

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ім. В. І. ВЕРНАДСЬКОГО
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УКРАЇНСЬКИЙ ХІМІЧНИЙ ЖУРНАЛ

№ 02

Том 87 / Vol. 87

2021

<https://ucj.org.ua>

UKRAINIAN
CHEMISTRY
JOURNAL

Зміст

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

Н. Б. Іваха, О. С. Бережницька, О. О. Роговцов, Н. В. Русакова, О. К. Трунова
МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ $Yb(III)$ З НОВИМИ β -ДИКЕТОНАМИ. . . . 65

ФІЗИЧНА ХІМІЯ

А. О. Омельчук, І. М. Скриптун, Л. В. Грицай, Р. М. Савчук,
О. В. Босенко, М. Ф. Захарченко
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $NaCl-CaCl_2-CaO$ 77

А. А. Федоренко, К. Д. Першина, А. М. Федоренко
УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ В КИСЛИХ ТА НЕЙТРАЛЬНИХ
ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НА 3-5 d^M МЕТАЛАХ. 87

О. С. Бережницька, В. І. Семенів, К. А. Сікорська, Т. А. Каменська,
Л. А. Хрокало, О. К. Трунова
СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ НАНОСИСТЕМ АРГЕНТУМУ 95

С. М. Сухарев, Л. М. Бугина, О. В. Паллаг, О. Ю. Сухарева, В. Г. Дробнич, Н. В. Бойко
СКРИНІНГ ВМІСТУ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГУМУСОВОМУ ГРУНТОВОМУ
ГОРИЗОНТІ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ. 107

Contents

INORGANIC CHEMISTRY

N. B. Ivakha, O. S. Berezhnytska, O. O. Rohovtsov, N. V. Rusakova, O. K. Trunova MONO- AND MIXED LIGAND COMPLEXES OF Yb(III) WITH NOVEL β -DIKETONES	65
--	----

PHYSICAL CHEMISTRY

A. O. Omel'chuk, I. N. Skryptun, L. V. Gritsai, R. N. Savchuk, O. V. Bosenko, N. F. Zakharchenko PHASE EQUILIBRIA IN THE NaCl–CaCl ₂ –CaO SYSTEM	77
A. A. Fedorenko, A. M. Fedorenko, K. D. Pershina ELECTRICAL DOUBLE LAYER IN ACID AND NEUTRAL WATER SOLUTIONS ON THE 3-5 d ^m METALS	87
O. S. Berezhnytska, V. S. Semeniv, K. A. Sikorska, T. A. Kamenska, L. A. Khrokalo, O. K. Trunova SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW NANOSYSTEMS OF ARGENTUM	95
S. M. Sukharev, L. M. Bugyna, O. V. Pallah, O. Yu. Sukhareva, V. G. Drobnych, N. V. Boyko SCREENING OF THE CONTENT OF SOME HEAVY METALS AT THE HUMUS SOIL HORIZON OF THE TRANSCARPATHIAN REGION	107

MONO- AND MIXED- LIGAND COMPLEXES OF Yb(III) WITH NEW β -DIKETONES

N. B. Ivakha^{1,2}, O. S. Berezhnytska^{1,2*}, O. O. Rohovtsov¹, N. V. Rusakova³, O. K. Trunova¹

¹ V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, prospekt Paladina 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine

² National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», prospekt Peremohy 37, 03056 Kyiv, Ukraine

³ A. V. Bogatsky Physico-Chemical Institute of the Ukrainian NAS, 86, Lustdorf road, Odessa 65000, Ukraine

e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

New ytterbium (III) compounds with β -diketones (2,7-dimethyl-octene-1-dione-3,5 and 2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3,5) and their derivatives with phenanthroline have been synthesized. The composition and chemical structure of the obtained complexes have been determined by several Physico-chemical investigations. It has been shown, that the Yb (III) ion coordinates three ligand molecules and the coordination sphere of the complexes is supplemented by two molecules of water or a molecule of phenanthroline. It has been shown that the CN of the ytterbium ion is 8, the coordination polyhedron is a square antiprism, and the complex is characterized by no cubic symmetry. All synthesized compounds exhibit intense IR luminescence. The significant increase in the relative emission intensity of mixed ligand complexes is due to the additional antenna effect of the phenanthroline molecule.

Keywords: β -diketonates, complexes, ytterbium, phenanthroline, luminescent properties.

INTRODUCTION. The regular demand for new materials with useful applied characteristics primarily gives rise to the rapid development of science in the study of compounds with valuable functional properties. This trend did not bypass the development of chemistry and technology of lanthanides (Ln). Until recently, their field of their application was limited to the manufacture of pigments for glass and ceramic coatings, but today it is difficult to imagine a

field of technology that would not use lanthanide compounds (including luminescent and laser materials, elements of catalytic systems, compounds used in medical practice, etc.) [1, 2]. The permanent expansion of the uses of such compounds is primarily because more than half of them can not be fully replaced by other elements, and Eu, Dy, Tm, and Yb are unique in their properties. However, the use of lanthanides in pure form is limited by some

disadvantages [3], so the development of research on the chemistry of coordination compounds of rare earth elements (REE) comes to the fore. Probably, the most promising feature of lanthanide complexes is their ability to luminescence, as the presence of narrow emission bands characteristic of each ion can provide not only the purity of the emission color but also quite high values of REE luminescence intensity in complexes with many organic ligands. Among them, there are β -diketones, because such chelate complexes are characterized by a set of valuable properties important for practical use [4].

The least attention in modern research is devoted to lanthanide complexes that emit in the near IR region of the spectrum (Nd (III), Er (III), Yb (III)). Note that among the known complexes with the above metals, the Yb (III) ion has a higher quantum efficiency and a longer lifetime of luminescence with a wavelength of about 1000 nm [5,6], which is important for use in biological objects, because they are transparent in this range. Therefore, the study of Yb (III) complexes is of practical interest.

It is known, that the coordination number in lanthanide complexes is usually more than six, and in some cases can reach 12, so it is almost impossible to obtain coordinatively saturated complexes with branched β -diketones [7]. In this case, the coordination sphere of the lanthanide ion is supplemented by solvent molecules, which may adversely affect the final characteristics of the obtained compound. For example, it is known that the presence of water molecules in the first coordination sphere of the complex leads to the loss of a signifi-

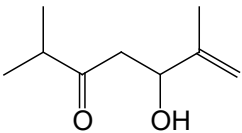
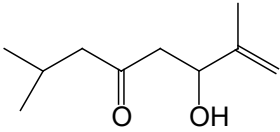
cant part of the energy for the excitation of high-frequency oscillations of -OH groups and the subsequent nonradiative relaxation. One of the ways to overcome this problem is to obtain mixed ligand complexes with neutral donor molecules with the simultaneous displacement of solvent molecules. The best known of these is 1,10-phenanthroline (Phen) because it has high absorption capacity and efficient energy transfer to the central ion. This approach allows one not only to minimize the influence of luminescence quenching molecules but also to purposefully change the final characteristics of the compound, such as solubility and thermal stability.

Despite the rather extensive experimental material accumulated for the synthesis and study of β -diketonate complexes of lanthanides, including those emitting in the IR region, many aspects remain undiscovered and need further study to establish correlations between the structure of organic ligands and properties.

Thus, taking into account the prospects of this area of research, the synthesis of Yb (III) coordination compounds with 2,7-dimethyl-octene-1-dione-3,5, and 2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3,5 and mixed ligand phenanthroline complexes based on them was carried out in the work. The spectral, thermal and luminescent characteristics of the obtained compounds were studied.

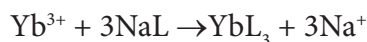
EXPERIMENT AND DISCUSSION OF RESULTS. Sodium salts of β -diketones 2,7-dimethyl-octene-1-dione-3,5 and 2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3,5 were synthesized by Kleisen condensation according to the method described in [8] (Table 1).

Table 1. – Structural formulas and name of β -diketonate ligands.

formula	Name	abbreviation
	2,6-dimethyl-heptene-1-dione-3,5	Hdmhpd
	2,7-dimethyl-octene-1-dione-3,5	Hdmod

The purity of the synthesized unsaturated β -diketones was determined by elemental analysis and the ^1H NMR method [9].

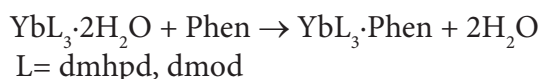
The synthesis of complexes of Yb (III) with dmhpd, dmod was performed by the interaction of aqueous solutions of ytterbium chloride ($\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, AR grade) with an aqueous-ethanolic solution of a sodium salt of the corresponding ligand at a molar ratio of 1: 3.5 (pH 8–8.5) at room temperature.



L = dmhpd, dmod

The resulting precipitates of the complexes were separated from the mother liquor by centrifugation, washed five times with deionized water, and dried in a vacuum desiccator over anhydrous CaCl_2 . The synthesized complexes based on both β -diketones are amorphous pale yellow powders.

The synthesis of mixed ligand complexes (MLCs), in which phenanthroline was used as the second ligand, was performed in alcohol solutions at a ratio of LnL_3 : Phen = 1: 1. The solutions were left for 3–5 h to establish equilibrium and to carry out the reaction of complexation. The precipitated complexes were filtered off and washed with ethanol.



The synthesized compounds were characterized by IR spectroscopy, diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetry and luminescence analysis.

The hydrate composition of the complexes and their thermal characteristics were determined by the DTA method. The thermograms were recorded on a derivatograph Q–1500°D of the system F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey in the temperature range of 20–500°C with a heating rate of 5°C/min. in a platinum crucible in the presence of a carrier (anhydrous Al_2O_3).

The IR spectra were recorded on a Specord M80 spectrometer in the range of 400–4000 cm^{-1} in KBr pellets.

The diffuse reflection spectra in the range of 300–1100 nm were recorded on a UV-VIS-IR Shimadzu UV–3600 spectrophotometer.

The excitation and luminescence spectra of the solid complexes were recorded on a spectrofluorimeter Fluorolog FL 3–22, Horiba Jobin Yvon (Xe-lamp 450 W) using a light filter. InGaAs (DSS-IGA020L, Electro-Optical Systems, Inc, USA) photoresistance at liquid nitrogen temperature was used as a radiation receiver for the IR region.

Information on the composition and method of coordination of the synthesized β -diketonate complexes was obtained based on the analysis of results by IR spectroscopy and thermogravimetry. Based on the literature [10], the classification of the characteristic bands of oscillations in the IR spectrum of the studied samples was carried out (Table 2). The complexation is evidenced by the absence of intense oscillation bands at 1700–1750 cm^{-1} , which correspond to $\nu(\text{C}=\text{O})$ of free β -diketone, and the appearance of characteristic oscillation bands in the region of higher energies in the range of 1520–1600 cm^{-1} , which correspond to the oscillations of the one and a half bonds $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, which indicates the bidentate-cyclic coordination of ligands to the metal ion.

Also in the range of 400–600 cm^{-1} there is a set of bands that corresponds to a combination of valence oscillations of the Yb–O bond and deformation oscillations of the chelate ring, and in the case of phenanthroline complexes a band corresponding to the valence oscillation of Yb–N additionally appears. Their presence

also confirms the formation of both monoligand and mixed ligand complexes.

In the region of 890–720 cm^{-1} there is a set of bands, among which in the spectra of mixed ligand complexes oscillation frequencies at 775 and 778 cm^{-1} can be distinguished, which correspond to the band of deformation oscillations of CH bonds of the phenanthroline fragment (free phenanthroline – 779 cm^{-1}). The ν oscillation band of the C – N group, which is observed for pure phenanthroline at 1560 cm^{-1} , overlaps with the intense bands $\nu_{\text{as}}(\text{CC})$, $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$, so it is not possible to identify them.

For the hydrated complexes of ytterbium with dimethylheptenedione and dimethyloctendione in the range of 3200–3600 cm^{-1} , a wide oscillation band of OH groups is observed, which is due to the presence of water molecules in the complexes. In the case of phenanthroline complexes, the absence of this band proves that such complexes are anhydrous, and, consequently, the phenanthroline molecule is coordinated to the Yb (III) ion.

Table 2 – Assignment of oscillation frequencies in the IR spectra of the synthesized complexes (cm^{-1})

Compound	$\nu(\text{Ln-O}) + \delta_{\text{chel.ring}}$	$\nu(\text{Ln-N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{CC})$	$\nu_{\text{s}}(\text{CO})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
Nadmhd	–	–	1565	–	1724	1655
Nadmod	–	–	1558	–	1715	1645
Yb(dmhp ₃) ₃ ·2H ₂ O	420, 431, 498, 518	–	1537	1581	–	1671
Yb(dmhp ₃) ₃ ·Phen	418, 435, 481, 524	471	1545	1596	–	1670
Yb(dmod) ₃ ·2H ₂ O	425, 445, 489, 514	–	1541	1586	–	1669
Yb(dmod) ₃ ·Phen	424, 450, 495, 520	469	1549	1591	–	1671

The hydrate composition and the heat resistance of the synthesized compounds were determined by a thermogravimetric analysis. The first endoeffect on thermograms appears in the range of 97–145°C for $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 115–158°C for $\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, which corresponds to the dehydration of complexes, in particular to the loss of two coordinated water molecules, the weight loss is 5.5 and 5.0 wt% for $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3$ and $\text{Yb}(\text{dmod})_3$, respectively, which is consistent with the theoretically calculated value. Slight exoeffect at 258°C for $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 260°C for $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot \text{Phen}$, 288°C and 269°C for $\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot \text{Phen}$, respectively, probably corresponds to the melting point of the complexes. In the same interval, the polymerization of unsaturated β -diketonate complexes can occur without an initiator, consequently, we observe the super-

position of several processes on each other.

Further increase in temperature is accompanied by a sharp increase in the rate of weight loss and exoeffects in the range of 320–455°C, which corresponds to the decomposition of the organic part of the complexes. It should be noted that depending on the nature of the complexes (mono- and heteroligand) there may be different mechanisms of decomposition, which is due to the presence of donor molecules of phenanthroline in the molecules of heteroligand complexes. For the correct recording of thermograms in the range of 200–500°C it is necessary to research without access to air to reduce the probability of formation of oligomeric forms of metal complexes. Obviously, the complexes decompose to ytterbium oxide (III), the shape of the curve indicates the sublimation of the complexes during the study.

Table 3 – Thermal analysis of ytterbium complexes

compound	Phen		The process of dehydration				$t_{\text{destruction}}, ^\circ\text{C}$	
	$\Delta m, \%$		$t, ^\circ\text{C}/$ thermo effect	$\Delta m, \%$		$n(\text{H}_2\text{O})$	$t_{\text{start.}}$	$t_{\text{fin.}}$
	calc.	found		calc.	found			
$\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	145/endo	5,4	5,5	2	312	475
$\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot \text{Phen}$	22,1	25,8	89/endo	adsorbed		–	355	477
$\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	–	–	152/endo	5,1	5,0	2	328	462
$\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot \text{Phen}$	21,1	24,1	91/endo	adsorbed		–	334	455

Thus, according to the results of thermal analysis and IR spectroscopy, it was found that the first coordination sphere of diketonate complexes Yb (III) includes two water molecules, which are completely replaced by a phenanthroline molecule in the case of mixed ligand compounds, and that the composition corre-

sponds to the formulas $\text{Yb}(\beta\text{-dik})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Yb}(\beta\text{-dik})_3 \cdot \text{Phen}$ ($\beta\text{-dik} = \text{dmhpd}, \text{dmod}$).

It is known that for the organic molecules which contain unsaturated groups absorption in the near ultraviolet (200–400 nm) and visible (400–800 nm) regions is associated with $\pi \rightarrow \pi^*$ or $n \rightarrow \pi^*$ transitions [11].

Therefore, the analysis of the intensity of the bands and changes in their position in the electronic spectra in this range can be useful for the structure determination of the molecule.

In the diffuse reflection spectra (Fig. 1a) of the synthesized β -diketonates of ytterbium in the region of 200–350 nm, an extended band is observed (with maxima at 285 nm for $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 288 nm for $\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), which can be assigned to the electronic $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions from the basic (S_0) to the excited state (S_1) of ligand molecules. In the case of phenanthroline derivatives of the obtained complexes, there is a broadening, splitting into two components and hypsochromic shift of this band ($\lambda_{\text{max}} = 222, 265 \text{ nm}$ and $\lambda_{\text{max}} = 225, 269 \text{ nm}$ for the complexes with dmhpd and dmod, respectively), which indicates the coordination of the molecule of phenanthroline to the lanthanide ion and, consequently, the superposition of $\pi \rightarrow \pi^*$ transition bands and the band of charge transfer from the ligand to the metal.

As is known, in the electronic spectra for all Ln^{3+} ions are characterized by the presence of strictly defined characteristic bands that correspond to the $f-f$ transitions of lanthanide ions from the ground state. It is known that the Yb^{3+} ion has only one multiplet term 2F , which corresponds to 4f-electrons [12].

Due to the spin-orbit interaction, the components of this term $^2F_{5/2}$ and $^2F_{7/2}$ are distant from each other, which is manifested by the characteristic Yb^{3+} transitions in the near IR region of the spectrum in the range of 975–985 nm, in the so-called «therapeutic window of tissue transparency». For $\text{Yb}(\text{III})$ complexes, we observe only one broadened split into 2 components transition with a maximum at $\sim 980 \text{ nm}$. The rather wide shoulder in the region of the main transition, which is in the range of 920–930 nm is due to the only allowed transition for $\text{Yb}(\text{III})$, the significant emission capacity of the ytterbium ion in this coordination environment and, possibly, non-radiative processes. λ_{max} for the transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ of ytterbium ion in the studied samples is 971 nm ($\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 972 nm ($\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 974 nm ($\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot \text{Phen}$) and 972 nm ($\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot \text{Phen}$) (Fig. 1, b). Whereas the maxima corresponding to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions undergo a significant shift ($2700\text{--}3000\text{cm}^{-1}$) upon the insertion of an additional ligand, which is due to changes in the energy state of the coordination compounds owing to the coordination of the additional molecule of phenanthroline, the line shape and maximum position of the single supersensitive transition $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ not only do not shift, but also do not change the shape and

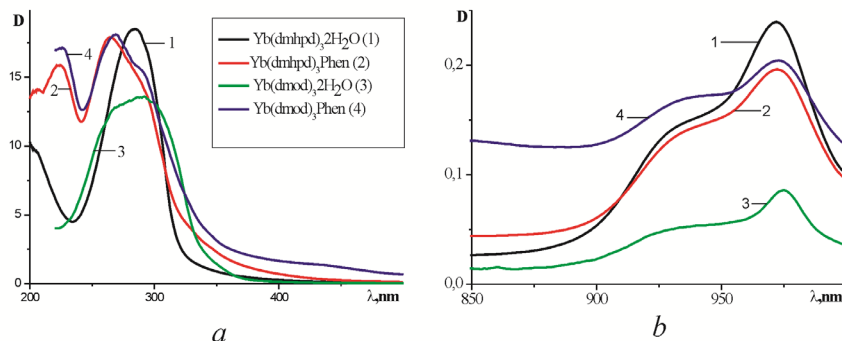


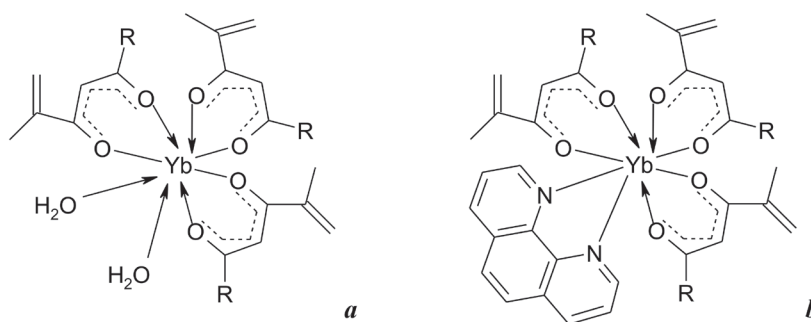
Figure 1 – SDR complex $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3 \cdot \text{Phen}$, $\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Yb}(\text{dmod})_3 \cdot \text{Phen}$.

intensity, which indicates a similar structure of the coordination polyhedron in all synthesized coordination compounds of ytterbium.

Thus, the analysis of the diffuse reflection spectra allows us to conclude, that the structure of the coordination node does not undergo significant changes upon the formation of both mono- and mixed ligand complexes, the coordination number of the Yb^{3+} ion for all synthesized complexes is 8, and the shape of the coordination polyhedron corresponds to a square antiprism, as in previously presented studies [13]. The much lower band intensity for the dimethyloctenedione-based monoligand complex can be explained by the fact that the central ion is shielded with the increasing

length of the substituent in the β -diketonate fragment. We observed a similar situation in the case of bulk phenolic substituents. Unfortunately, it is impossible to determine the correlations of this effect with IR spectra as to the length of bonds and the influence of substituents on them due to the presence in the range of $400\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ of some oscillations characteristic not only of the M-O bond but also of metal cycle oscillation.

Since the replacement of two molecules of water (a) by a molecule of phenanthroline (b) in the coordination sphere of complexes practically does not lead to changes in the geometry of molecule. The structure of complexes can be schematically represented as follows.



$\text{R} = -\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (**dmokd**), $-\text{CH}(\text{CH}_3)$ (**dmhpd**), $-\text{C}_6\text{H}_5$ (**mphpd**)

As noted above, OH oscillations significantly reduce the luminescence intensity for the elements of several lanthanides. However, it should also be noted that for the Nd (III), Er (III), and Yb (III) ions a significant contribution to the probability of non-radiative transition is made by the oscillations of CH groups, so it is important to synthesize compounds that could provide the «rigidity of the frame» of the obtained complexes and thus minimize their negative impact. In [14, 15] it is noted that the elements of the end of the lanthanide series (including the Yb (III) ion) are characterized by the forma-

tion of mixed ligand complexes with the most rigid coordination sphere, which, in turn, rules out the possibility of formation of several types of molecules and has a positive effect on their final characteristics. From this point of view, the synthesis of MLCs with branched ligands is also an extremely promising direction in coordination chemistry.

For lanthanide ions emitting in the IR region of the spectrum, there are to date insufficient data on the optimal value of the energy gap between the triplet levels of ligands and the emitting levels of Ln (III) ions. Accord-

ing to Dexter's theory [16], this difference is an extremely important factor for the manifestation of effective emission, and both too large and too small gap between the energies of the ligand and the metal can lead to a decrease in radiation intensity. It is known, that the resonance level of the ion Yb (III) is quite low ($2F_{5/2}$ – 10330 cm^{-1}), besides, there are no energy levels near it to which the excitation energy could be transmitted, so the determining factor, in this case, is the energy value of the triplet level of the ligand. To calculate the values of the triplet levels of dimethylheptenedione and dimethyloctenedione, gadolinium complexes were synthesized and their fluorescence and phosphorescence spectra (at 77 K) were recorded. This allowed us calculating ET dmhpd (21000 cm^{-1}) and ET dmod 19350 cm^{-1}). The energy values of the triplet levels are higher than the energy of the emitting level of the Yb(III) ion, which indicates the potential for intramolecular energy transfer to the metal ion and the ability to show effective 4f-luminescence by such complexes.

Based on these data, a study of the luminescent properties of all synthesized monoligand and mixed ligand complexes of ytterbium with phenanthroline was performed. It is appropriate to compare the luminescent properties of the

synthesized complexes with aliphatic substituents (dmhpd, dmod) and aromatic (mphpd) [17, 18] in the molecule of β -diketone. The emission excitation spectra of the powders (Fig. 2, a) of the synthesized complexes consist of one band split into two components with maxima $\lambda_{1\text{max}} = 322\text{--}323\text{ nm}$ and $\lambda_{2\text{max}} = 365\text{--}367\text{ nm}$, respectively. At the same time, the excitation spectrum of $\text{Yb}(\text{mphpd})_3$ consists of a wide diffuse band with a maximum at 340 nm. Therefore, emission spectra were recorded at different excitation wavelengths. When excited with the maximum of these bands, an intense 4f-luminescence is observed in all cases.

The emission spectra of all ytterbium complexes contain one broadened band that corresponds to the transition from the excited level of the Yb (III) ion ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (Fig. 2, b). As can be seen from the figure, this band for $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3$ is the most broadened and split into 3 maxima. For $\text{Yb}(\text{dmod})_3$, the emission curve is also quite wide, which allows it to be decomposed into 3 components, but the main maximum of the band is of much higher intensity. However, the relative luminescence intensity of $\text{Yb}(\text{mphpd})_3$ is 6 times lower than that of $\text{Yb}(\text{dmhpd})_3$ and 13 times lower than for $\text{Yb}(\text{dmod})_3$. The difference in the shape and relative intensity of the bands is due to the dif-

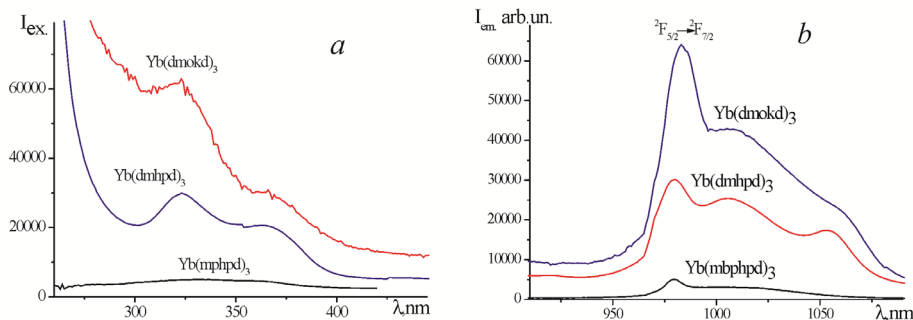


Figure 2 – Emission spectra of $\text{Yb}(\text{III})_3$ with other ligands, $T=293\text{ K}$, $\lambda_{\text{exc}} = 323\text{ nm}$.

ferent nature of the substituents in the β -diketonate fragment. The reason for the broadened lines is a decrease in the symmetry of the coordination polyhedron, the exchange interactions, and the peculiarity of the luminescence of ytterbium compounds. The coordination number remains unchanged, as evidenced by the increase in the relative intensity of luminescence. The lower luminescence intensity of the complex with aromatic substituent (mphpd) is due to the steric factor, in particular to the shielding of the emitting centers by bulky molecules. Comparing compounds with aliphatic substituents, we observe that with the increasing length of substituent per methylene group the emission intensity increases by a factor of 2, the maximum band shifts by 2 nm, but the shape and line width are the same, which may indicate the similar symmetry and coordination polyhedra of these complexes. Presumably, the presence of an additional $-\text{CH}_2$ -group, due to the redistribution of electron density, weakens the bond of the Yb(III) ion to the ligand and, as a consequence, contributes to more efficient energy transfer from the ligand to the metal; in addition, of all calculated energies of triplet levels, E_{Tmod} is lowest.

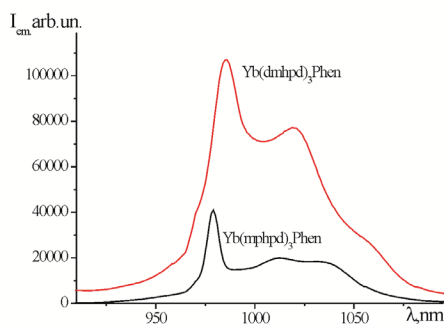


Figure 3 – Emission spectra of complexes of Yb(III)_3 with phenanthroline, $T=293\text{K}$, $\lambda_{36} = 360\text{ nm}$.

The expected results in terms of increasing emission intensity in mixed ligand complexes came true. Comparison of the relative luminescence intensity of phenanthroline complexes (Fig. 3) showed that adding a donor molecule Phen stimulates an increase in emission intensity by a factor of 3.5 for the compounds with aliphatic substituent (dmhpdp) and in 8 with aromatic substituent (mphpd), and that the position of the band shifts by 6 nm. This is due to the steric effect, the possibility of stacking interaction of aromatic systems (phenanthroline and phenolic substituent in the ligand molecule), and the higher symmetry of methacroylacetophenoate complexes. Also, for mixed ligand complexes, we observe a narrowing of the line by a factor of 2, which may indicate a decrease in nonradiative transitions and suggests an increase in the symmetry of the complexes (Fig. 4). The presence of two maxima in the emission excitation spectrum prompted us to record the emission spectra at different excitation wavelengths. It was established that for all mixed ligand complexes the optimal excitation wavelength is 360 nm, at the same time for monocomplexes it is 320 nm.

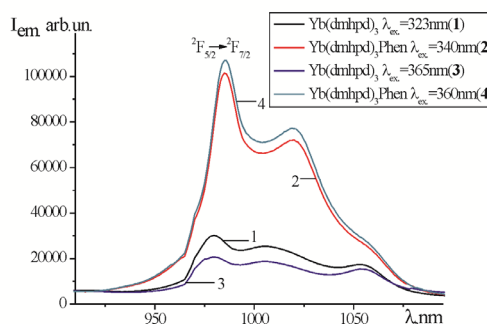


Figure 4 – Emission spectra of complexes $\text{Yb(dmhpdp)}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Yb(dmhpdp)}_3 \cdot \text{Phen}$, $T=293\text{K}$ at different wavelengths of excitation.

CONCLUSIONS. For the first time, mono- and mixed-ligand complexes of ytterbium (III) based on dimethylheptene and dimethyloctenedione were synthesized in this work. The composition and structure of the synthesized complexes has been determined. It has been shown that the ligand molecules are coordinated to the central ion in a bidentate-chelate fashion. The C.N. of the central ion of ytterbium is 8. In the case of monoligand complexes, the coordination sphere is supplemented by two molecules of water. It has been shown that all synthesized coordination compounds exhibit intense emission in the near IR region of the spectrum. The addition of the second ligand to the molecules causes an increase in the relative emission intensity, which is due to the replacement of water molecules in the near coordination environment of the central ion, which caused the quenching processes. A comparative analysis of the properties of the synthesized complexes with aliphatic substituents and complexes based on methacroylaceto-phenone has been performed. The highest emission intensity of the synthesized complexes based on dmod is due to the linear structure of the substituent and, accordingly, to the lack of its shielding effect, which occurs in the case of methacroylaceto-phenone and to the lower triplet level energy of the ligand, which reduces the energy gap between E_{Tligand} and $E_{\text{S(Yb)}}$, which, in turn, reduces the amount of non-radiative loss. Thus, all synthesized compounds can be used as precursors of luminescent materials.



The research was performed within the framework of departmental topics 318 E "Creation of new multifunctional nanomaterials based on coordination compounds of 3d-metals and lanthanides with O, N-donor ligands"

МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ Yb(III) З НОВИМИ β -ДИКЕТОНАМИ

**Н. Б. Іваха^{1,2*}, О. С. Бережницька^{1,2},
О. О. Роговцов¹, Русакова Н. В.³,
О. К. Трунова¹**

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ
03142, Україна

² Національний технічний університет Ук-
раїни "Київський політехнічний інститут"
імені Ігоря Сікорського, просп. Перемоги, 37,
Київ 03056, Україна

³ Фізико-хімічний інститут ім. О. В. Богат-
ського НАН України, Люстдорфська дорога,
86, Одеса 65000, Україна
e-mail: ivakhanadiia@gmail.com

У роботі синтезовано нові сполуки ітербію(III) з β -дикетонами (2,7-диметил-октен-1-діоном-3,5 і 2,6-диметил-гептен-1-діоном-3,5) та їхні змішанолігандні похідні з фенантроліном. За допомогою низки фізико-хімічних досліджень отриманих комплексів встановлено їхній склад та хімічну будову. В ІЧ-спектрах синтезованих координаційних сполук спостерігають набір смуг, який вказує на бідентатно-циклічну координацію лігандів до іону металу. Смуги в інтервалі 400–600 cm^{-1} відповідають комбінації валетних коливань зв'язку Yb–O та деформаційних коливань хелатного кільця, а у випадку фенантролінових комплексів додатково проявляється смуга, що відповідає валентному коливанню Yb–N. Дослідження термічної стійкості зразків дозволили встановити, що координаційна

сфера монологандних комплексів доповнюється двома молекулами води, які повністю витісняються молекулою фенантроліну у змішанолігандних аналогах. Форма, положення та зміщення спектральних смуг в ЕСДВ свідчить про проходження процесів комплексоутворення та одержання комплексів некубічної симетрії з к. ч. Yb (III) 8. Входження молекули фенантроліну до складу комплексів суттєво не впливає на будову координаційного вузла. Дослідження методом люмінесцентного аналізу показали, що всі одержані сполуки проявляють інтенсивну люмінесценцію в ІЧ-області спектру, причому слід зазначити, що наявність додаткової $-\text{CH}_2-$ групи у випадку комплексів із dmod сприяє підвищенню відносної інтенсивності емісії. Синтез змішанолігандних комплексів також збільшує ефективність випромінювання внаслідок нівелювання негативного впливу О–Н-коливань молекул води, тому всі представлені сполуки можна запропонувати як прекурсори люмінесцентних матеріалів.

Ключові слова: β -дикетонати, комплекси, ітербій, фенантролін, люмінесцентні властивості.

REFERENCES

1. Fan S., Yao X., Li J., Li W., Li G. Near-infrared luminescent materials: From β -diketonate ytterbium complexes to β -diketonate-ytterbium-complex PMMA thin film. *Journal of Luminescence*. 2018. **203**: 473–480.
2. Santos H.P., Gomes E.S., Santos M.V., D'Oliveira K.A., Cuin A., Martins J.S., Quirino W.G., Marques L.F. Synthesis, structures and spectroscopy of three new lanthanide β -diketonate complexes with 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine. Near-infrared electroluminescence of ytterbium (III) complex in OLED. *Inorganica Chimica Acta*. 2018. doi: 10.1016/j.ica.2018.09.030.
3. Choppin G.R., Gschneidner K.A., Eyring L., Lander G.H. Lanthanides/Actinides: Physics–II, Volume 19, 1st Edition. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 1994. **18**: 1–674.
4. Mara D., Artizzu F., Laforce B., Vincze L., Hecke K. V., Deun R. V., Kaczmarek A. M. Novel tetrakis lanthanide β -diketonate complexes: Structural study, luminescence properties and temperature sensing *Journal of Luminescence*. 2019. **213**: 343–355.
5. Zhang X., Liu L., Yu C., Li H., Fu G., Lü X., Wong W.-K., Jones R.A. Highly efficient near-infrared (NIR) luminescent tris- β -diketonate Yb^{3+} complex in solution and in PMMA. *Inorganic Chemistry Communications*. 2016. **70**: 153–156.
6. Wang X., Zhu Q., Li J.-G., Hu Z., Zhu G., Wang C. $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Tm/Yb}$ as a novel phosphor for highly pure near-infrared upconversion luminescence. *Scripta Materialia*. 2018. **149**: 121–124.

7. Bünzli J.-C. G. Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *Journal of Coordination Chemistry*, **2014**. doi: 10.1080/00958972.2014.957201.
8. Berezhnytska O.S., Trunova O.K., Ivakha N.B., Savchenko I.O., Rohovtsov O.O., Gudima A.O. The method of obtaining a new nanoscale metalopolymer of Nd. Ukrainian patent for utility model № 100305. [in Ukrainian]
9. Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Rohovtsov O.O., Trunova O.K. Complexes of Neodymium(III) and Erbium(III) with new unsaturated β -diketones. *Ukrainian Chemical Journal*. 2019. **85** (6): 87–96. [in Ukrainian]
10. Nakamoto K. Infrared spectroscopy of inorganic and coordination compounds. – M.: Mir. 1991: 536. [in Russian]
11. Bettencourt Dias A. Lanthanides: Electronic Structure. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. 2012. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2009>.
12. Crosby G.A., Kasha M. Intramolecular energy transfer in ytterbium organic chelates. *Spectrochim. Acta*. 1958. **10**: 377–382.
13. Ivakha N.B., Berezhnytska O.S., Trunova O.K., Rusakova N.V., Smola S.S., Zheleznova L.I. New β -dicarbonyl complexes Nd, Er, Yb emitting in the IR region. *Ukrainian Chemical Journal*. 2015. **81** (12): 104–110. [in Ukrainian]
14. Zhuravlyov S., Rusakova N., Korovin Yu. 4f-Luminescence of ytterbium ions in the complexes with asymmetric porphyrins. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. **451** (1–2): 334–337.
15. Comby S, Bünzli J C G. Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier Science B.V. 2007. **37**: 235.
16. G. Bünzli J.-C. Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. 2016. **287** (50): 141–176.
17. Ivakha N. B., Savchenko I. O., Berezhnytska O. S., Rusakova N. V., Trunova O. K. Ytterbium metal polymers as precursors of luminescent materials emitting in the near infrared region. *Applied Nanoscience*. 2020. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01342-w>.
18. Berezhnytska O. S., Ivakha N. B., Trunova O. K., Savchenko I. O., Rusakova N. V. The new NIR-emitting compounds based on β -dicarbonyl ligands. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. **670** (1): 20–30.

Стаття надійшла 19.03.2021.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$

*А. О. Омельчук, І. М. Скрипун, Л. В. Грицай, Р. М. Савчук,
О. В. Босенко, М. Ф. Захарченко*

Методом диференціально-термічного та рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги потрійної системи $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$ в області, збагаченій хлоридом кальцію та натрію; визначено рівноважну концентрацію оксиду кальцію та склад фаз, які при цьому існують у рівноважному стані за різних температур. Встановлено поверхні ліквідусу та солідусу, визначено області складів потрійної системи $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{CaO}$, рекомендованих для електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів (титану, цирконію), що дозволяють здійснювати електроліз в інтервалі температур від 550 до 1000 °С. Евтектика цієї потрійної системи має температуру плавлення 480 °С і відповідає складу (мол.%): $\text{CaCl}_2(45,8)-\text{NaCl}(47,0)-\text{CaO}(7,2)$.

Ключові слова: хлориди натрію та кальцію, оксид кальцію, фазові рівноваги, диференціально-термічний аналіз.

ВСТУП. Розплави на основі хлориду та оксиду кальцію рекомендовано [1, 2] до використання при електрохімічному відновленні оксидів металів методом FFC Cambridge process [3]. Суть його полягає в тому, що під дією електричного струму внаслідок низки електрохімічних перетворень у розплаві, що містять сполуки кальцію, на катоді відновлюються оксиди тугоплавких металів, а на аноді розряджаються аніони кисню [4]. Відновлення відбувається як кальцієм, що утворюється за електролізу на катоді, так і електричним струмом. Розряду аніонів кисню на аноді сприяє оксид кальцію, що забезпечує нейтральний баланс йонів у розплавленому електроліті. Серед відомих на сьогодні багатокомпонентних галогенідно-оксидних систем лише системи на основі хлориду кальцію здатні утворювати гомогенні розплави зі значним вмістом оксиду кальцію. Такі розплави утворює

бінарна система $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$, що дозволяє здійснювати електрохімічне відновлення оксидів тугоплавких металів у температурному інтервалі 800–1000 °С із великим вмістом (до 20 мол.%) оксиду кальцію [5–7]. У цій системі утворюється евтектика, що містить 6,5 мол. % CaO , має температуру плавлення 750 °С, та перитектика (18,5 мол. % CaO , $t_{\text{пл.}} = 835$ °С), утворена сполукою $\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$. Введення до складу системи $\text{CaO}-\text{CaCl}_2$ хлоридів лужних металів дозволяє зменшити температуру кристалізації утворених композицій [8–9]. Зокрема було виявлено [8], що в потрійній системі $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$ утворюється евтектика, що містить, мол.%: $\text{CaCl}_2(48,0)-\text{NaCl}(47,0)-\text{CaO}(5,0)$ та має температуру плавлення 500 °С, а найбільшої рівноважної концентрації оксиду кальцію (11,9 мол.%) за цієї ж температури досягають у розплаві, мол. %: $\text{CaCl}_2(42,0)-\text{LiCl}(58,0)$ [9]. Інформацію про більш ретельні дослідження

Тріангуляційна площа $\text{NaCl-S}_{\text{BC}}$ ділить тривимірну діаграму потрійного стану на дві частини. Солідусом усіх складів потрійної системи, що знаходяться вище цієї площини є ізотерма (480°C), яка відповідає евтектичному складу потрійної системи e_{ABC} . У зазначеному випадку евтектика має такі координати: $\text{CaCl}_2(45,8)\text{--NaCl}(47,0)\text{--CaO}(7,2)$, температура плавлення 480°C . Субсолідусну частину тріангуляційна площа $\text{NaCl-S}_{\text{BC}}$

ділить на дві трифазні області. Вище неї (зліва) у рівновазі знаходяться фази $\text{NaCl-CaCl}_2\text{--CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$, а нижче (справа на трикутнику) – $\text{NaCl-CaO-CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$.

Оскільки в літературі різняться відомості щодо координат нонваріантних точок вихідних бінарних систем, то за аналізу та побудови політермічних розрізів використовували власні експериментальні дані (Табл. 1).

Таблиця 1

Характеристики нонваріантних складів потрійної системи $\text{NaCl-CaCl}_2\text{--CaO}$

Система	Вміст компонентів, мол. %			Характер точки	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Література
	NaCl	CaCl_2	CaO			
NaCl-CaCl_2	52,0	48,0	–	e евтектика	507	[14]
–«»–	48,0	52,0	–	e	500	[7]
–«»–	48,6	51,4	–	e	494	[7]
–«»–	47,5	52,5	–	e	500	
–«»–	62,7	37,3	–	p перитектика	594	[16]
–«»–	80,0	20,0	–	s сполука	–	
–«»–	49,1	50,9	–	e	500	
–«»–	61,3	38,7	–	p	594	[16]
–«»–	80,0	20,0	–	s	–	
–«»–	48,5	51,5	–	e	500	власні дані [17]
$\text{CaCl}_2\text{--CaO}$	–	93,5	6,5	e	750	[5]
–«»–	–	81,5	18,5	p	835	
$\text{CaCl}_2\text{--CaO}$	–	94,0	6,0	e	750	[6]
–«»–	–	77,5	22,5	p	800	
–«»–	–	80,0	20,0	s	–	

Продовження таблиці 1					
–«»–	–	93,8	6,2	e	741
–«»–	–	82,1	18,1	p	830 [7]
–«»–	–	80,0	20,0	s	–
–«»–		94,0	6,0	e	750 власні дані [17]
–«»–		82,0	18,0	p	800
$\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$	47,0	48,0	5,0	e	500 [8]
–«»–	47,0	45,8	7,2	e	480 власні дані [17]

Політермічний розріз $\text{NaCl}-p_{\text{BC}}$ представлено на рис. 2. Цей розріз лежить вище триангуляційної січної площини $\text{NaCl}-S_{\text{BC}}$, тому його солідусом є ізотерма за 480 °С, що відповідає температурі кристалізації евтектики потрійної системи (табл. 1). Нижче солідусу знаходиться трифазна область $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$.

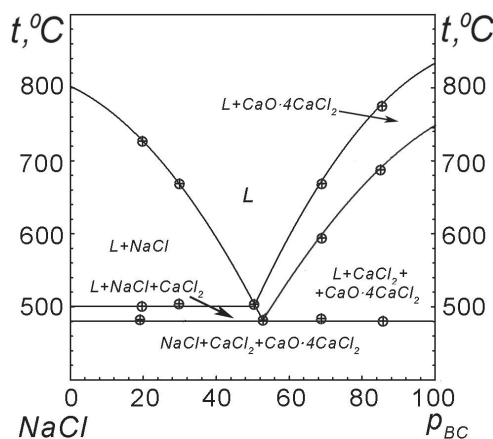


Рис. 2. Політермічний розріз $\text{NaCl}-p_{\text{BC}}$ потрійної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$

Ізотерма 500 °С характеризує сумісну кристалізацію хлоридів натрію та кальцію і відповідає температурі евтектики бінарної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, розділяє двофаз-

ну область первинної кристалізації хлориду натрію та трифазну область моноваріантних рівноваг $\text{L}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. Ліквідус цього розрізу утворено лініями перетину січної площини з полями первинної кристалізації хлориду натрію та сполуки $\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$ з інконгруентним характером плавлення. Двофазна область первинної кристалізації $\text{L}+\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CaCl}_2$ відокремлена від області моноваріантних рівноваг $\text{L}+\text{CaCl}_2+\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$ лінією, що утворена внаслідок перетину січної площини з полем сумісної кристалізації CaCl_2 та $\text{CaO} \cdot 4\text{CaCl}_2$.

Склади потрійної суміші $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$, що знаходяться в безпосередній близькості до цього перетину, дозволяють здійснювати електрохімічне відновлення оксидів тугоплавких металів (титану, цирконію) в температурному інтервалі від 600 °С та за вмісту оксиду кальцію в розплаві, який забезпечує його гомогенний стан та усуває умови виникнення концентраційної поляризації при відведенні надлишкових аніонів кисню з прикатодної зони.

Політермічний розріз $a_0-\text{CaCl}_2$ представлено на рис. 3. Цей розріз проходить через сторону концентраційного трикутника ABC (Рис. 1), що відповідає бінарній сис-

темі $\text{NaCl}-\text{CaO}$ і містить 0,72 мол. % CaO , та його вершину В, яка відповідає індивідуальному хлориду кальцію. За зовнішнім виглядом він дуже подібний до діаграми стану бінарної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. Відмінністю цього розрізу від бінарної діаграми стану є те, що солідусом його більшої частини є ізотерма 480°C , яка відповідає температурі плавлення потрійної евтектики.

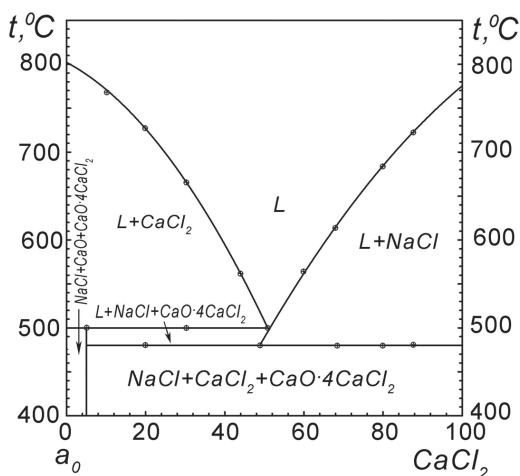


Рис. 3. Політермічний розріз $a_0-\text{CaCl}_2$ потрійної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$

Субсолідусна частина зазначеного розрізу складається з двох трифазних областей $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$ та $\text{NaCl}-\text{CaO}-\text{CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$, розділених вертикаллю, що відтворює лінію перетину січної площини $a_0-\text{CaCl}_2$ з триангуляційною площиною $\text{NaCl}-S_{\text{BC}}$. Ізотерма 500°C відповідає температурі кристалізації евтектики бінарної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ і розділяє трифазну область моноваріантних рівноваг $L + \text{NaCl} + \text{CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$ та двофазну область первинної кристалізації хлориду кальцію. Лініями ліквідусу цього розрізу є лінії перетину січної площини з полями первинної кристалізації, відповідно, хлориду кальцію та хлориду натрію.

Політермічний розріз a_1-a_2 (Рис. 4). Його проекцію на площині концентраційного трикутника (Рис. 1) представлено прямою, паралельною стороні АВ.

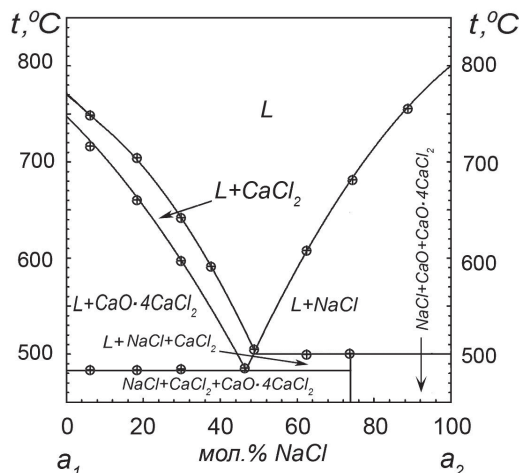


Рис. 4. Політермічний розріз a_1-a_2 потрійної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$

Як і у попередньому випадку, субсолідусна частина цього розрізу складається з двох трифазних областей $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$ та $\text{NaCl}-\text{CaO}-\text{CaO}\cdot 4\text{CaCl}_2$, розділених вертикаллю, що відтворює лінію перетину січної площини a_1-a_2 з триангуляційною площиною $\text{NaCl}-S_{\text{BC}}$. Ізотерма, що відповідає температурі 480°C , характеризує евтектичні перетворення потрійної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{CaO}$. Ізотерма за 500°C відповідає евтектичним перетворенням бінарної системи $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ і розділяє трифазну область моноваріантних рівноваг ($L + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2$) та двофазну область диваріантних рівноваг ($L + \text{NaCl}$).

Ліквідус цього розрізу утворюють лінії перетину січної площини з полем первинної кристалізації хлориду кальцію (зліва) та з полем первинної кристалізації хлориду натрію (справа). Субліквідусна части-

на розрізу (зліва) складається з двофазної області первинної кристалізації хлориду кальцію та трифазної області сумісної кристалізації хлориду кальцію та сполуки CaO·4CaCl₂ з інконгруентним характером плавлення. Ці області розділено лінією моваріантних рівноваг, що утворена перетином січної з полем сумісної кристалізації CaCl₂ та CaO·4CaCl₂, а також NaCl–CaCl₂.

Політермічний розріз $e_{AB}-e_{BC}$ наведено на рис. 5.

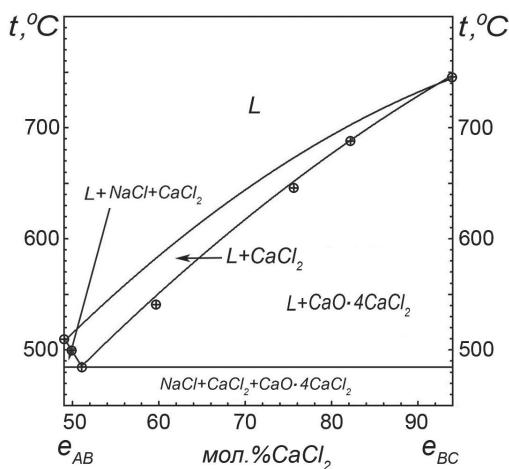


Рис. 5. Політермічний розріз $e_{AB}-e_{BC}$ потрійної системи NaCl–CaCl₂–CaO

Солідусом цього розрізу є ізотерма 480 °С, що відповідає евтектичній реакції потрійної системи $L=NaCl+CaCl_2+CaO\cdot 4CaCl_2$, а ліквідус утворений температурами первинної кристалізації хлориду кальцію з рівноважних складів цього перетину. Субліквідусна область складається з двох трифазних частин ($L+CaCl_2+CaO\cdot 4CaCl_2$) та ($L+NaCl+CaCl_2$) та однієї двофазної ($L+CaCl_2$). Склади потрійної системи цього перетину дозволяють здійснювати електрохімічне відновлення оксидів тугоплавких металів (цирконію, титану) за температур, вищих за 750 °С без

будь-яких застережень відносно вмісту сполук кальцію.

Політермічний розріз $e_{AB}-e_{BC}$ (Рис. 6). Цей розріз досліджено в інтервалі концентрацій оксиду кальцію [0÷13,0 мол.%]. Солідус дослідженого концентраційного інтервалу цього розрізу відповідає температурі 480 °С, що характеризує евтектичну реакцію $L=NaCl+CaCl_2+CaO\cdot 4CaCl_2$. Ліквідус представлено кривими, які відповідають лініям перетину січної площини з полями сумісної кристалізації хлоридів натрію та кальцію (зліва) та сполуки CaO·4CaCl₂ з інконгруентним характером плавлення.

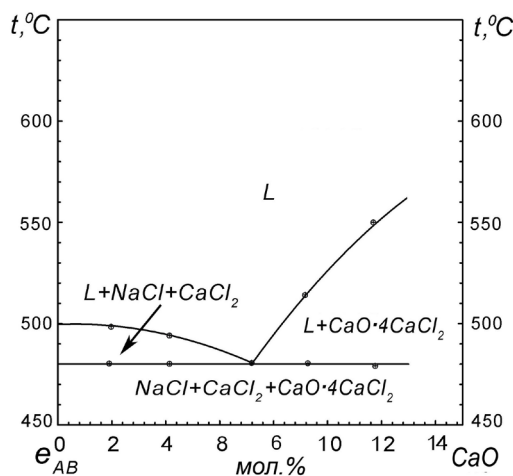


Рис. 6. Політермічний розріз $e_{AB}-CaO$ потрійної системи NaCl–CaCl₂–CaO

Склади потрійної системи NaCl–CaCl₂–CaO, близькі до складів цього розрізу, дозволяють здійснювати електрохімічне відновлення оксидів тугоплавких металів (цирконію, титану) за температур від 550 °С при значному вмісті в розплавленій електролітній суміші (до 12,0 мол.%) за постійного співвідношення концентрацій (мол.%) хлоридів натрію та кальцію $[NaCl]:[CaCl_2] = 1,06$.

ВИСНОВКИ. При постійному співвідношенні компонентів $[\text{NaCl}]:[\text{CaCl}_2] = 1,06$ (мол.) у розплавах потрійної системи $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaO}$ рівноважний вміст оксиду кальцію сягає 12,0 мол.%, при цьому температура їхньої кристалізації не перевищує 550 °С. Це дозволяє рекомендувати суміші зазначеного складу для електрохімічного відновлення оксидів тугоплавких металів (титану, цирконію) в широкому інтервалі температур (від 550 до 1000 °С) за високого вмісту як хлоридів кальцію та натрію (не нижче за 40 мол.%), так і оксиду кальцію (до 12,0 мол.%).

Евтектика цієї потрійної системи має температуру плавлення 480 °С і відповідає складу (мол.%): $\text{CaCl}_2(45,8)\text{--NaCl}(47,0)\text{--CaO}(7,2)$.



Роботу виконано в рамках проекту № 0116U002889 цільової програми наукових досліджень НАН України «Мінерально-сировинна база України як основа безпеки держави».

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{NaCl--CaCl}_2\text{--CaO}$ SYSTEM

**A. O. Omel'chuk, I. N. Skryptun, L. V. Gritsai,
R. N. Savchuk, O. V. Bosenko,
N. F. Zakharchenko**

*Vernadskii Institute of General & Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Academician Palladin Avenue 32–34, Kyiv 03142, Ukraine
e-mail: omelchuk@ionc.kiev.ua*

The phase equilibria of the ternary system $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaO}$ in the area which enriched of calcium and sodium chloride were investigated by the methods of differential-thermal analysis and powder X-ray phase analysis. In the systems were determined the equilibrium concentration of calcium oxide and the composition of the phases, which at the same time exist in an equilibrium state at different temperatures. The surfaces of liquidus and solidus were established, the compositions of the sections of the ternary system $\text{CaCl}_2\text{--NaCl--CaO}$ were defined, which recommended for electrochemical reduction of refractory metal oxides (titanium, zirconium and other), which allow electrolysis in the temperature range from 550 to 1000 °C.

Five polythermal sections of the $\text{NaCl--CaCl}_2\text{--CaO}$ ternary system were studied. For each polythermal section the regions of existence of the liquid and solid phases were established. For each polythermal section state diagrams were constructed. Used X-Ray phase analyses it was established the compositions of liquid and solid phases for each polythermal sections.

The phases of which the system consists were determined. At a constant ratio of components $[\text{NaCl}]:[\text{CaCl}_2] = 1.06$ (mol.) in the melts of the ternary system $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{CaO}$, the equilibrium content of calcium oxide reaches 12.0 mol.%, while their crystallization temperature does not exceed 550 °C. This allows us to recommend mixtures of this composition for electrochemical reduction of refractory metal oxides in a wide range of temperatures (from 550 to 1000 °C) with a high content of both calcium and sodium chlorides (not less than 40 mol.%) and oxide. calcium (up to 12.0 mol.%).

The eutectic of this ternary system has a melting point of 480 °C and corresponds to the composition (mol.%): CaCl_2 (45.8) – NaCl (47.0) – CaO (7.2).

Key words: sodium and potassium chlorides, calcium oxide, phase equilibria, differential thermal analysis.

ЛІТЕРАТУРА

1. Mohandas K.S. (2011) Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview: Fray International Symposium: Metals and Materials Processing in a Clean Environment. Vol. 3: Molten Salts & Ionic Liquids 2011. Edited by Florian Kongoli, FLOGEN. P.195–217.
doi: <https://doi.org/10.13140/2.1.2610.4969>
2. Abdelkader, A. M., Kilby, K. T., Cox, A., & Fray, D. J. (2013). DC voltammetry of electro-deoxidation of solid oxides. *Chemical Reviews*, 113(5), 2863–2886.
3. Fray, D. J., Farthing, T.W. and Chen, Z. (1999). International Patent, PCT/GB99/01781, WO99/64638 Priority UK filing: GB9812169.
4. Chen, G. Z., Fray, D. J., & Farthing, T. W. (2000). Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*, 407(6802), 361–364.
5. Wenz, D. A., Johnson, I., & Wolson, R. D. (1969). CaCl_2 -rich region of the $\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2 - \text{CaO}$ system. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 14(2), 250–252.
6. Neumann B., Kroeger C., & Juettnner H. (1935). Die Systeme Erdalkalichlorid-Erdalkalioxyd und die Zersetzung der Erdalkalichloride durch Wasserdampf. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 41, 725–736.
doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19350411005>
7. The Fact[™] and FactSage[™] databases. Retrieved from http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PD.htm.
8. Freidina, E. B., & Fray, D. J. (2000). Study of the ternary system $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{CaO}$ by DSC. *Thermochimica Acta*, 356(1–2), 97–100.
doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(00\)00454-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(00)00454-8).
9. Savchuk, R. N., Gritsai, L. V., & Omel'chuk, A. A. (2016). Solubility of calcium and zirconium oxides in melts $\text{CaO} - (\text{CaCl}_2 - \text{MCl})_{\text{eut}}$ and $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{MCl}$ (M – Li, Na, K). *ECS Transactions*, 75(15), 373–377.
doi:10.1149/07515.0373ecst.
10. Wang, S., Zhang, F., Liu, X., & Zhang, L. (2008). CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl_{2-x} ($x=0, \text{NaCl}$,

- KCl, SrCl₂, BaCl₂ and LiCl). *Thermochimica Acta*, 470(1–2), 105–107.
- Barin Ihsan (1995). *Thermochemical data of pure substances*. 3. ed.- In collab. with Gregor Platzki. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH.
 - Горощенко, Я. Г. (1978). *Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем*. К.: Наук. думка, 490.
 - Родякин, В. В. (1967) *Кальций, его соединения и сплавы*. М.: Металлургия, 186.
 - Hattori, T., Ikezawa, H., Hirano, R., & Mochinaga J. *Nippon Kagaku Kaishi*, 6, 925–955.
 - Морозов, И. С., Светлова, З. Н., & Ключкина, Л. В. (1957) Система NaCl–CaCl₂–LaCl₃. *Журн. неорг. химии*, 2(7), 1639–1642.
 - Seltveit, A., Flood, H., Haraldsen, H., Grönvall, A., Zaar, B., & Diczfalussy, E. (1958). Determination of the solidus curve by a tracer technique. The system CaCl₂–NaCl. *Acta Chemica Scandinavica* (Copenhagen, Denmark: 1989), 12, 1030–1041.
 - Savchuk, R. N., Gritsai, L. V., Blyznyuk, A. V., & Skryptun, I. N. (2018). Thermal analysis of the system NaCl–CaCl₂–CaO. *ECS Transactions*, 86(14), 149–154. doi: 10.1149/08614.0149ecst.
 - Abdelkader A.M., Tripuraneni Kilby K., Cox A., Fray D.J. DC Voltammetry of Electro-deoxidation of Solid Oxides. *Chem. Rev.* 2013. **113**: 2863. doi: 10.1021/cr200305x
 - International Patent, PCT/GB99/01781, WO99/64638 Removal of oxygen from metal oxides and solid solutions by electrolysis in a fused salts / Fray D. J., Farthing T.W. and Chen Z. – (1999). (Priority UK filing: GB9812169, 5 June 1998).
 - Chen Zh. G., Fray D.J., Farthing T.W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride. *Nature*. 2000. **407**: 361. doi: 10.1038/35030069
 - Wenz D. A., Johnson I., Wolson R. D. System CaCl₂–CaO. *J. Chem. Eng. Data*. 1969. **14**: 250. doi: 10.1021/je60041a027
 - Neumann B., Kroeger C., Juettner H., Die systeme erdalkalichlorid-erdalkalioxyd und die zersetzung der erdalkalichloride durch wasserdampf. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 1935. **41**: 725. doi: 10.1002/bbpc.19350411005
 - The Fact™ and FactSage™ databases. URL: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FS_All_PDs.htm. (Last visit 26.08. 2020)
 - Freidina E.B., Fray D.J. Study of the ternary system CaCl₂–NaCl–CaO by DSC. *Thermochim. Acta*. 2000. **354**: 59. doi: 10.1016/S0040-6031(00)00454-8.
 - Savchuk R.N., Gritsai L. V., Omel'chuk A.A Solubility of Calcium and Zirconium Oxides in Melts CaO–(CaCl₂–MCl)_{eut} and CaO–CaCl₂–MCl (M – Li, Na, K). *ECS Trans.* 2016. **75**(15): 373. doi: 10.1149/07515.0373ecst.

REFERENCES

- Mohandas K.S. Direct electrochemical conversion of metal oxides to metal by molten salt electrolysis: An overview: *Fray International Symposium: Metals and Materials Processing in a Clean Environment*. 2011. **3**: 195. doi: 10.13140/2.1.2610.4969.

10. Wang Sh., Zhang F., Liu X., Zhang L. CaO solubility and activity coefficient in molten salts CaCl₂–*x* (*x* = 0, NaCl, KCl, SrCl₂, BaCl₂ and LiCl). *Thermochimica Acta*. 2008. **470**: 105.
doi: 10.1016/j.tca.2008.02.007.
11. Barin Ihsan. Thermochemical data of pure substances. 3. ed. 1995.
doi: 10.1002/9783527619825.
12. Goroshenko Ya.G. Фізико-хімічний аналіз гомогенних і гетерогенних систем. Київ: Наукова думка. 1978. – 490 с. [in Russian].
13. Rodyakin V.V. Кальцій, його сполучення і сплави. М.: Metallurgiya, 1967. (in Russian)
14. Hattori T., Ikezawa H., Hirano R. Mochinaga J. Phase Diagram of Ternary PrCl₃–CaCl₂–NaCl System. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1982. (6): 925.
doi: 10.1246/nikkashi.1982.952
15. Morozov I.S., Svetlova Z.N., Klyukvina L.V. System NaCl–CaCl₂–LaCl₃. *Zkurnal Neorganicheskoi Khimii*. 1957. **2**(7): 1639.
16. Seltveit A., Flood H. Determination of the Solidus Curve by a Tracer Technique. The System CaCl₂–NaCl. *Acta Chem. Scand*. 1958. **12**: 1030.
doi: 10.3891/acta.chem.scand.121030
17. Savchuk R.N., Gritsai L.V., Blyznyuk A.V. and Skryptun I.N. Thermal Analysis of the System NaCl–CaCl₂–CaO. *ECS Transactions*. 2018. **86**(14): 149.
doi: 10.1149/08614.0149ecst.

Стаття надійшла 13.10.2020.

THE FORMATION OF AN ELECTRICAL DOUBLE LAYER IN ACID AND NEUTRAL WATER SOLUTIONS ON THE 3-5 d^m METALS

A. A. Fedorenko¹, A. M. Fedorenko¹, K. D. Pershina²

¹V. I. Vernadskii Taurida National University, Dzhona Makkeina St., 33, Kyiv 01042, Ukraine

²Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, Academician Palladin Av., 32/34, Kyiv 03142, Ukraine

e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

The rate-limiting steps of the electrolysis of water solution, taking into account hydrogen evolution overpotential were considered. A functional relationship between the electrical resistivity of 3–5 d^m metals and their quantization energy of atomic electrons, as well as the coordination of metal atoms and hydrogen compounds, has been revealed. The rule of selecting effective metals for cathodes has been validated. Based on these rules, a reduction-relay mechanism of the hydrogen migration process in the electrical double layer in the electrochemical reduction of TiO²⁺ ions to Ti³⁺ and Fe³⁺ to Fe²⁺ in sulfuric acid process solutions for the production of pigment titanium dioxide was proposed. The method of the multistage electrochemical reduction of Fe³⁺ and [TiO²⁺ * nH₂O] in process solutions for the production of titanium dioxide was design based on this study.

Key words: double electric layer, hydrogen evolution, cathode, electron transfer, reduction-relay mechanism.

INTRODUCTION When improving the sulfate technology for the production of pigment titanium dioxide with the replacement of the chemical reduction of Fe³⁺ ions to Fe²⁺ and Ti⁴⁺ to Ti³⁺ with scrap iron and powdered aluminum by the electrochemical method, serious problems arose as to the processes occurring at different cathodes in the electrical double layer (EDL) [1–5]. This especially concerns the electrochemical processes of Fe³⁺ and [TiO²⁺*nH₂O] ion reduction in sulfuric acid process solutions with pH = 2.5–3.0. In this particular case, the use of the theoretical fundamentals of electrochemistry in prac-

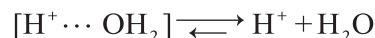
tice turned out to be very difficult, especially when using the theory of EDL structure [3]. This primarily concerns the Volmer discharge and Heyrovsky electrochemical desorption stages, which are based on introducing the hydroxonium ion (H⁺-OH₂) into near-cathode electrochemical processes, and based on these concepts, the contradictory slow discharge (SD) theory has been developed. In this theory, it is considered that a significant part of the energy is spent on the rupture of the bond between H⁺ and H₂O [4, 6–8]. In the book “Double Layer Theory” [9], published in 2015, no answers as to the use of the EDL theory in applied

electrochemistry have been unfortunately found. Moreover, neither the recombination theory of hydrogen evolution overpotential (η_H) nor the SD theory is universal. For the metals with high hydrogen adsorption energy, a lower η_H is observed; therefore, it is recommended to use the recombination theory, and for the metals with lower adsorption, where η_H takes on higher values, the SD theory is recommended, the use of which sometimes gives rise to very contradictory results. There are also questions as to the description of the hydrogen recombination step (Tafel reaction) $2H_{ads} \rightarrow H_2$, i.e. hydrogen molization at the cathode. The complete analysis with using the mathematical analysis of the EDL taking into account the Debye screening length considering heat energy at 298.15 °K, and taking into account the following factors (the role of the hydroxonium ion in the Helmholtz cathode layer, the dependence between of η_H and the electrical resistivity of nd m metals, the impact of the complexing ability of nd m metals to hydrogen, impact of the cathode materials and their chemical composition, detection the mechanism of electron transfer from the cathode to the solution the above questions should make it possible to reveal the conditions of the intensification of electrochemical reduction processes of compounds in acid and neutral solutions.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS. The experimental investigations: measuring and recording instruments: KEL 1M, Shch300.1, Shch1413 conductometers, a digital camera (Kodak Easu Share C 142), a Ts1241 thermostat. Reagents and materials: chemically pure sulfuric acid, bidistilled water, smooth platinum of 99.99 purity, NBR-0 niobium, S-0 lead.

Theoretical and experimental investigations have been carried out to make corrections in the

electrolysis theories and concepts of the EDL developed earlier. This primarily concerns the role of the hydroxonium ion and its effect on increase in η_H . Here, attention should be paid to the dissociation of the complex ion H_3O^+ :



In the eq. (1) the logarithm of the constant $pK_a = -1.7011$; it follows that the equilibrium is shifted to the right, and that it displays the properties of a medium acid, which decomposes spontaneously into ions. Besides, the research carried out by Conway, Borkis and Linton (1956) to determine the stability of H_3O^+ , which was, in terms of time, 0.024×10^{-12} s, should be taken into consideration [6]. Subsequent research to determine the lifetime of H_3O^+ was carried out by the scientist Meiboom in 1961 by the NMR method at 298.15 °K, which was 1.7×10^{-12} s. In the opinion of the above scientists, such a low stability of the species H_3O^+ does not allow it to move independently in water (the mobility of H_2O is $3.62 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) as a structural unit, and the very high mobility of H^+ is due solely to proton exchange. In this particular case, in the presence of polarization of water molecules, the proton is transferred along a chain of hydrogen bonds by the Grotthuss relay mechanism. The presence of the independent species H_3O^+ in water is also ruled out because of the formation of hydrogen bonds of neighboring molecules to it [10, 12], i.e. the formation of $[H^+ \cdots (OH_2)_n]$, where $n \geq 2$. When a potential is applied in electrolysis, the H^+ ions will be the first to reach the cathode surface because at the equal positive charges of H^+ and H_3O^+ , the positive charge of the latter species will be smaller because of its loss by electrostatic interaction between water and proton dipoles. Besides, the mass of $H^+ \approx 1 \mu u$

should be taken into account, and the mass of H_3O^+ is 19 times larger. It follows that H_3O^+ is a more inert species. Research has been carried out to determine the functional dependence of hydrogen evolution overpotential (η_{H}) on the electrical resistivity of nd^m metals [13]. Based on electron energy quantization and the theory of the chemistry of coordination compounds [13, 14], a well-defined functional dependence of η_{H} for 3d^m , 4d^m and 5d^m transition metals on the electron occupancy of d^m orbitals is revealed. This dependence for 3d^m elements is shown in Figs 1 and 2.

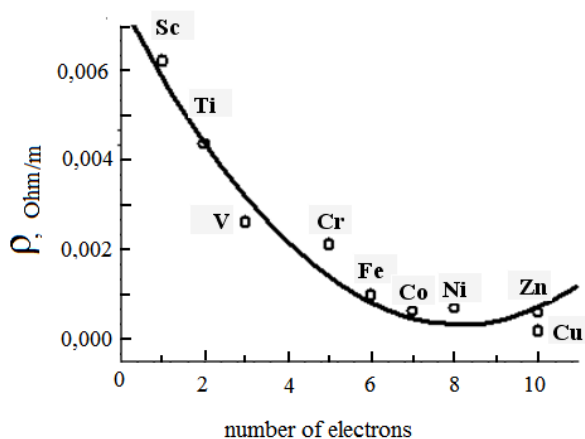


Fig 1. Dependence of electrical resistivity (ρ) on the electron occupancy of 3d^m orbitals.

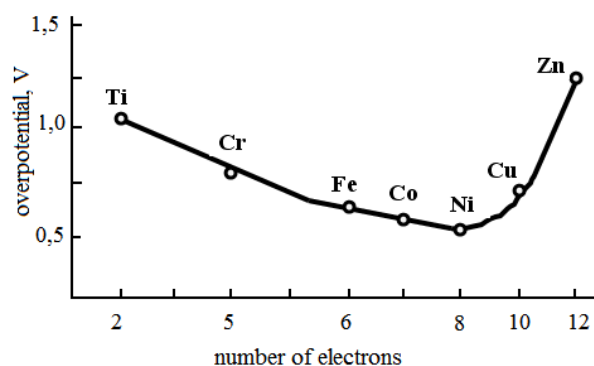
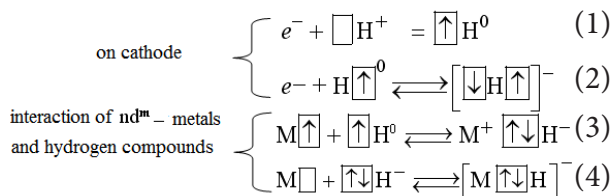


Fig 2. Dependence of hydrogen evolution overpotential on the electron occupancy of $3\text{d}^m 4\text{s}^n$ orbitals.

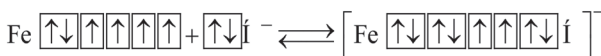
When comparing the plots in Figs 1 and 2, within filling the orbitals with 1 to 10 electrons, an analogous (sympatric) behavior of the curves is observed, which corroborates this dependence. For the p electrons of large-period atoms, an antibatic behavior of the curves is observed; therefore, it is recommended to use the electronegativity (EN) of elements relative to $\text{EN}_{\text{H}} = 2.1$. A decrease in η_{H} is observed only if $\text{EN}_{\text{H}} < 2.1$.

For the d elements, the theory of the chemistry of coordination compounds should be taken into account, on the basis of which it becomes possible to explain the causes of the decrease in η_{H} . First of all, the nd^m metals must be divided into two groups: I, metals with filled orbitals, where $m = 1-8$ electrons; II, metals with nd^m sublevels filled with up to 10 electrons. Group I includes metals with specific adsorption (chemisorption), which is characterized by a high hydrogen adsorption energy (solid solutions) and manifests itself by a decrease in η_{H} in electrolysis, and group II includes metals with low hydrogen adsorption energy, which results from electrostatic forces. Therefore, these metals possess a higher η_{H} value. The manifestation of specific adsorption is observed in the case of the presence of unoccupied orbitals or unpaired electrons on the orbitals of nd^m metals. This results in the formation of shared pairs between the metal and hydrogen compounds according to the scheme:



The products of reactions (1) and (2) appear because of the formation of an electric field intensity by an electron, which reaches tens of millions of volts per centimeter at a distance of 1.0 nm. This results in the appearance of atomic hydrogen, followed by its deformation polarization and the formation of a hydride ion.

The cause of decrease in η_H of group I metals is explained by the theory of coordination compounds. Consider this decrease for the $^{55.849}\text{Fe}$ metal as an example:



As a result of interaction between Fe and H^- , in view of (3) and (4), the electronic configuration of the iron atom, $3d^6$ (term 5D_4), changes into $3d^8$ (term 3F_4); thus, Fe takes on the configuration of nickel, which has minimum ρ values (Fig 1) and the same η_H value (Fig 2). It is proposed to consider, as an example, a brass alloy (ω , %: Cu, 60; Zn, 40): electronic configuration of atoms (ECA) (Cu, $3d^{10}4s^1$; Zn, $3d^{10}4s^2$); $\rho_{\text{brass}} \cdot 10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm} = 6.81$; the activity of metals for coordination to hydrogen is low (group II). Example with polycrystalline steel (12Kh18N10T): ECA (Cr, $3d^54s^1$; Ni, $3d^84s^2$); $\rho_{\text{steel}} \cdot 10^6 \cdot \Omega \cdot \text{cm} = 70-75$; they interact actively with hydrogen (I). From the above information it follows that ρ_{brass} is 10 times lower than ρ of 12Kh18N10T. However, when determining η_H , the Tafel constant for brass at 50 °C $a = -1.02$, the exchange current $j_0 = 6.8 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$, and for 12Kh18N10T, $a = 0.87$, $j_0 = 6.5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$; therefore, it is better to use steels containing nd^m metals with $m < 10$ and Pd with double dip of electrons.

Thus, the chief thing is that the formation of a H^- coordination bond to the metals Fe, Cr, Ni contained in the cathode surface took

place, which affected greatly the electron transfer from the cathode to the EDL saturated with unreduced hydrogen compounds. The following compounds are meant in the first place: H^+ , H_2^+ ($D_c = 2.80 \text{ eV}$), H_3^+ ($D_c = 3.04 \text{ eV}$), H_4^+ ($D_c = 1.10 \text{ eV}$), where D_c is the dissociation energy. The reason of the variety of the compounds of H^0 is its relatively high electronegativity ($\text{EN}_{(\text{H})} = 2.10$; for comparison, $\text{EN}_{(\text{F})} = 3.98$), which provides filling its inert gas (He) type electron shell. Among 100 elements of the periodic table with established EN, $\text{EN}_{(\text{H})}$ predominates in 77 of them; most of them reveal the formation of various hydride compounds.

When there is a potential at the cathode in the presence of electrostatic and specific adsorption, the following processes can occur simultaneously in the Helmholtz layer: $[\text{e}]_c \cdot \text{H}^+ = \text{H}^0$; (2) $\text{H}^0 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2^+$; (3) $[\text{e}]_c \cdot \text{H}^0 \rightarrow \text{H}^-$; (4) $\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$; (5) $\text{H}^0 + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2$; (6) $\text{H}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3^+$; (7) $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}^0$; (8) $\text{H}_4^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}^0$; (9) $\text{H}^- + \text{H}^0 \rightarrow \text{H}_2^-$, where $[\text{e}]_c$ is the cathode. The series of hydrogen transformations has been made up on the basis of an extensive review of publications and experimental data. The presence of species directly at the cathode surface with the manifestation of pronounced specific adsorption in electrochemical processes is determining in η_H decrease and the reduction of Fe^{3+} , $[\text{TiO}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$.

The hydrogen species H^- , H_2^- , H^0 , H^+ , H_2^+ are involved to a greater extent in these processes; this manifests itself especially when the electron is transferred from the cathode via the hydride ion along a reduction-relay chain by means of a molecular hydrogen ion ($\text{H}_a^0\text{-H}_b^+$). In view of quantum mechanics, the transfer of a single electron in the molecular ion ($\text{H}_a^0\text{-H}_b^+$) occurs owing to electron oscil-

lation between two nuclei. This state is more fully described by the resonance integral $H_{ab} = H_{ba} = \int \phi_a H \phi_b d\tau = \int \phi_b H \phi_a d\tau$, which is a ground for creating a theory of the reduction-relay mechanism of H^+ reduction and electron transfer to the acceptor. To confirm these judgments, the systems $H_2SO_4-H_2O$ (I*) and $H_2SO_4-TiOSO_4-H_2O$ (II*) with the same pH = 0.87 (Fig 3) have been investigated. Nb metal [14, 15] and 12Kh18N10T steel were used as the cathodes, and a $MnO_{2(therm)}$ multilayer coating was used as the anodes (Fig 3).

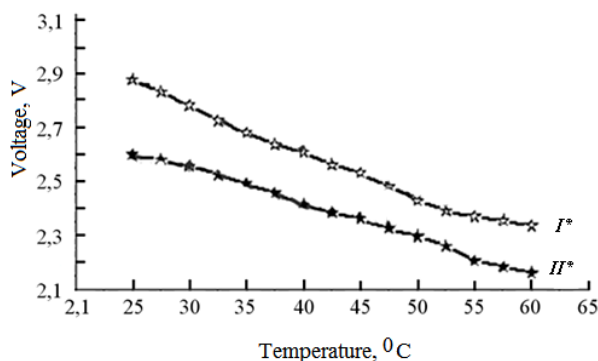
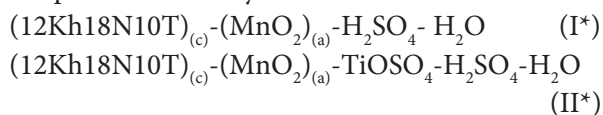


Fig 3. Dependence of voltage on the solution temperature in the systems:



As a result of investigating the systems I* and II* (Fig 3), a functional dependence of voltage on temperature (25–60 °C) has been established; a noticeable decrease in voltage in the systems is clearly visible. In the system II*, however, this decrease is more noticeable because of electron transfer by the reduction-relay mechanism via the ions H^+ , H_2^+ , etc, to the acceptor cation $[TiO^{2+} \cdot nH_2O]$. In the electrolysis in the system I*, the rate-limiting step

of the H^+ reduction process is the molization $H^0 + H^0 = H_2$, which is hindered by the presence in the Helmholtz layer of molecular species H_2^+ , H_3^+ , etc, which affect the cathode potential. However, this state is favorable for electron transfer to the acceptor.

The process of electrochemical reduction of $[TiO^{2+} \cdot nH_2O]$ in the Gouy layer is confirmed by a thermal effect, measured directly on the Nb cathode. During hydrogen reduction in the systems I*-Nb and II*-Nb, the sensors recorded small heat energy changes of $\Delta t = 0.188$ °C (I*-Nb) and 0.334 °C (II*-Nb), which is unexpected since during hydrogen recombination and molization, an energy of 18.1 eV is released. In view of this, a calculation taking into account the change Δt , the heat capacity of the niobium cathode (15 μm foil), the heat capacity and heat conductivity of adsorbed hydrogen on the cathode and a determination of the size of the fixed Helmholtz layer have been performed. When processing the experimental data on hydrogen reduction in the system I*-Nb, it turned out that the experimental heat energy (Q_{exp}) was 9.5×10^{16} eV, and the theoretical heat energy (Q_{theor}) with allowance for release at the cathode must be 5.4×10^{21} eV, i.e. 5.6×10^4 times as high. Thus, the ion reduction process occurs outside the cathode, i.e. at some distance from it. To determine the size of the Helmholtz layer, quantum-mechanical calculations have been made to establish the dependence of the Debye screening length of electrode potential on the concentration of solutions (Fig 4). The number of hydrogen species on the cathode surface has been determined taking into account the heat energy of 0.013 eV at 298.15 °K.

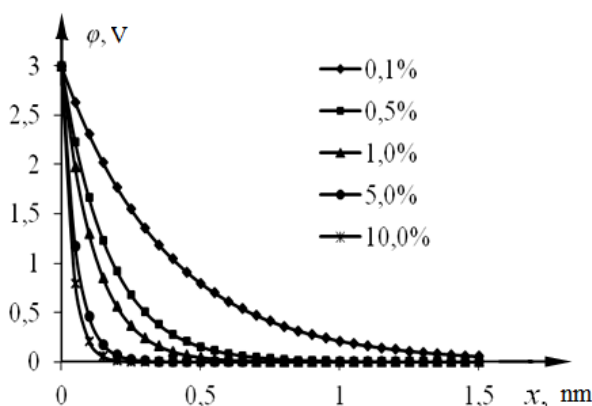


Fig 4. Electric potential distribution in the cathode region for H^+ ion concentration values (ω , % = 0.1–10) in sulfuric acid solutions at 298.15 °K.

In view of Fig 4, the electrochemical reduction of Fe^{3+} and $[TiO^{2+} \cdot nH_2O]$ in process solutions for the production of titanium dioxide should be performed in the presence of 5.0–10.0 % sulfuric acid in multistage electrolyzers (Fig 5), for at these concentrations, the thinnest fixed Helmholtz layer with a thickness of 2–3 hydrogen species is formed. The basic diagram of a multistage electrolyzer is shown in Fig 5.

This electrolyzer provides an accelerated electron transfer from the cathode to the electron acceptors, with the reduction energy (Q_{exp}) increasing to 1.6×10^{17} eV (system B^*-Nb). Hence the electrochemical reduction process is carried out with maximum values of convective diffusion in the Gouy layer. The group I nd^m metals must be used for the cathode materials, but still more effective results are achieved when using their alloys because besides the existence of specific adsorption, the property of the hydrogen evolution synergism manifests itself.

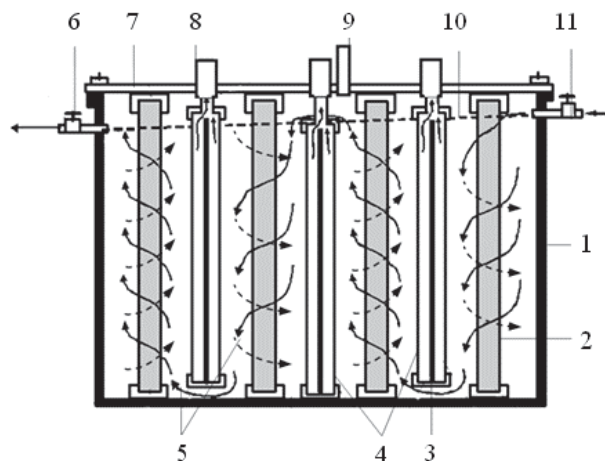


Fig 5. Basic diagram of a multistage electrolyzer: (1) electrolyzer body, (2) mesh cathode, (3) anode, (4) membrane, (5) direction of electrolyte movement, (6) electrolyte drain cock, (7) electrolyzer cover, (8, 9) gas outlet tube of the anode and cathode, (10) electrolyte level, (11) cock.

Conclusions

A method for identifying promising metals and their alloys for cathodes based on the electrical resistivity of nd^m metals and the theory of the chemistry of coordination compounds has been proposed. The factors affecting the hydrogen evolution overpotential in the EDL have been determined based on quantum-mechanical calculations. A model of the reduction-relay mechanism of electron transfer from the cathode to the Helmholtz EDL, followed by electron migration into the Gouy slip layer and to the electron acceptors (Fe^{3+} , $[TiO^{2+} \cdot nH_2O]$, H^+ , etc), has been proposed. Thermal effects on the cathode have been studied, which support the mechanism of electron transfer under hydrogen reduction and the reduction of ions in the Helmholtz layer (H^+) and in the Gouy layer (H^+ ,

$[\text{TiO}_2^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, Fe^{3+} , etc. The method of the multistage electrochemical reduction of Fe^{3+} and $[\text{TiO}_2^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ in process solutions for the production of titanium dioxide was designed based on this study.



The work was done under financial support of the Ministry of Education and Science of Ukraine according themes: «Development of basics of solution chemistry, improvement of chemical-technological processes, study of structure, physicochemical properties and methods of analysis of natural sorbents, biopolymers, glycosides, food, winemaking and food impurities» (DR № 0106U003194); «Improvement of chemical-technological processes; study of physicochemical properties of coordination compounds, natural zeolites, bentonites, plant enzymes, glycosides, polysaccharides and obtaining nanocomposite materials based on them» (DR № 0111U000644).

УТВОРЕННЯ ПОДВІЙНОГО ЕЛЕКТРИЧНОГО ШАРУ В КИСЛИХ ТА НЕЙТРАЛЬНИХ ВОДНИХ РОЗЧИНАХ НА 3–5 d^m-МЕТАЛАХ

Федоренко А. А.¹, Першина К. Д.²,
Федоренко А. М.¹

¹Таврійський національний університет ім. В. І. Вернадського, вул. Джона Маккейна, 33, Київ 01042, Україна

²Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського, просп. Акад. Палладіна 32/34, Київ 03142, Україна
e-mail: Pershina@ionc.kiev.ua

Розглянуто стадії електролізу розчинів у водних розчинниках, що впливають на обмеження швидкості електрохімічної реакції з урахуванням потенціалу перенапруги виділення водню. Виявлено функціональний взаємозв'язок між електричним опором металів 3–5 дм та енергією квантування їхніх атомних електронів, а також координацією атомів металів та сполук водню. Встановлено правило вибору ефективних металів для катодів. Виходячи з цього правила, було запропоновано реле-редукційний механізм процесу міграції водню в подвійному електричному шарі при електрохімічному відновленні іонів TiO_2^{2+} до Ti^{3+} і Fe^{3+} до Fe^{2+} у технологічних розчинах сірчаної кислоти для отримання пігменту діоксиду титану. На основі цього дослідження було розроблено метод багатоступеневого електрохімічного відновлення Fe^{3+} і $[\text{TiO}_2^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ у технологічних розчинах для отримання діоксиду титану.

Ключові слова: подвійний електричний шар, виділення водню, 3–5 d^m-метали, катод, перенесення електрону, редукційно-естафетний механізм.

REFERENCES

1. Skomoroha V.M., Zarechnyj V.G., Vorob'eva I.P., Vakal S.V. Proizvodstvo dvoukisi titana sul'fatnym sposobom. *Sumy : ATZT «Arsenal press»*. 2002. 204 p. (In Russian).
2. Antropov L.I. Teoreticheskaya elektrokhimiya. K.: *Lybid'*. 1993. 544 p. (In Russian)
3. Fedorenko A.M., Fedorenko A.A. . Quantum theory of electronic conductivity of substances and problems of electrochemistry. *Simferopol': IP Baranovskiy A.E. RF Respublika Krym*. 2019. 200 p. (In Russian)
4. Fetter K. Electrochemical kinetics. M.: *Khimiya*. 1967. 856 p. (In Germany)
5. Pershina, E.D., Karpushin, N.A. & Kazdobin, K.A. Aluminosilicate conductivity at the presence of water. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*. 2010. **46**: 339–347. <https://doi.org/10.3103/S1068375510040083>
6. Bockris J. O'M. and Reddy A. K. N.. Modern Electrochemistry 1: Ionics. *Plenum Press, New York*. 1998.
7. Henderson, D., & Boda, D. Insights from theory and simulation on the electrical double layer. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. **11**(20): 3822–3830. DOI: 10.1039/b815946g
8. Skorchelletti V.V. Theoretical electrochemistry. *Leningrad: Khimiya*. 1974. (In Russian)
9. Salem R.R. Double layer theory. *Moscow: Fizmatlit*. 2015. (In Russian)
10. Zatsepina G.N. Properties and structure of water. *Moscow: Moscow State University Press*. 1974. (In Russian)
11. Pershina, E.D., Kazdobin, K.A. Conductivity of water media as an alternative of electronic and ionic transfer. *J. Water Chem. Technol*. 2008. **30**: 358–367. <https://doi.org/10.3103/S1063455X08060052>
12. Pershina, E.D., Kokhanenko, V.V., Maslyuk, L.N. et al. Conductivity of aqueous suspensions of aluminosilicates. *Surf. Engin. Appl. Electrochem*. 2011. **47**: 441–445. <https://doi.org/10.3103/S1068375511050176>
13. Kotton F., Uilkinson Dzh. Sovremennaya neorganicheskaya himiya chast' 1. M.: *Mir*. 1969. 224 p. (In Russian)
14. Henrici-Olive G., Olive S. Coordination and catalysis. *Moscow: Mir*. 1980. (In Russian)
15. Bairachnyi B.I., Fedorenko A.A., Tulsii G.G. et al. Resursoberegayushchie elektrokhimicheskie processy v proizvodstve pigmentnogo dioksida titana. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2013. **86**(7): 1069–1073. (In Russian)

Стаття надійшла 14.02.2020.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW NANOSYSTEMS OF ARGENTUM

O. S. Berezhnytska ^{1,2*}, **V. S. Semeniv** ^{1,2}, **K. A. Sikorska** ², **T. A. Kamenska** ²,
L. A. Khrokalo ², **O. K. Trunova** ¹

¹ V. I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the Ukrainian NAS, prospekt Paladina 32/34, 03142 Kyiv, Ukraine

² National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», prospekt Peremohy 37, 03056 Kyiv, Ukraine

*e-mail: olekberez@gmail.com

AgEDTA complexonate was synthesized, the manner of coordination of the Argentum (I) ion to the functional groups of complexone was determined. It was found that the solid complex precipitates from the solution in the form of a fine powder. It is shown that the size and shape of nanoparticles of Argentum complexonate depend on the solvent-precipitator. A stable dispersed system based on the synthesized complexonate was obtained. The shape and position of the surface plasmon resonance bands confirm the presence of spherical nanoparticles with a size of 15–30 nm in both dispersed systems. Investigations of the biological activity of the powder of AgEDTA has shown that it has a high bactericidal effect against gram-positive bacteria.

Keywords: nanosystem, Argentum, EDTA, complexonate, bactericidal effect.

INTRODUCTION. The unquenchable interest in nanomaterials and nanosystems is due to their unique properties and the possibility of targeted synthesis of such materials, in particular nanoparticles with required size and predicted properties [1]. Increasing the resistance of pathogenic microorganisms to antibiotics and fungicides is the main problem of medicine. It is well known that silver compounds are active against 16 major species of microorganisms without damaging the beneficial microflora, which increases the interest of scientists in their study [2, 3].

For many years in a row, the study of the physicochemical and pharmacological properties of precious metals, in particular gold and silver, has been topical. Whereas the use of gold compounds is limited due to the ambiguity of its properties, in particular toxicity [4–7], the antimicrobial properties of silver are not in doubt. To use nanoparticles in pharmaceuticals, it is important to consider the composition of the starting system to avoid additional toxic effects.

There are many publications on the synthesis of silver nanoparticles, the study of their physical, chemical, and biological properties.

These characteristics depend on many factors, such as the choice of the method of production, stabilizer and reducing agent, the size and morphological shape of the obtained particles [8–10]. Despite the wide range of research results presented, obtaining stable silver-based nanomaterials remains a challenge for researchers.

Depending on the size, silver nanoparticles can be used as catalysts, bactericidal coatings for medical devices and water filters, drug delivery media, electronic components, and biosensors, like preservatives and active ingredients in cosmetics, light filters in optics, and as antibacterial and therapeutic agents in medicine [11–15].

The silver nanoparticles can enter the human organism in a variety of ways, such as through the skin, orally, by inhalation, and injection, with different effects. Although the toxicity of silver nanoparticles is also controversial, the long-term use of AgNPs in various industries proves its safety [16–18].

The researchers' attention to the green synthesis of AgNP is due to the effectiveness and environmental friendliness of this method. The reducing biological agent, which also acts as a stabilizer, is the main requirement of this synthesis. By selecting the plant extract, it is possible to obtain nanoparticles of the desired size. However, the disadvantages of this method are that biological reagents can contain many secondary compounds and metabolites, temperature restrictions inherent in enzymes. The consequence of this is a low synthesis yield [19, 20].

Evaporation-condensation and laser ablation techniques are popular among the physical methods. Both methods allow obtaining nanoparticles of uniform size and high purity, be-

cause they do not require the use of additional solvents, which can also emit toxic substances. However, such a synthesis requires cumbersome equipment and high energy costs. The agglomeration of the obtained AgNPs is also observed due to the absence of stabilizers in these methods [21, 22].

The most developed and diverse are chemical methods of obtaining silver nanoparticles, among which electrochemical synthesis predominates, which allows one to control the size of nanoparticles by regulating the parameters of electrolysis; sonodecomposition using ultrasonic waves; synthesis in aqueous foams as a matrix; radiolysis; microwave synthesis, which allows one to obtain stable systems at the high concentration of AgNPs at the same temperature and exposure, and others that allow one to obtain nanoparticles with a size in the range of 5–90 nm. A common approach to synthesis is the reduction of silver from its salts using a variety of organic solvents. Thus, particles are obtained, which are usually dispersed in an aqueous medium and require stabilization with surfactants [23, 24].

However, some methods do not require the use of an additional stabilizer. These are the Turkevich method or the citrate method, the reduction of ionic silver with glucose, as well as with the help of complexones. The use of simple techniques that do not require additional complex equipment is the best way to solve the problem of synthesis of nanoparticles of required size both from a practical and an economic point of view [25–28].

Complexones are polydentate ligands, organic chelating compounds consisting of amino acid elements. These compounds are widely used in medicine because they are a transporting agent. Important among the complexones

are nitriloacetic acid (NTA), ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), and its structural isomer ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS).

The chelating agent increases the bioavailability of the metal, promotes its accumulation, and increases biological activity. The main task of this work is the synthesis of silver complexones, their conversion to the disperse state, and the synthesis of colloidal solutions by the reduction of silver with complexones. This synthesis does not require an additional stabilizer, because the complexones have a diphilic structure, ie are surfactants. The complexes of d-metals based on complexones are characterized by a good solubility in water, high stability, and easy digestibility. The advantage of complexones is that they are excreted from the organism in an unchanged state, which significantly depends on the stability of the complexone [29–31]. Besides, it was shown [32–35] that the use of EDTA as a reducing agent in chemical condensation allows one not only to stabilize the system but also to control the particle size depending on the solution pH. Thus, it is of interest to determine correlations between the properties of Argentum (I) complexonate and disperse systems obtained by the reduction of Argentum nitrate with Na_2EDTA solution.

EXPERIMENT AND DISCUSSION OF THE RESULTS

The synthesis was performed in aqueous solutions at a concentration of the starting components of $5 \cdot 10^{-2}$ M and a ratio of the starting components of 1:2 and 2:1, metal salt (AgNO_3) and complexone (Na_2EDTA), respectively, pH=7–8. The choice of concentration is due to the reduction processes that occur at high concentrations, and pH of solutions. The complexes were precipitated from the solution with acetone or alcohol, filtered off and dried

in a vacuum desiccator over calcium chloride (in a dark place). A white $\text{Na}_3[\text{AgEDTA}]$ precipitate separated from the solution during precipitation and turned pink after filtration. The dry precipitate has a dark brown color due to the reduction of surface ions of silver.

The synthesis of disperse systems was performed in aqueous solutions at a ratio of starting components of 1:2, 1:3, 1:5, 2:1, 2:5 for AgNO_3 : Na_2edta , respectively. Diluted solutions with a concentration of starting the components of $5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $2.5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-3}$ M were chosen for the study because the necessary condition for obtaining highly disperse heterogeneous systems is to carry out reactions in dilute solutions, and an excess of one of the reagents. In the course of the study it was found that the optimal concentration of solutions is $5 \cdot 10^{-3}$ M. A solution of Argentum nitrate was gradually added to Na_2EDTA solutions under heating and with a magnetic stirrer, the pH was adjusted with a 0.1M NaOH solution and maintained at 8–8.5. The solutions were stirred at 60°C for 60 minutes.

An IR spectrum was recorded to determine the manner of coordination of Argentum to EDTA. The IR spectra were recorded on a Specord M80 spectrometer in a range of 400–4000 cm^{-1} in tablets with KBr.

The absorption spectra of solutions were recorded on a Specord M40 spectrophotometer in a range of 300–600 nm.

Distribution diagrams of the obtained nanosystems were investigated by the method of dynamic light scattering on «ZetaSizerMalvern».

The powder micrographs were taken on a Hitachi H–800 scanning electron microscope.

The antibacterial effect of the complex was determined on a powder sample of AgEDTA .

The test was performed by the disk-diffusion method on a solid culture medium (agar). Strains of *Bacillus subtilis* UKM B-5006^T (gram-negative spore-forming bacterium) and *Escherichia coli* UKM B-906 (gram-negative rod-shaped bacterium) were used as experimental cultures. The inoculants were obtained the day before the test on a liquid culture medium, meat-peptone broth (BCH), followed by dilution with a sterile physiological solutions. The density of the inoculant was adjusted to 0.5 on the McFarland scale. The Petri dishes with agar were inoculated with cultures and filter paper disks moistened with distilled water and an AgEDTA powder sample were spread over the inoculated surface. The culture medium was incubated at 37°C for three days. The size of the zones of inhibition of bacterial growth was measured with a caliper in mm.

Analysis of the IR spectra indicates that the undissociated carboxyl group is not involved in the complexation process. In the spectra of the complex there is a shoulder at 1660 cm⁻¹, which corresponds to the valence vibrations of uncoordinated (COOH) groups.

In the complexonate spectra, the bands $\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)$ and $\nu^{\text{s}}(\text{COO}^-)$ in the region of 1310–1400 cm⁻¹ and 1500–1600 cm⁻¹ are significantly shifted to the low frequencies relative to the free ligand, which indicates the formation of bonds of metal ions to dissociated carboxyl groups. The splitting of the band $\nu^{\text{s}}\text{COO}^-$ indicates the non-equivalence of carboxyl group binding and different covalent and donor-acceptor bonding mechanisms [36]. The difference in the position of the bands $\nu^{\text{s}}(\text{COO}^-)$ and $\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ($\Delta\nu \sim 200 \text{ cm}^{-1}$) indicates their monodentate coordination to the metal ion.

Table 1 Assignment of frequencies in the IR spectrum of metal complexonates

	$\nu_{(\text{M-N})}$	$\nu_{(\text{M-O})}$	$\nu_{(\text{CC})}$	$\nu_{(\text{CN})}$	$\nu^{\text{s}}_{\text{COO}^-}$	$\delta_{(\text{CH}_2)}$	$\nu^{\text{as}}_{\text{COO}^-}$	ν_{COOH}	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$
AgEDTA	480, 445, 390	540, 565, 582, 610	920, 875	1120	1400, 1340	1450 _{int}	1582, 1640 _{sh.}	1660 _{sh.}	3410, 3288 _{sh.}
Na ₂ EDTA	–	–	920, 860	1095	1436	1460	1640	1670	3408

5·10⁻³M aqueous solutions of complexonates were prepared for investigation of them by the absorption spectroscopy method. Upon dissolution, the complexonates form dark orange solutions. The color of the solution is due to the complexing central ion and the dispersion of the obtained systems. The presence of a surface plasmon resonance (SPR) band in the electron absorption spectra, which is a collective oscillation of metal particles smaller

than the wavelength of electromagnetic radiation, indicates the presence of nanoparticles. From the shape and position of this band, we can conclude about the dispersion, shape, and size distribution of nanoparticles. In Fig. 1, the maximum of the SPR band at ~ 410 nm indicates a high dispersion of the system. The particle size is in the range of 10–20 nm. The position of the band indicates the sphericity of the particles.

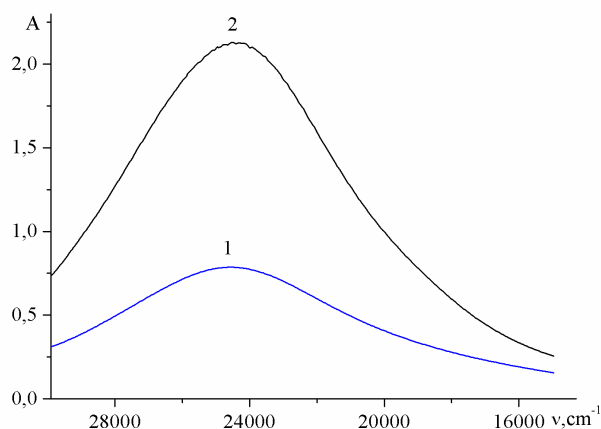
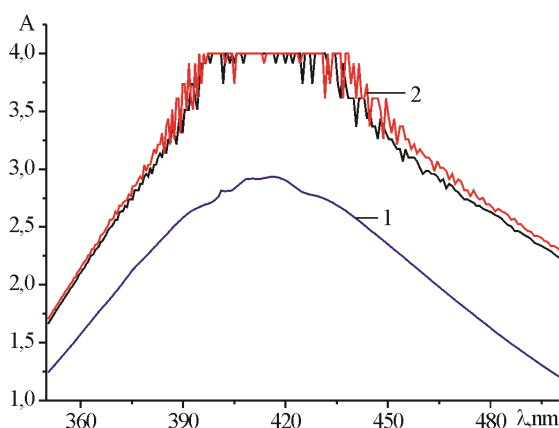


Figure 1 SPR bands of AgEDTA 1–3 hours, 2–21 day.

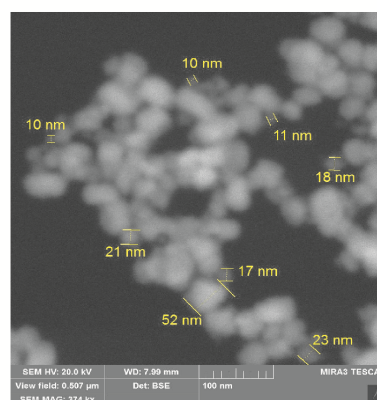
It is known that disperse systems are characterized by both habituation and aging. To analyze the aggregative stability of the systems, they were studied for a long time. After 3 weeks, the color of the solution became more saturated, however, as can be seen from Fig.1. (curve 2), the maximum of the band shifted by 5 nm to the long-wavelength region, which indicates the recrystallization of small particles with their subsequent adsorption on larger particles. For the most part, when a critical concentration of

micelle formation is reached, smaller spherical particles are formed, which are thermodynamically more stable and less prone to coagulation. If the reduction processes continue in the system, the concentration of particles will increase, which, in turn, will promote coagulation and cause the particles to enlarge, possibly with the formation of ellipses or nanofibers [35, 37, 38].

The shape of the band has changed, and it has become narrower, which indicates the prevailing radius of particles of the same size and the habituation of the disperse system. The increase in intensity indicates an increase in the number of nanoparticles in the system, that is, about the «maturation» of the colloidal solution. For the solutions prepared with EDTA, the particle size was large, but the band was much narrower, which indicates a smaller distribution of nanoparticles by radius. For cooling solutions of silver (I) disperse systems obtained by reduction with EDTA, the electronic absorption spectra are shown in Fig. 2. The shape and position of the surface plasmon resonance (SPR) band substantially depend on the concentration and time [38].



a



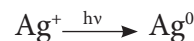
b

Figure 2 SPR band for 0.005M solutions of the system (AgNO₃): Na₂EDTA after 7, 10 and 14 days (a) micrograph of the system after 14 days, scale mark 100 nm

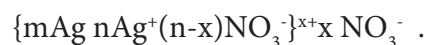
With an increase in the complexone concentration in the system, the particle size and polydispersity of the system increase, therefore, to obtain stable dispersions, the concentration of the initial components should not exceed $5 \cdot 10^{-3}$ M. This is due to the high reducing ability of EDTA. The studies carried out showed that the systems remained stable for a long time, and with time the SPR band became narrower, and the maximum became clearer (Fig. 2).

Within 2 months from the moment of synthesis, the shape and position of the SPR band and the color of the solution did not change. The position of the maximum and the width of the SPR band of the complexonate solution and the colloidal solution were different, which indicates a different shape and size of nanoparticles. This may be due to different micelle formulas and different charge of the colloidal particle.

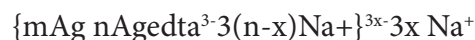
Schematically, the formation of silver nanoparticles can be written as follows, based on the high reducing properties of EDTA [39–41]:



For the same reasons, a problem arises when writing the micelle formula. Based on the classical approach, if silver is reduced to form metal nanoparticles, the micelle formula has the following form:



In the case of a complexonate solution, we can assume the reduction of surface molecules, where a complex ion acts as a stabilizer, and then a micelle can be depicted as follows:



An analysis of the distribution diagrams (Fig. 3) shows the nanodispersity of the system with the predominant radius of particles of the same size.

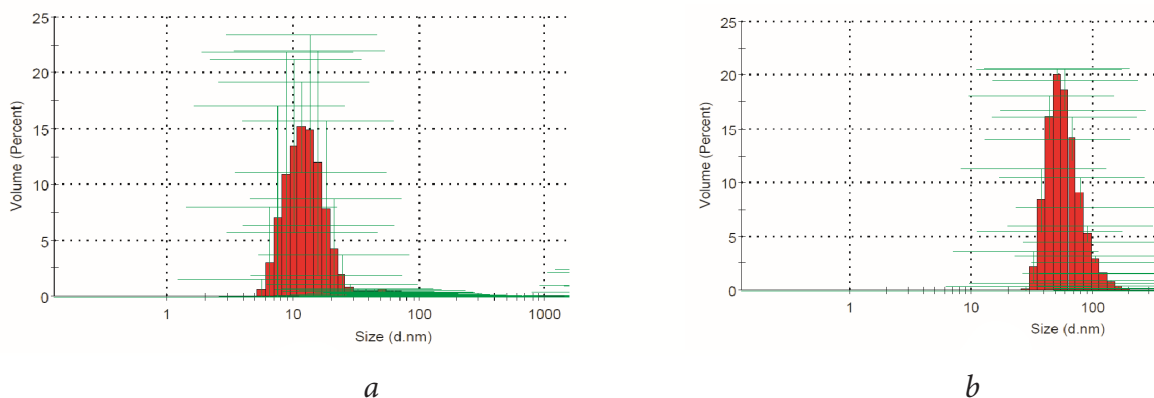


Figure 3 Diagrams to the distribution of particles behind the AgEDTA after 1 day (a), after 21 day (b).

We can state the uniform distribution of the dispersed phase in the dispersion medium. As can be seen from the diagram, at first small particles prevail in the system; after 21 days, the particle size in the system increases, which

is due to the recrystallization of small particles, but the system is stable.

The particles absorbing in the range of 410–440 nm have a characteristic spherical shape, which is confirmed by micrographs.

As can be seen from the micrograph of the pre-dried solution (Fig. 4), even when the sample dries, the nanoparticles do not agglomerate, but retain their original size and

spherical symmetry. Small spherical particles are attached to a fibrous surface, which can be ethylenediaminetetraacetate (Fig. 5). This indicates the stabilizing effect of EDTA.

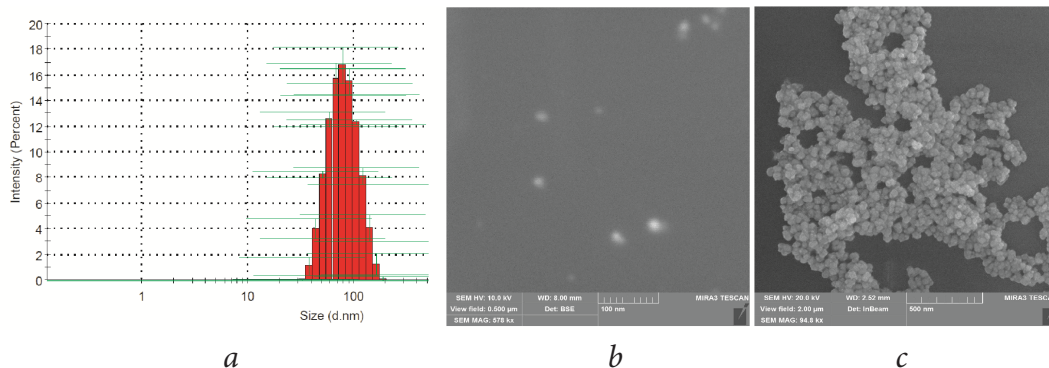


Figure 4 Distribution diagram and micrograph for systems (AgNO₃): Na₂EDTA, $c = 0.005M$, scale mark 100 nm (b) 500 nm (c).

It is known that the method of physical condensation, namely the replacement of the solvent, allows the targeted control of the particle size. Therefore, it was of interest to precipitate complexonates with various solvents.

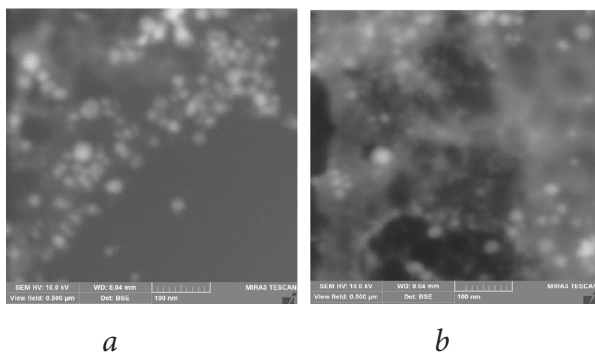


Figure 5 SEM micrographs of the test solutions, scale mark 100 nm (a) and 200 nm (b)

Already in the process of salting out, it was noticeable that the powder particles will have different shapes. So, when salting out from acetone, the particles simply settled to the bottom,

like «classic» sediment or spherical particles, which precipitate under the action of gravity due to the violation of aggregative and sedimentation stability. The process of precipitation occurred fairly quickly. In the case of alcohol as a precipitant, the salting-out process was similar to a «blizzard» and was significantly extended in time.

Using the method of electron microscopy, it was shown that, depending on the solvent with which the complexes were precipitated, nanoparticles can have different shapes and sizes. Figure 6a shows micrographs of an AgEDTA powder obtained by precipitation from acetone, and in Fig. 6b, by precipitation from ethanol. When precipitated with acetone, the nanopowder particles have a spherical shape with layered surface morphology. The particle size is in the range of 20-33 nm, which correlates fairly well with previous studies. Salting out the silver complexonate with alcohol makes it possible to obtain elongated particles. The

micrographs of this powder are significantly different, since the particles are in the form of nanowires, and the surface morphology is fibrous, like the particles. The difference in the photomicrographs of the samples makes it possible to envisage different properties of the obtained complexonates.

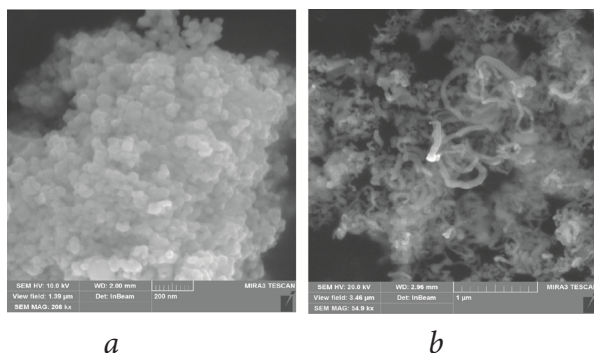


Figure 6 Photomicrographs of AgEDTA powder sample obtained by alcohol salting (a) acetone salting (b).

The antibacterial activity was studied using the example of a system containing spherical nanoparticles of AgEDTA, which was determined from the size of the formed inhibition zone concerning two types of pathogenic bacteria: *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli*. After 72 hours of cultivation in an incubator at 37° C, zones appear in the form of bright stains and transparent concentric circles around the disks with powder (Fig. 7). This indicates the effectiveness of the sample, in particular, inhibition of bacterial growth. In the culture medium of *E. coli*, a moderately pronounced zone of growth inhibition is observed, 0.5–3 mm in size (Fig. 7a). In the culture of *B. subtilis*, Fig. 7b, non-concentric zones, 2–10 mm in size, are very well pronounced.

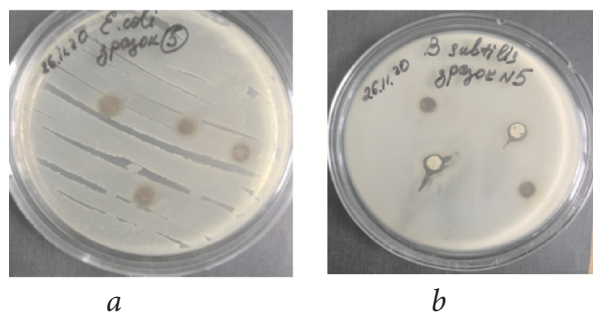


Figure 7. Inhibition zone size, against two types of pathogens: (a) *E. coli* UKM B-906, (b) *B. subtilis* UKM B-5006T.

CONCLUSIONS

AgEDTA complexonate, a nanodisperse system based on it, and a nanosilver solution have been obtained by the reduction of Argentum (I) nitrate with a Na₂EDTA solution were obtained. The particle size of the precipitated complexonate powder was in the range of 20–70 nm depending on the solvent used in the precipitation process. It has been found that the size and shape of the particles depend on the nature of the solvent precipitator. Studies of colloidal solutions have shown that reduction using EDTA allows one to obtain nanodisperse systems with a particle size of the dispersed phase of 10–30 nm. Such systems are quite stable and do not require additional stabilization. We can assume that due to the low stability constant of silver (I) complexonate in both cases there are metal nanoparticles in the system. Metal nanoparticles are stabilized by the complex ion AgEDTA³⁻ in the case of complexonate, and in the case of colloidal solutions, the stabilizer is a solution of Na₂edta. The particle size of AgEDTA powder is 20–50 nm when precipitated with acetone, and the diameter of the alcohol-precipitated nanowires is 25–65 nm. The larger particle size of the powder compared to solutions (10–30 nm) is due to its conglomeration.

Studies of biological activity have shown that the AgEDTA complex has insignificant antibacterial activity against gram-negative bacteria but proved to be quite effective versus gram-positive ones due to differences in the composition and thickness of the outer membrane of pathogens.

Thus, the studies show the effectiveness of the method of complexation and reduction of complexone to obtain stable highly disperse systems of silver.



The work was performed within the framework of the target program of basic research of the National Academy of Sciences of Ukraine "Prospective basic research and innovative developments of nanomaterials and nanotechnologies for the needs of industry, health care and agriculture" 31/20-H

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ НАНОСИСТЕМ АРГЕНТУМУ

**Бережницька О. С.^{1,2}, Семенів В. І.^{1,2},
Сікорська К. А.², Каменська Т. А.²,
Хрокало Л. А.², Трунова О. К.¹**

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут" імені Ігоря Сікорського, просп. Перемоги, 37, Київ 03056, Україна
e-mail: olekberez@gmail.com

Синтезовано комплексонат AgEDTA, встановлено спосіб координації іону аргентуму (I) з функціональними групами комплексону. Різниця в положенні смуг валентних симетричних та асиметричних коливань карбоксильної групи свідчить про їхню монодентатну координацію до іону металу. Встановлено, що твердий комплекс осаджується з розчину у вигляді дрібнодисперсного порошку. Показано, що розмір та форма наночастинок порошку комплексонату аргентуму залежать від розчинника-осаджувача.

Отримано стійкі наносистеми двома шляхами: розчиненням твердого комплексонату та відновленням срібла розчином ЕДТА. Форма та положення смуг поверхнево-плазмонного резонансу підтверджують наявність в обох дисперсних системах сферичних наночастинок розміром 15–30 нм. Звуження лінії та зростання інтенсивності смуги ППР свідчить про звикання дисперсних систем, а відсутність суттєвого зміщення максимуму смуги – про агрегативну та седиментаційну стійкість колоїдних розчинів. Положення максимуму та ширина смуги ППР розчину комплексонату та колоїдного розчину відрізнялися, що свідчить про різний розмір наночастинок. Методом електронної мікроскопії встановлено форму, дисперсність та морфологію отриманих наносистем. Показано, що AgNPs одержані методом відновлення, з використанням як відновлюваного агента розчину ЕДТА, мають сферичну форму, а їхній розмір знаходиться в діапазоні 10–30 нм. У випадку комплексонату AgEDTA розмір частинок порошку при осадженні ацетоном становить 20–50 нм, при осадженні спиртом – діаметр отриманих нанодротів 25–65 нм.

Діаграми розподілу дисперсних систем добре корелюють з електронними мікрофотографіями як щодо розподілу частинок, так і їхнього переважаючого радіусу.

Дослідження бактерицидної дії показали, що комплекс AgEDTA має незначну антибактеріальну активність проти грамнегативної бактерії, є ефективним проти грампозитивної, що зумовлено різницею складу та товщиною зовнішньої мембрани патогенів.

Ключові слова: наносистеми, срібло, комплексонат, EDTA, бактерицидна дія.

REFERENCES

1. Lee S.H., Sung J.H. Park, T.H. Nanomaterial-Based Biosensor as an Emerging Tool for Biomedical Applications. *Annals of Biomedical Engineering*. 2012. **40**: 1384–1397.
2. Zhao G., Stevens SE Jr. Multiple parameters for the comprehensive evaluation of the susceptibility of *Escherichia coli* to the silver ion. *Biometals : an International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine*. 1998. **1**: 27–32.
3. Prabhu, S., Poulose, E.K. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*. 2012. **2**: 32.
4. Pizent A, Tariba B, Živković T. Reproductive toxicity of metals in men. *Archives of Industrial Hygiene and Toxicology*. 2012. **63(1)**: 35–46.
5. Xu, L., Liu, Y., Chen, Z., Li, W., Liu, Y., Wang, L., Liu, Y., Wu, X., Ji, Y., Zhao, Y. Surface-engineered gold nanorods: promising DNA vaccine adjuvant for HIV-1 treatment. *Nano Letters*. 2012. **12(4)**: 2003–2012.
6. Pekkanen AM., DeWitt MR., Rylander MN. Nanoparticle enhanced optical imaging and phototherapy of cancer. *Journal of Biomedical Nanotechnology*. 2014. **10(9)**: 1677–1712.
7. Sosenkova, L.S., Egorova, E.M. The Effect of Particle Size on the Toxic Action of Silver Nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*. 2011. **291**.
8. Madeira JM, Gibson DL, Kean WF, Klegeris A. The biological activity of aurano-fin: implications for novel treatment of diseases. *Inflammopharmacology*. 2012. **20(6)**: 297–306.
9. Lee SH, Jun BH. Silver Nanoparticles: Synthesis and Application for Nanomedicine. *International journal of molecular sciences*. 2019. **20(4)**: 865.
10. Iravani S., Korbekandi H., Mirmohammadi SV., Zolfaghari B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Res Pharm Sci*. 2014. **9(6)**: 385–406.
11. Ramanathan S., Gopinath S.C.B. Potentials in synthesizing nanostructured silver particles. *Microsystem Technologies*. 2017. **23**: 4345–4357.
12. Ortega F, Arce VB., Garcia MA. Nanocomposite starch-based films containing silver nanoparticles synthesized with lemon juice as reducing and stabilizing agent. *Carbohydrate polymers*. 2021. **252**: 117208.
13. Jatoi A.W., Kim I.S., Ni QQ. A comparative study on synthesis of AgNPs on cellulose nanofibers by thermal treatment and

- DMF for antibacterial activities. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*. 2019. **98**: 1179–1195.
14. M. Mehdi, M. Akhtar, S. Abro. Electrochemical synthesis of AgNP and mechanical performance of AgNP-EG coatings on soft elastomer. *Journal of Elastomers & Plastics*. 2020. **52**(7): 609–619.
 15. Kokura S, Handa O, Takagi T, Ishikawa T, Naito Y, Yoshikawa T. Silver nanoparticles as a safe preservative for use in cosmetics. *Nanomedicine*. 2010. **6**(4): 570–574.
 16. Roy S., Shankar S., Rhim J. Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films. *Food Hydrocolloids*. 2019. **88**: 237–246.
 17. Shamsutdinova I.R., Derkho M.A. Features of biological action of silver nanoparticles in animals. *Proceedings of the Orenburg State Agrarian University*. 2016 **1**(57): 202–205.
 18. Chekman I S., Priskoka A.O., Babiy V.F., Antonenko O.V., Zahorodniy M. I. Medical use of silver nanoparticles: toxicological Aspect. *Modern problems of toxicology*. 2010. **4**: 10–13.
 19. Stanishvskaya I.E., Stoinova A.M., Marakhova A.I., Stanishvskiy Y.M. silver nanoparticles: preparation and use for medical purposes. *Drug development & registration*. 2016. **1**: 66–69.
 20. Srikar S.K., Giri D.D., Pal D.B., Mishra P.K. and Upadhyay S.N. Green Synthesis of Silver Nanoparticles: A Review. *Green and Sustainable Chemistry*. 2016. **6**: 34–56.
 21. Mousavi-Khattat M., Keyhanfar M., Razmjou A. A comparative study of stability, antioxidant, DNA cleavage and antibacterial activities of green and chemically synthesized silver nanoparticles. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*. 2018. **46**(3): S1022–S1031.
 22. Simakin A., Voronov V., Kirichenko N., Shafeev G. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Applied Physics A*. 2004. **79**: 1127–1132.
 23. Abou El-Nour K.M.M., Eftaiha A., Al-Warthan A., Ammar R.A.A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*. 2010. **3**: 135–140.
 24. Wiley B., Sun Y., Mayers B., Xia Y. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver. *Chemistry*. 2005. **11**(2): 454–63.
 25. Landage S., Wasif A., Dhuppe P. Synthesis of nanosilver using chemical reduction methods. *International Journal of Advanced Research in Engineering and Applied Sciences*. 2014. **3**: 14–22.
 26. Bogacheva, N.V., Tarbeeva K.A., Ogorodova N.Y. Development of a step-by-step procedure for obtaining silver nanoparticles by the citrate method. *Proceedings of higher educational institutions. Series «chemistry and chemical technology»*. 2020. **63**(5): 65–69.
 27. Semenenko V.A., Nabiullin A.R., Petrushenko L.G. Obtaining silver nanoparticles and research of their properties. *International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists. Actual problems of modern medicine and pharmacy*. 2016. **70**: 1122–1125.
 28. Kolyada L., Medyanik N., Efimova Yu., Kremneva A. Synthesis and research of silver nanoparticles and the possibility of their use in food packaging. *Vestnik MGTU im. G.I. Nosova*. 2015. **2**: 50.

29. Bychkov A.L., Ryabchikova E.I., Korolev K.G., Bukhtoyarov V.A. Obtaining nanosized silver particles stabilized by hydrolysis products of yeast biopolymers. *Vestnik VGUIT*. 2019. **1**: 79.
30. Nikolsky V.M., Pchelkin P.E., Sharov S.V., Knyazeva N.E., Gorelov I.P. Synthesis and application of complexones, derivatives of succinic acid, in industry and agriculture. *Success of modern natural science*. 2004. **2**: 71.
31. Joanne S., Stephen D., David R. Chemical speciation of ethylenediamine-N,N'-disuccinic acid (EDDS) and its metal complexes in solution. *Chemical Speciation & Bioavailability*. 1999. **11**: 3, 85–93.
32. Asemave K. Greener Chelators for Recovery of Metals and Other Applications. *Organic & Medicinal Chem II*. 2018. **6(4)**: 555–694.
33. Schulz F., Homolka T., Bastús N.G., Puentes V., Weller H., Vossmeier T. Little adjustments significantly improve the Turkevich synthesis of gold nanoparticles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. 2014. **30(35)**: 10779–10784.
34. Fabrikanos, V. A., Athanassio, S., Liese, K. H. Darstellung Stabiler Hydrosol von Gold und Silber durch Reduktion mit Äthylendiamintetraessigsäure. *Z. Naturforsch.* 1963, **18b**: 612–23 617.
35. Dozol H., Mériguet G., Ancian B., Caubail V., Xu H., Wang D., Abou-Hassan A. On the Synthesis of Au Nanoparticles Using EDTA as a Reducing Agent. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. **117(40)**: 20958–20966.
36. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I., Komplexones and complexonates. M.: Khimiya. 1988: 544. (in russian)
37. Barna A.W., Lampeka Ya.D. Influence of the chemical nature of polyoxometallate complexes on the flow of redox processes with the formation of nanoparticles of metallic silver. *Theoretical and experimental chemistry*. 2012. **48(4)**: 224–229.
38. Shevtsova V.I., Gaiduk P.I. Position of the surface plasmon resonance band in colloidal solutions of silver and gold nanoparticles. *Vestnik BSU*. 2012. **1(2)**: 15–18.
39. Motekaitis, R. J. Martell, A. E., Hayes, D., Frenier, W. W. The Iron (Iii)-Catalyzed Oxidation of Edta in Aqueous-Solution. *Canad. J. Chem.* 1980. **58**: 1999–2005.
40. Bose, R. N.; Keane, C.; Xidis, A.; Reed, J. W.; Li, R. M.; Tu, H.; Hamlet, P. L. Oxidation of Ethylenediaminetetraacetic Acid by Permanganate Ion – a Kinetic-Study. *Inorg. Chem.* 1991. **30**: 2638–2642.
41. Khan Z.; Raju, K.-U. D. Kinetics of Oxidation of Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) by Chromium (VI) in the Presence of Perchloric Acid. *Indian J. Chem. Sect. B*. 2004. **43(16)**: 149–156.

Стаття надійшла 27.02.2021.

СКРИНІНГ ВМІСТУ ДЕЯКИХ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ГУМУСОВОМУ ГРУНТОВОМУ ГОРИЗОНТІ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ

С. М. Сухарев*, Л. М. Бугина, О. В. Паллаг, О. Ю. Сухарева, В. Г. Дробнич, Н. В. Бойко

Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна

*e-mail: serhii.sukharev@uzhnu.edu.ua

На основі проведення скринінгу вмісту деяких важких металів (ВМ) у гумусовому ґрунтовому горизонті Закарпатської області встановлено закономірності розподілу ВМ у ґрунтах різних ландшафтних зон. Показано, що зі збільшенням висоти місцевості вміст ВМ у ґрунтах зменшується (крім Mn і Hg) і для валового вмісту ВМ значення коефіцієнту кореляції Спірмена становить: Cu – (-0,84); Zn – (-0,83); Mn – 0,77; Mo – (-0,91); Co – (-0,82); Pb – (-0,83); Hg – немає; для вмісту кислоторозчинних форм: Cu – немає; Zn – (-0,72); Mn – 0,75; Mo – (-0,89); Co – (-0,86); Pb – (-0,77); Hg – немає. Така закономірність пов'язана з тектонічними і геологічними особливостями територій різних ландшафтних зон. Розрахунок міграційного показника для ВМ (відношення вмісту кислоторозчинних форм до валового вмісту) показало, що у гірських районах цей показник є найвищим для Zn, Pb і Cu, що свідчить про потенційну небезпеку міграції цих ВМ у об'єктах довкілля та їхню біодоступність. Це пов'язано, вочевидь, із типом ґрунтів гірських районів області. Встановлено виражену міжелементну кореляцію вмісту ВМ у ґрунтах (крім Hg) і відповідні значення коефіцієнтів Пірсона для валового вмісту ВМ становлять: Cu:Zn – 0,96; Cu:Mn – (-0,84); Cu:Mo – 0,89; Cu:Co – 0,99; Cu:Pb – 0,87; Zn:Mn – (-0,79); Zn:Mo – 0,91; Zn:Co – 0,96; Zn:Pb – 0,86; Mn:Mo – (-0,86); Mn:Co – (-0,84); Mn:Pb – (-0,75); Mo:Co – 0,87; Mo:Pb – 0,81; Co:Pb – 0,87. Це дозволяє прогнозувати вміст кількох ВМ у ґрунтах Закарпатської області на основі результатів визначення одного з них. Загалом вміст ВМ у гумусовому ґрунтовому горизонті (валовий вміст та вміст рухомих форм) є нижчим, ніж відповідні значення гранично допустимих концентрацій.

Ключові слова: ґрунти; геохімічні особливості; валовий вміст; кислоторозчинна форма; міграційний коефіцієнт.

ВСТУП. Ґрунти належать до акумулюючих природних об'єктів, але при цьому є основним засобом виробництва у сільсько-му господарстві. Серед екополютантів, які можуть знаходитися у ґрунтах, особливої уваги заслуговують важкі метали (ВМ) з огляду на свою високу токсичність і відносну мобільність [1–4]. Високий вміст ВМ у ґрунтах може сприяти накопиченню їх у рослинній продукції та негативно впливати на стан здоров'я людини [5–10]. Вміст ВМ у ґрунтах може бути зумовлений як природними факторами, зокрема геохімічними умовами територій, так і впливом антропогенних факторів через забруднення об'єктів довкілля [11–13]. Тому контроль вмісту ВМ у ґрунтах є актуальним завданням моніторингових досліджень, причому особливу увагу приділяють гумусовому ґрунтовому горизонту. Деякі з ВМ слід розглядати і як мікроелементи, які можуть впливати на мікроелементний склад підземних і поверхневих вод [14], а також рослинного покриву.

Закарпатська область має виражену геологічну і тектонічну зональність (перепад висот становить до 2000 м), що зумовлює вплив геохімічних факторів на вміст ВМ в об'єктах довкілля [14]. Своєю чергою, вміст ВМ може суттєво відрізнятися для різних ландшафтних зон Закарпаття. Тому метою цієї роботи є скринінг вмісту ВМ у гумусовому ґрунтовому горизонті (Н) Закарпатської області. Скринінг проводили за показниками валового вмісту ВМ та вмісту кислоторозчинних форм.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Дослідження проведено у 2018 році. Відбір проб ґрунтів здійснювали для всіх районів Закарпатської області, а це: гірські райони (Рахівський,

Міжгірський, Воловецький); передгірські райони (Свалявський, Іршавський, Хустський, Тячівський, Перечинський, Великоберезнянський); низовинні райони (Берегівський, Виноградівський, Мукачівський, Ужгородський).

Як ми уже зазначали, для кожної досліджуваної території є характерними тектонічні та геологічні особливості, які представлено на рис. 1.

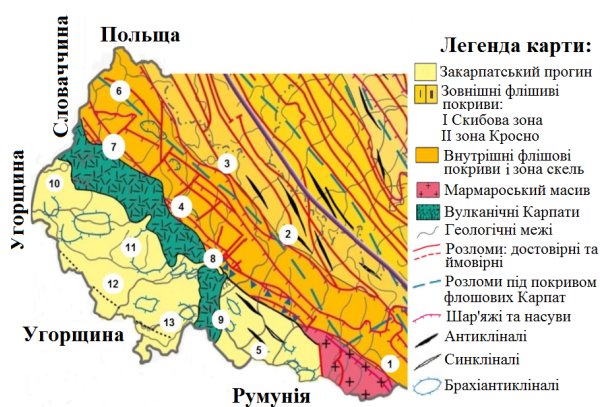


Рис. 1. Фрагмент тектонічної карти Українських Карпат (Закарпатська область) [14]. Досліджувані території (райони): 1 – Рахівський; 2 – Міжгірський; 3 – Воловецький; 4 – Свалявський; 5 – Тячівський; 6 – Великоберезнянський; 7 – Перечинський; 8 – Іршавський; 9 – Хустський; 10 – Ужгородський; 11 – Мукачівський; 12 – Берегівський; 13 – Виноградівський.

Відбір проб ґрунтів (гумусовий горизонт) проводили з урахуванням вимог ДСТУ 4287:2004, ДСТУ ISO 10381-1:2004 – ДСТУ ISO 10381-4:2005 та ДСТУ ISO 10381-5:2009. Для кожного району відбирали 10 проб ґрунтів (методом конверта, з урахуванням площі території та геологічних особливостей), змішували проби і скорочували з одержанням єдиної усередненої проби.

Підготовку проб ґрунтів проводили з урахуванням [15, 16]. Одержували екстракти проб для визначення валового вмісту ВМ та вмісту кислоторозчинних форм (1,0 моль/дм³ HCl). Всі використані реагенти мали аналітичну чистоту.

Для визначення вмісту ВМ у ґрунтах використовували метод електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС). Дослідження проводили на атомно-абсорбційному комплексі «КАС-120.1» (спектрометр «С-115М» та електротермічний атомізатор «Графіт-2») із комп'ютерною реєстрацією аналітичного сигналу. Як хімічний модифікатор використано високочистий Pd(NO₃)₂ (Suprapur®, Merck, Germany). Для визначення вмісту Меркурія застосовували

метод «холодної пари» (приставка «Юлія»). Визначення ВМ проводили за таких умов (довжина хвилі, нм): Cu – 324.8, Zn – 213.9, Mn – 279.5, Mo – 313.3, Co – 240.7; Pb – 283.3; Hg – 253.7.

У роботі використано стандартні статистичні методи, а саме коефіцієнти кореляції Пірсона і Спірмена розраховували за допомогою програм SPSS Statistics (IBM) та OriginPro (OriginLab Corporation). Для картографування територій використано програму ArcGIS 10.2.1.

Результати визначення валового вмісту ВМ та кислоторозчинних форм у гумусовому ґрунтовому горизонті представлено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати визначення валового вмісту / кислоторозчинних форм ВМ у гумусовому ґрунтовому горизонті Закарпатської області (n=6; P=0.95)

Досліджуваний район	Вміст ВМ ($\bar{X} \pm \delta$), мг/кг сухого ґрунту: валовий / кислоторозчинних форм						
	Cu	Zn	Mn	Mo	Co	Pb	Hg
1	8,5±0,4 / 1,33±0,07	17,6±0,9 / 9,4±0,5	1013±56 / 132±7	0,59±0,04 н/в	3,9±0,2 / 0,41±0,02	4,1±0,2 /1,6±0,1	0,06±0,01 / н/в
2	9,8±0,5 / 1,27±0,07	19,3±1,1 / 10,9±0,6	912±55 / 98±6	0,74±0,04 / н/в	5,1±0,2 / 0,62±0,03	4,3±0,2 / 1,5±0,1	0,05±0,01 / н/в
3	11,4±0,5 / 1,05±0,05	20,7±1,1 / 9,6±0,5	834±48 / 116±6	0,89±0,05 / н/в	5,6±0,3 / 0,49±0,03	4,6±0,3 / 1,4±0,1	0,06±0,01 / н/в
Усереднення для гірських районів	9,9 / 1,22	19,2 / 10,0	920 / 115	0,74 / н/в	4,9 / 0,51	4,3 / 1,5	0,06 / н/в
4	12,8±0,6 / 0,88±0,05	21,8±1,2 / 11,7±0,6	642±32 / 91±6	1,27±0,07 / 0,09±0,01	5,9±0,3 / 0,48±0,03	5,2±0,3 / 1,7±0,2	0,14±0,01 / н/в
5	16,1±0,7 / 1,38±0,07	26,8±1,3 / 11,9±0,6	579±30 / 74±4	1,03±0,05 / н/з	8,2±0,4 / 0,94±0,05	7,3±0,4 / 1,9±0,2	0,09±0,01 / н/в
6	12,1±0,6 / 0,97±0,05	22,9±1,1 / 10,1±0,5	547±31 / 64±4	1,34±0,07 / 0,14±0,02	6,2±0,3 / 0,81±0,04	5,4±0,3 / 1,6±0,1	0,09±0,01 / н/в
7	15,4±0,6 / 1,19±0,06	24,1±1,1 / 11,2±0,6	698±35 / 94±6	1,29±0,06 / 0,15±0,02	6,7±0,3 / 1,03±0,05	5,9±0,3 / 1,8±0,2	0,08±0,01 / н/в
8	14,6±0,6 / 1,14±0,06	30,7±1,5 / 14,2±0,7	724±37 / 87±5	1,54±0,08 / 0,18±0,02	7,1±0,3 / 0,86±0,04	7,8±0,5 / 2,1±0,2	0,11±0,01 / н/в

Продовження таблиці 1

9	17,4±0,7 / 1,93±0,10	33,9±1,7 / 13,8±0,7	466±23 / 61±3	1,64±0,08 / 0,18±0,02	8,3±0,4 / 1,12±0,05	6,6±0,4 / 1,9±0,2	0,15±0,01 / н/в
Усереднення для передгірських районів	14,7 / 1,25	26,7 / 12,2	609 / 79	1,35 / 0,12	7,1 / 0,87	6,4 / 1,8	0,11 / н/в
10	16,7±0,7 / 2,16±0,11	29,8±1,5 / 12,7±0,7	257±13 / 42±3	1,55±0,07 / 0,13±0,02	7,8±0,4 / 0,93±0,05	7,9±0,5 / 2,0±0,2	0,08±0,01 / н/в
11	19,8±0,9 / 2,07±0,10	36,6±1,8 / 13,5±0,7	516±26 / 77±5	1,74±0,09 / 0,16±0,02	9,5±0,5 / 1,19±0,05	8,1±0,5 / 1,9±0,2	0,09±0,01 / н/в
12	21,3±0,9 / 2,34±0,12	40,1±2,1 / 15,4±0,8	361±18 / 56±3	1,82±0,09 / 0,20±0,02	10,1±0,5 / 1,44±0,06	7,7±0,5 / 2,2±0,2	0,10±0,01 / н/в
13	18,7±0,8 / 1,79±0,09	35,1±1,8 / 16,2±0,8	298±15 / 45±3	1,79±0,09 / 0,22±0,02	9,2±0,4 / 1,27±0,06	6,8±0,4 / 2,0±0,2	0,08±0,01 / н/в
Усереднення для низовинних районів	19,1 / 2,20	35,4 / 14,5	358 / 55	1,73 / 0,18	9,2 / 1,21	7,6 / 2,0	0,09 / н/в

Примітка. Райони: 1 – Рахівський; 2 – Міжгірський; 3 – Воловецький; 4 – Свалявський; 5 – Тячівський; 6 – Великоберезнянський; 7 – Перечинський; 8 – Іршавський; 9 – Хустський; 10 – Ужгородський; 11 – Мукачівський; 12 – Берегівський; 13 – Виноградівський; н/в – не виявлено.

Дані табл. 1 показують, що вміст ВМ у гумусовому ґрунтовому горизонті є невеликим. Усереднені дані для різних ландшафтних зон суттєво відрізняються, що, вочевидь, пов'язано як із геохімічними особливостями територій, так і зі співвідношенням у них ґрунтів різного типу. Так, наприклад, згідно даних [17], валовий вміст Си у ґрунтотворних породах Закарпаття становить 12–51 мг/кг (найнижчий у піщаних алювіальних відкладеннях, а найвищий – у глинистих алювіальних і алювіальних-делювіальних відкладах), а у ґрунтотворних породах Карпат – 26–42 мг/кг (найнижчий у елювії флішу, а найвищий – у елювій-делювії флішу). Порівняння одержаних нами результатів визначення валового вмісту різних ВМ у ґрунтах з даними роботи [17] показує, що вміст ВМ у ґрунтах за нашими даними є дещо нижчим. Це, вочевидь, пов'язано з різною методологією одержання проб ґрунтів. Так, нами

проведено усереднення для кожного району області на основі 10 проб (всього було відібрано 130 проб) для територій різного ступеня освоєння, тоді як автори [17] відносили результати дослідження по відношенню до типу ґрунту на основі аналізу від 4 до 20 проб зі значною варіацією одержаних результатів. Загалом визначений вміст ВМ у гумусовому ґрунтовому горизонті Закарпатської області є нижчим за величини ГДК як для валового вмісту, так і вмісту рухомих форм [17].

Попередня оцінка даних табл. 1 показує, що існує загальна тенденція щодо збільшення вмісту ВМ у ґрунтах для різних ландшафтних зон: низовинні райони > передгірські райони > гірські райони. Винятками є Mn, який має протилежну закономірність (рис. 2), що пов'язано, вочевидь, із геохімічними особливостями досліджуваних територій, та Hg – який не має вираженої закономірності розподілу у ґрунтах різ-

них ландшафтних зон. Найвищий вміст Hg спостерігають у ґрунтах Свалявського і Хустського районів, що пов'язано з наявністю покладів ртутних руд у цих районах.

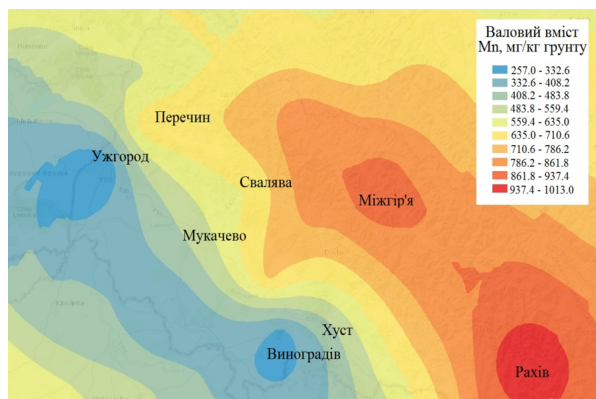


Рис. 2. Карта Закарпатської області по валовому вмісту Mn у ґрунтах

Для порівняння вмісту ВМ у ґрунтах різних ландшафтних зон (зі збільшенням висоти місцевості) нами розраховані коефіцієнти Спірмана, які відповідно становлять. Валовий вміст ВМ: Cu – (-0,84); Zn – (-0,83); Mn – 0,77; Mo – (-0,91); Co – (-0,82); Pb – (-0,83); Hg – немає; вміст кислоторозчинних форм: Cu – немає; Zn – (-0,72); Mn – 0,75; Mo – (-0,89); Co – (-0,86); Pb – (-0,77); Hg – немає. Одержані дані показують виражену кореляцію щодо вмісту ВМ у ґрунтах при переході від гірських до передгірських і низовинних районів (крім Mn та Hg).

Для більшості ВМ встановлено виражену міжелементну кореляцію щодо їхнього вмісту у ґрунтах, яку оцінювали за коефіцієнтом Пірсона. Така інформація є важливою для прогнозування вмісту кількох хімічних елементів у ґрунтах на основі результатів визначення одного з них. Відповідні розрахунки коефіцієнтів Пірсона для валового вмісту ВМ у ґрунтах представлено у табл. 2,

а для унаочнення одержаних результатів – на рис. 3 представлено відповідну кореляційну діаграму.

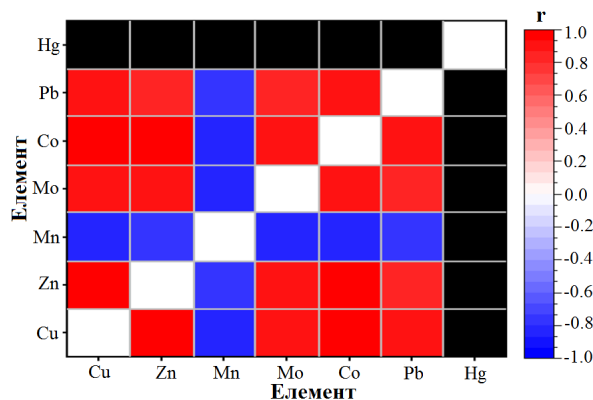


Рис. 3. Кореляційна діаграма міжелементної кореляції валового вмісту ВМ у ґрунтах (коефіцієнти кореляції Пірсона)

Міжелементна кореляція вмісту кислоторозчинних форм ВМ у ґрунтах Закарпатської області є менш вираженою, ніж валового вмісту ВМ, що видно з даних табл. 3 і рис. 4. Вочевидь, це пов'язано, крім геохімічних особливостей територій, з типом ґрунтів та їхньою кислотністю.

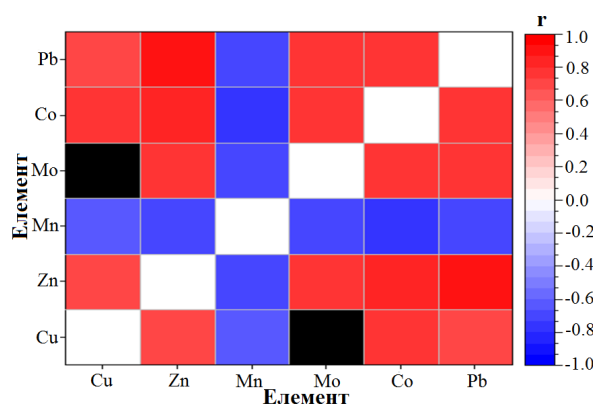


Рис. 4. Кореляційна діаграма міжелементної кореляції вмісту кислоторозчинних форм ВМ у ґрунтах (коефіцієнти кореляції Пірсона)

Таблиця 2

Результати розрахунку кореляції (коефіцієнтів кореляції Пірсона) міжелементного валового вмісту ВМ у ґрунтах Закарпатської області ($r > 0,5$; $\sigma < 0,05$)

X	Cu	Zn	Mn	Mo	Co	Pb	Hg
Cu	X	0,96	-0,84	0,89	0,99	0,87	–
Zn	0,96	X	-0,79	0,91	0,96	0,86	–
Mn	-0,84	-0,79	X	-0,86	-0,84	-0,75	–
Mo	0,89	0,91	-0,86	X	0,87	0,81	–
Co	0,99	0,96	-0,84	0,87	X	0,87	–
Pb	0,87	0,86	-0,75	0,81	0,87	X	–
Hg	–	–	–	–	–	–	X

Таблиця 3

Результати розрахунку кореляції (коефіцієнтів кореляції Пірсона) міжелементного вмісту кислоторозчинних форм ВМ у ґрунтах Закарпатської області ($r > 0,5$; $\sigma < 0,05$)

X	Cu	Zn	Mn	Mo	Co	Pb
Cu	X	0,67	-0,62	–	0,76	0,67
Zn	0,67	X	-0,72	0,79	0,83	0,87
Mn	-0,62	-0,72	X	-0,70	-0,76	-0,68
Mo	–	0,79	-0,70	X	0,78	0,74
Co	0,76	0,83	-0,76	0,78	X	0,80
Pb	0,67	0,87	-0,68	0,74	0,80	X

Для оцінки потенційної небезпеки міграції ВМ у системі ґрунт – рослина або ґрунт – вода важливе значення має відношення вмісту кислоторозчинної форми до валового вмісту ВМ (міграційний коефіцієнт). Із даних табл. 1 видно, що найвищі значення міграційний коефіцієнт (МК) мають Zn та Pb. Так, значення МК для Zn для гірських районів становить 52,1%, для передгірських – 45,7%, для низовинних –

41,0%. Така тенденція свідчить, що більшу міграційну здатність (і біодоступність) Zn має у ґрунтах гірських районів. Вочевидь, це пов'язано з типом ґрунтів гірських районів. Для Pb і Cu також найбільша міграційна здатність характерна для ґрунтів гірських районів. Так, значення МК для Pb для гірських районів становить 34,9%, для передгірських – 28,1%, для низовинних – 28,9%.

Отже, для оцінки потенційної небезпеки ВМ, які наявні у ґрунтах, важливе значення має не тільки їхній валовий вміст, але й вміст кислоторозчинних форм, що визначає міграційну здатність ВМ та їхню біодоступність.

ВИСНОВКИ. На основі скринінгу вмісту деяких важких металів у гумусовому ґрунтовому горизонті Закарпатської області встановлено, що валовий вміст більшості ВМ у ґрунтах різних ландшафтних зон змінюється у ряді: низовинні райони > передгірські райони > гірські райони. Для Mn спостерігається протилежна залежність його вмісту у ґрунтах різних ландшафтних зон, а для Hg – залежності не встановлено. Ці дані підтверджено відповідними значеннями коефіцієнтів кореляції Спірмана. Для більшості ВМ (крім Hg) встановлено виражену міжелементну кореляцію (оцінювали за коефіцієнтами Пірсона) щодо їхнього вмісту у ґрунтах, що дозволяє прогнозувати вміст декількох ВМ на основі результатів визначення одного з них. Обґрунтована доцільність використання значення міграційного показника (відношення вмісту кислоторозчинних форм ВМ до валового вмісту) як критерію небезпеки ВМ у ґрунтах.



Роботу частково виконано у рамках
Держбюджетної теми Міністерства
освіти і науки України, номер реєст-
рації 0117U000379.

SCREENING OF THE CONTENT OF SOME HEAVY METALS AT THE HUMUS SOIL HORIZON OF THE TRANSCARPATHIAN REGION

S. M. Sukharev, L. M. Bugyna, O. V. Pallah,
O. Yu. Sukhareva, V. G. Drobnych,
N. V. Boyko*

*State University 'Uzhhorod National University',
Pidhirna Str. 46, Uzhhorod, Ukraine
e-mail: serhii.sukharev@uzhnu.edu.ua

Based on the screening of some heavy metals (HMs) content in the humus soil horizon of the Transcarpathian region, the regularities of the distribution of HMs in the soils of different landscape zones have been established. It is shown that increasing of the terrain height, the content of HMs in soils decreases (except for Mn and Hg) and for the total HMs content the values of the Spearman correlation coefficient are: Cu – (-0.84); Zn – (-0.83); Mn 0.77; Mo – (-0.91); Co – (-0.82); Pb – (-0.83); Hg – absent; for the content of acid-soluble forms: Cu – absent; Zn – (-0.72); Mn 0.75; Mo – (-0.89); Co – (-0.86); Pb – (-0.77); Hg is absent. This pattern is associated with the tectonic and geological features of the different landscape zones. The calculation of the migration coefficient (the ratio of the content of acid-soluble forms to the gross content) has been shown that in mountainous regions this indicator has the highest

value for Zn, Pb, and Cu. That means the potential danger of migration of these heavy metals and their bioavailability. This is probably connected to the type of soil in the mountainous areas of the region. A pronounced inter-element correlation of the HMs content in soils (except for Hg) has been established and the corresponding values of Pearson's coefficients for the gross content are: Cu:Zn – 0,96; Cu:Mn – (-0,84); Cu:Mo – 0,89; Cu:Co – 0,99; Cu:Pb – 0,87; Zn:Mn – (-0,79); Zn:Mo – 0,91; Zn:Co – 0,96; Zn:Pb – 0,86; Mn:Mo – (-0,86); Mn:Co – (-0,84); Mn:Pb – (-0,75); Mo:Co – 0,87; Mo:Pb – 0,81; Co:Pb – 0,87. This makes it possible to predict the content of several HMs in the soils of the Transcarpathian region based on the results of determining one of them. In general, the content of HMs in the humus soil horizon (total content and content of mobile forms) is lower than the corresponding values of maximum permissible concentrations.

Keywords: soils; geochemical features; gross content; acid-soluble form; migration coefficient.

© С. М. Сухарев, Л. М. Бугина, О. В. Паллаг, О. Ю. Сухарева, В. Г. Дробнич, Н. В. Бойко, 2021

ЛІТЕРАТУРА

1. Wu X., Cobbina S. J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment // Environmental Science and Pollution Research. – 2016. – 23. – P. 8244–8259.

2. Ali H., Khan E., Ilah I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation // *Journal of Chemistry*. – 2019. – ID 6730305 (1–14).
3. Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., Pigna M. Mobility and bio-availability of heavy metals and metalloids in soil environments // *Journal of soil science and plant nutrition*. – 2010. – **10(3)**. – P. 268–292.
4. Acosta J. A., Jansen B., Kalbitz K., Faz A., Martínez-Martínez S. Salinity increases mobility of heavy metals in soils // *Chemosphere*. – 2011. – **85(8)**. – P. 1318–1324.
5. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals // *Interdisciplinary Toxicology*. – 2014. – **7(2)**. – P. 60–72.
6. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review // *Environmental Chemistry Letters*. – 2010. – **8**. – P. 199–216.
7. Rana S.V.S. Perspectives in Endocrine Toxicity of Heavy Metals – A Review // *Biological Trace Element Research*. – 2014. – **160**. – P. 1–14.
8. Jan A.T., Azam M., Siddiqui K., Ali A., Choi I., Haq Q.M.R. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2015. – **16**. – P. 29592–29630.
9. Ghazala M., Setsuko K. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Proteins and Proteomics*. – 2016. – **1864(8)**. – P. 932–944.
10. Alia N., Sardar K., Said M., Salma K., Sadia A., Sadaf S., Toqeer A., Miklas S. Toxicity and Bioaccumulation of Heavy Metals in Spinach (*Spinacia oleracea*) Grown in a Controlled Environment // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2015. – **12**. – P. 7400–7416.
11. De Matos A. T., Fontes M. P. F., Da Costa L. M., Martinez M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils // *Environmental Pollution*. – 2001. – **111(3)**. – P. 429–435.
12. Dang Z., Liu C., Haigh M.J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils // *Environmental Pollution*. – 2002. – **118(3)**. – P. 419–426.
13. Evangelou M.W.H., Ebel M., Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents // *Chemosphere*. – 2007. – **68(6)**. – P. 989–1003.
14. Sukharev S., Bugyna L., Pallah (Sarvash) O., Sukhareva (Riabukhina) T., Drobnych V., Yerem K. Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine // *Heliyon*. – 2020. – **6(3)**. – P. e03535.
15. Tokaliog˘lu Ş., Kartal Ş., Güneş, A.A. Determination of Heavy Metals in Soil Extracts and Plant Tissues at Around of a Zinc Smelter // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2001. – **80(3)**. – P. 201–217.
16. Safarova V.I., Shaidullina G.F., Mikhe-

eva T.N., Kudasheva F.K., Nizamutdinova N.R. Methods of sample preparation of soil, bottom sediments, and solid wastes for atomic absorption determination of heavy metals // *Inorganic Materials*. – 2011. – **47(14)**. – P. 1512–1517.

17. Фоновий вміст мікроелементів у ґрунтах України / за ред. А. І. Фатєєва і Я. В. Пащенко. – Харків: Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського», 2003. – 72 с.

REFERENCES

1. Wu X., Cobbina S.J., Mao G., Xu H., Zhang Z., Yang L. A review of toxicity and mechanisms of individual and mixtures of heavy metals in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016. **23**: 8244.
2. Ali H., Khan E., Ilah I. Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal of Chemistry*. 2019. ID 6730305.
3. Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., Pigna M. Mobility and bioavailability of heavy metals and metalloids in soil environments. *Journal of soil science and plant nutrition*. 2010. **10(3)**: 268.
4. Acosta J.A., Jansen B., Kalbitz K., Faz A., Martínez-Martínez S. Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere*. 2011. **85(8)**: 1318.
5. Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B., Beeregowda K.N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*. 2014. **7(2)**: 60.
6. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2010. **8**: 199.
7. Rana S.V.S. Perspectives in Endocrine Toxicity of Heavy Metals – A Review. *Biological Trace Element Research*. 2014. **160**: 1.
8. Jan A.T., Azam M., Siddiqui K., Ali A., Choi I., Haq Q.M.R. Heavy Metals and Human Health: Mechanistic Insight into Toxicity and Counter Defense System of Antioxidants. *International Journal of Molecular Sciences*. 2015. **16**: 29592.
9. Ghazala M., Setsuko K. Toxicity of heavy metals and metal-containing nanoparticles on plants. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*. 2016. **1864(8)**: 932.
10. Alia N., Sardar K., Said M., Salma K., Sadia A., Sadaf S., Toqeer A., Miklas S. Toxicity and Bioaccumulation of Heavy Metals in Spinach (*Spinacia oleracea*) Grown in a Controlled Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2015. **12**: 7400.
11. De Matos A.T., Fontes M.P.F., Da Costa L.M., Martinez M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. *Environmental Pollution*. 2001. **111(3)**: 429.
12. Dang Z., Liu C., Haigh M.J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils. *Environmental Pollution*. 2002. **118(3)**: 419.
13. Evangelou M.W.H., Ebel M., Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism,

- toxicity, and fate of chelating agents. *Chemosphere*. 2007. **68(6)**: 989.
14. Sukharev S., Bugyna L., Pallah (Sarvash) O., Sukhareva (Riabukhina) T., Drobnich V., Yerem K. Screening of the microelements composition of drinking well water of Transcarpathian region, Ukraine. *Heliyon*. 2020. **6(3)**: e03535.
15. Tokaliogʻlu Ş., Kartal Ş., Güneş, A.A. Determination of Heavy Metals in Soil Extracts and Plant Tissues at Around of a Zinc Smelter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2001. **80(3)**: 201.
16. Safarova V.I., Shaidullina G.F., Mikheeva T.N., Kudasheva F.K., Nizamutdinova N.R. Methods of sample preparation of soil, bottom sediments, and solid wastes for atomic absorption determination of heavy metals. *Inorganic Materials*. 2011. **47(14)**: 1512.
17. Fonovyi vmist mikroelementiv u gruntakh Ukrainy. Eds. Fatieieva A.I., Pashchenko Ya.V. (Kharkiv: Natsionalnyi naukovyi tsentr «Instytut hruntoznavstva ta ahrokhimii im. O.N. Sokolovskoho», 2003). 72. [In Ukraine].

Стаття надійшла 09.03.21