Потім також проводили операції промивки спочатку в проточній, а далі — у дистильованій воді. Всі розчини готували на дистильованій воді з реактивів х.ч. або ч.д.а., при цьому враховували рекомендований порядок розчинення компонентів. Розчини готували безпосередньо перед вимірюванням ЕРС ланцюгів. Кожен вимір здійснювали в новій порції розчину, по 3—5 вимірювань ЕРС ланцюга в розчині заданого складу.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Для обґрунтування структури електрохімічного ланцюга, який в режимі термодинамічного дозволу працював би на відновлення Ag<sup>+</sup> до Ag<sup>0</sup>, треба проаналізувати ряд стандартних електродних потенціалів металів у розчинах їх простих солей і комплексів, які можуть входити до складу Ox-Red-систем, що грають роль активних відновників. У цьому випадку мова може йти по відношенню до Ag-іонів, принаймні, про Ni і Co (табл. 1, а, б). З цих даних видно, що значення  $E^0$  для цих металів у простих (а) і комплексних (б) лужно-аміачних розчинах з активністю  $a = 1$ , мають тенденцію до зниження [4]. Координування атомів металів-комплексоутворювачів лігандни-

ми групами (L – NH<sub>3</sub>) приводить до значного збільшення поляризації розряду металокомплексів ( $\Delta E$ ), яка для Pt, Ag, Ni і Co має значення 0.669, 0.427, 0.240 і 0.143 В відповідно [4]. Якщо говорити конкретно про пару Ag–Co, то в розчинах їх солей (особливо комплексів) стандартна ЕРС гетерогенного електрохімічного ланцюга типу (–) Co/[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, [Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>/Ag (+) складає: 0.373 – (–0.420) = 0.793 В.

У цьому зв'язку необхідно проаналізувати динаміку зміни потенціалу різних електродів (Pt, Ni, Co) у розчинах, що містять CoSO<sub>4</sub> і компоненти розчину хімічного сріблення (табл. 1, в–д). З цієї причини для Pt-, Ni- і Co-електродів наведені конкретні концентрації CoSO<sub>4</sub> і компонентів розчину хімічного сріблення, але без іонів [AgL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. Дані табл. 1, в–д показують, що на Pt-електроді в розчинах реального процесу металізації формується потенціал (+0.125 В), який повинен бути менш позитивним, ніж потенціал електродної системи Pt/[AgL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, тобто в розчині, що містить AgNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> і NH<sub>3</sub>.

Для підтвердження цієї ситуації, що забезпечує можливість хімічного відновлення [AgL<sub>2</sub>]<sup>+</sup> у присутності [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>, на Pt проведені хронопотенціометричні дослідження, результати яких зведені в табл. 2, а–в. Одержані дані показали, що при введенні L-вмісних компонентів розчину сріблення потенціали металу в розчинах [AgL<sub>2</sub>]<sup>+</sup> (табл. 2, а,3) і [CoL<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> (табл. 2, б,3)

стають менш позитивними і приймають значення +0.265 і +0.125 В відповідно. Тобто теоретично ЕРС системи металізації спочатку дорівнює 0.140 В, що цілком достатньо для ефективного і тривалого протікання процесу сріблення. Проте вирішальним чинником є реальна ЕРС ( $\Delta E$ ), отримана на Pt у розчині повного складу сріблення, тобто у присутності AgNO<sub>3</sub> і CoSO<sub>4</sub>. Виявилось, що в цьому випадку  $E_{Pt} = +0.245$  В (табл. 2, в,1) і реальна ЕРС реального ланцюга системи хімічної металізації складає всього 0.265 – 0.245 = 0.020 В. Тому в розчині сріблення вказаного складу реакція металізації здійснюється, але з малою швидкістю, яка знижується в часі. Зниження швидкості металізації супроводжується поступовим зміщенням  $E$  системи (табл. 2, в,1) в область більш позитивних значень, що виявляється позитивніше, ніж  $E$  системи (табл. 2, а,3), і тому через 30–35 хв процес відновлення практично припиняється (коли  $E_{Pt/[AgL_2]^+} > E_{[CoL_6]^{2+}}$ ).

Характер зміни потенціалу Pt-електрода в розчинах компонентів і розчині сріблення представлений на рисунку. Момент фактичної зупинки процесу сріблення  $D$  показаний колом, в якому спостерігається перетин залежностей електродних потенціалів Pt для 6 і 7 розчинів.

Більш точна інтерпретація області перетину залежностей потенціалів підсистем а, 3 і в, 1 табл. 2 наведена в табл. 3. З неї видно, що при  $t > 25$  хв потенціал підсистеми в,1 виявляється позитивніше потенціалу системи а,3, тому процес хімічного сріблення  $D$  практично припиняється. Спостережуване явище зворотності електродних потенціалів підсистем в,1 і а,3, швидше за все, пов'язано з перерозподілом лігандних груп у процесі відновлення. При цьому можливо, що звільняються ліганди (NH<sub>3</sub>-групи), з одного боку — підсилюють координацію їх біля Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>-частинок, що залишилися, а з іншого — слабшає координація L навколо Co<sup>2+</sup>-частинок з переходом їх у координаційні сполуки типу [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Безумовно, що ці

Т а б л и ц я 2

Реальні потенціали ( $E_{ст}$ ) Pt-електрода в розчинах хімічного сріблення та його компонентів

Підсистема	№ систем	Робоча електродна система Me(Pt)/Me <sup>n+</sup> (с), L <sub>1</sub> (с), L <sub>2</sub> (с)	$E_{ст}$ , В	$\Delta E$ , В
а	1	Pt/AgNO <sub>3</sub> (0.03 М)	+0.245	0.425
	2	Pt/AgNO <sub>3</sub> (0.03 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М)	+0.125	
	3	Pt/AgNO <sub>3</sub> (0.03 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М)	+0.125	
б	1	Pt/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М)	+0.140	0.140
	2	Pt/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М)	+0.020	
	3	Pt/CoSO <sub>4</sub> (0.15 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М)	+0.020	
в	1	Pt/AgNO <sub>3</sub> (0.03 М) + NH <sub>3</sub> (2.00 М) + NH <sub>4</sub> HSO <sub>4</sub> (0.50 М) + CoSO <sub>4</sub> (0.15 М)	+0.265	0.020

два процеси приводять до часткової або повної зворотності потенціалів підсистем в,1 і а,3, в результаті чого процес металізації частково або повністю припиняється.

Для підтвердження викладених уявлень про причини зворотності електродних потенціалів підсистем в, 1 і а, 3 (табл. 2, 3) проаналізовано константи стійкості ( $\beta$ ) комплексів з катіонами металів:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$  і  $\text{Co}^{3+}$  у розчинах з іонною силою  $I = 0.2-0.5$ . У табл. 4, згідно з [5], представлені константи стійкості комплексоутворюючих (КУ) іонів з максимальним і попереднім йому координаційними числами (КЧ).

Т а б л и ц я 3

Динаміка зміни  $E_{\text{Pt}}$  (В) підсистем а,3 і в,1 (табл. 2) під час дослідів ( $\tau$ )

Підсистема	$\tau$ , хв					
	0	5	15	25	35	60
а, 3	0.265	0.263	0.265	0.262	0.260	0.260
в, 1	0.245	0.255	0.260	0.265	0.265	0.275

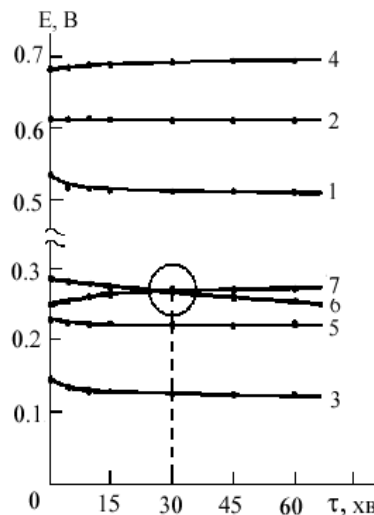
Т а б л и ц я 4

Константи стійкості деяких іонних рівноваг

КО	КЧ	Реакції комплексоутворення (іонні рівноваги)	$\lg\beta$
$\text{Ag}^+$	1	$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	3.31
	2	$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7.22
$\text{Co}^{2+}$	5	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	5.13
	6	$\text{Co}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	4.39
$\text{Co}^{3+}$	5	$\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	5.07
	6	$\text{Co}^{3+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	35.21

П р и м і т к а. L —  $\text{NH}_3$ .

Раніше ми експериментально підтвердили, що система  $\text{Pt}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  має менш позитивний потенціал, ніж система  $\text{Pt}/[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  (рисунок, криві 7 і 4). Термодинамічний дозвіл процесу окислення  $\text{Co}(\text{II})$  до  $\text{Co}(\text{III})$  і подальший розряд  $\text{Ag}(\text{I})$  до  $\text{Ag}(\text{0})$  приводять до звільнення молекул L — ( $\text{NH}_3$ ) від  $\text{Ag}(\text{I})$  і  $\text{Co}(\text{II})$  і переходу їх в структуру утвореної КС —  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , в результаті чого відношення концентрацій  $([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$



Хронопотенціометрія Pt-електрода в розчинах різноманітного складу (моль/л): 1 —  $\text{CoSO}_4$  (0.15); 2 —  $\text{CoSO}_4$  (0.15) +  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (0.50); 3 —  $\text{CoSO}_4$  (0.15) +  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (0.50) +  $\text{NH}_3$  (2.00); 4 —  $\text{AgNO}_3$  (0.03); 5 —  $\text{AgNO}_3$  (0.03) +  $\text{NH}_3$  (2.00); 6 —  $\text{AgNO}_3$  (0.03) +  $\text{NH}_3$  (2.00) +  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (0.50); 7 —  $\text{AgNO}_3$  (0.03) +  $\text{NH}_3$  (2.00) +  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (0.50) +  $\text{CoSO}_4$  (0.15).

збільшується, що підтверджується і співвідношенням  $[\beta(\text{Co}(\text{III})) \cdot \beta(\text{Ag}(\text{I}))] / \beta(\text{Co}(\text{II}))$ .

Такий характер поведінки  $\text{NH}_3$ -груп у процесі хімічного відновлення  $\text{Ag}^+$ -іонів підтверджується рівнянням Нернста для потенціалу електрода в нестационарних умовах [6]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = E^0 + 0.059 \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (3)$$

Для нашої системи співмножник другого доданка в (3) відповідає запису:

$$\lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} = \lg \frac{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \cdot [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_5]^{2+}} \quad (4)$$

З рівняння (4) випливає, що зі зменшенням концентрацій  $[\text{Ag}^+]$  і  $[\text{Co}^{2+}]$  і зі збільшенням  $[\text{Co}^{3+}]$ -іонів, другий доданок рівняння (3) приймає більш негативні значення, і в результаті потенціал системи стає менш позитивним.

Ці розрахунки показали, що потенціал системи дещо знижується, але при  $[\text{Ag}^+] = 0$  потенціал знову зростає в результаті зміни природи потенціалвизначальних іонів у розчині, коли він повністю визначається наявністю  $\text{Ox-Red}$ -системи  $\text{Co}(\text{II})/\text{Co}(\text{III})$ .

**ВИСНОВКИ.** Для встановлення причин протікання процесу хімічного відновлення срібла з малою швидкістю на діелектрику з розчинів аміачних комплексів срібла в присутності Ох-Red-системи Co(II)/Co(III) використаний метод хронопотенціометрії на Pt-електроді.

На основі зіставлення характеру зміни потенціалів Pt-електрода в розчинах підсистем висловлено припущення, що зниження швидкості сріблення у часі (аж до нуля) пов'язане з перерозподілом лігандних груп (NH<sub>3</sub>) від Ag<sup>+</sup> і Co<sup>2+</sup>-іонів-комплексоутворювачів (у момент відновлення та окислення їх відповідно до Co<sup>3+</sup>-катионів (утворюються комплекси [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>). Методом хронопотенціометрії показано, що перерозподіл L-груп приводить до зворотності електрохімічних потенціалів підсистем, що визначає можливість подальшого здійснення процесу хімічного сріблення діелектриків за автокаталітичним механізмом.

**РЕЗЮМЕ.** С допомогою метода хронопотенціометрії встановлено явлення значительного зниження (практически до 0) скорости химического восстановления серебра ( $V_{Ag}$ ) из раствора его аммиачных комплексов в присутствии Ох-Red-системы Co(II)/Co(III), которое связано с перераспределением лигандов L (NH<sub>3</sub>) от Ag<sup>+</sup> и Co<sup>2+</sup> к Co<sup>3+</sup>-ионам в процессе сере-

бления. Перераспределение L приводит к обратимости потенциалов подсистем и полному прекращению процесса металлизации ( $V_{Ag}=0$ ).

**SUMMARY.** Using the method set chronopotentiometry effect a significant reduction (almost to 0) the rate of chemical reduction of silver ( $V_{Ag}$ ) from its solution in the presence of ammonia complexes of Ох-Red systems Co(II)/Co(III), which is associated with a redistribution of the ligands L (NH<sub>3</sub>) from the Ag<sup>+</sup> and Co<sup>2+</sup> to Co<sup>3+</sup>-ions in the process of silvering. L leads to a redistribution of the potential reversibility of the subsystems and complete cessation process less metallization ( $V_{Ag}=0$ ).

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Калугін В.Д., Лук'яненко В.В., Опалева Н.С. та ін. // Укр. хим. журн. -2012. -78, № 11. -С. 35—40.
2. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В.В.Свиридова. -Минск: Изд-во "Университетское", 1987.
3. Грилихес С.Н. Обезжиривание, травление и полирование металлов. -Л.: Машиностроение, 1977.
4. Справочник химика / Под ред. Б.П.Никольского.- М.; Л.: Химия, 1964. -Т. 3.
5. Бугаєвський О.А., Решетняк О.О. Таблиці констант хімічних рівноваг, що застосовуються в аналітичній хімії. -Харків: Вид-во Харків. націон. ун-ту, 2000.
6. Яцимирський В.К. Фізична хімія. Підручник для студ. вищ. навч. закл. -Київ; Ірпінь: ВТФ "Перун", 2007.

Науково-дослідний інститут хімії Харківського національного університету ім. В.Н.Каразіна

Надійшла 21.05.2013