ISSN 2078-5615. Вісник Львівського університету. Серія хімічна. 2026. Випуск 67. С. 242–250
Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2026. Issue 67. P. 242–250

УДК 544.421+54.021

ВПЛИВ СПІВВІДНОШЕННЯ РЕАГЕНТІВ ПІД ЧАС СИНТЕЗУ ВАНАДАТУ ЗАЛІЗА (III) НА КОНЦЕНТРАЦІЮ СПОЛУК ВАНАДІЮ В РОЗЧИНІ

М. Коров'яков, Я. Ковалишин*

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
**e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Виконано синтез ванадатів заліза з водних розчинів за різних співвідношень між реагуючими компонентами за температури 40 °С. Досліджено перебіг реакції за різного співвідношення між реагентами. В початковий момент відбувається швидке утворення осаду і різке зменшення концентрації сполук ванадію (V) в розчині. Проаналізовано зміну концентрації ванадію та pH розчину залежно від часу реакції. З'ясовано, що додавання лугу до реакційної суміші збільшує кількість прореагованого ванадату натрію та сприяє збільшенню виходу ванадату заліза. За надлишку ванадату натрію в реакційній суміші відбувається утворення ди- та триванадатів заліза.

Ключові слова: ванадат заліза, гетерогенна реакція, константа швидкості.

DOI: https://doi.org/10.30970/vch.6701.242

1. Вступ

Ванадати заліза, як клас сполук, що поєднують властивості перехідних металів заліза та ванадію, привертають значну увагу вчених завдяки своїм унікальним фізичним, хімічним та електрохімічним характеристикам. [1] Залізо як перехідний метал вбудовується в структуру, утворюючи кристалічні фази з високою стабільністю, що робить $FeVO_4$ перспективним для використання в літій-іонних акумуляторах [2–3].

Сучасні роботи виокремлюють переваги $FeVO_4$ над іншими ванадатами металів (наприклад, $BiVO_4$ чи $InVO_4$) завдяки синергії між Fe^{3+} та V^{5+}, яка стабілізує відкриту кристалічну ґратку та сприяє швидкому транспорту заряду. Наноструктурований $FeVO_4$ демонструє питому ємність 372 мА·год/г за розряду струмом 0.1 С – значення, близьке до теоретичного максимуму, що пояснюють ефективним використанням ванадатних редокс-центрів (V^{5+}/V^{4+} та V^{4+}/V^{3+}) [4, 5].

За даними Web of Science, кількість публікацій за основним запитом iron vanadate зросла з ~6 на рік у 2010-му до 40+ у 2024-му, що відображає активізацію досліджень у цій галузі. Особливу увагу приділяють ванадатній складовій, яка впливає на еволюцію структури та фазовий перехід, зокрема через зміну концентрації у прекурсорах, що дає змогу контролювати морфологію та фазовий склад [6]. Однією з домінуючих тенденцій є використання гідротермального синтезу [7, 8], який дає можливість отримувати наночастинки $FeVO_4$ з контрольованою морфологією – від наностержнів і нанопластин до пористих структур чи композитів з графеном – за відносно низьких температур (100–200 °С) і тиску [9, 10]. Такий підхід забезпечує

© Коров'яков М., Ковалишин Я., 2026

високу чистоту ванадатної фази та оптимізує функціональні властивості матеріалу. Водночас збереження тетраедричної координації ванадію є критичним: відхилення від VO_4-геометрії призводить до утворення неактивних V_2O_5-подібних фаз [11]. Таким чином, ванадат заліза посідає вагоме місце в сучасних дослідженнях завдяки універсальності ванадатного аніона, який є як структурним каркасом, редокс-активним центром, так і стабілізатором інтеркаляційних процесів [12, 13]. Подальший розвиток синтетичних стратегій, орієнтованих на контроль ванадатної фази, відкриває шлях до створення високопродуктивних матеріалів нового покоління.

2. Матеріали та методика експерименту

Для приготування розчинів застосовували нітрат заліза (III) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), ванадат натрію $NaVO_3 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.), гідроксид натрію NaOH (х.ч.) та дистильовану воду. Вихідні розчини мали такі концентрації: $Fe(NO_3)_3$ – 0,1 М; $NaVO_3$ – 0,4 М; NaOH – 0,2 М.

Було приготовлено сім робочих розчинів; об'єми вихідних компонентів наведено в табл. 1. До розчину ванадату натрію при 40 °С додавали відповідні порції лугу та дистильованої води (табл. 1). Після цього 50 мл отриманого розчину змішували з 50 мл розчину нітрату заліза (III).

Досліджували залежність концентрації ванадію в розчині від часу реакції. Для цього з регулярними інтервалами відбирали аліквоти реакційної суміші, відокремлювали осад фільтруванням і визначали вміст ванадію у фільтраті. Ефективним методом визначення ванадію, який утворює багато забарвлених стабільних комплексів, є спектрофотометричний [14]. Аліквоти по 5,0 мл фільтрату переносили у пробірку, додавали 5,0 мл концентрованої нітратної кислоти (55 % аналітичного ступеня чистоти) для забезпечення повного окиснення ванадію до ступеня окиснення +5 та створення сильнокислого середовища (кінцеве значення pH < 1). Суміш витримували 5 хв за кімнатної температури для повного розвитку інтенсивного жовтого забарвлення, характерного для ванадат-нітратної системи [15]. Розчин ретельно перемішували та переносили у кювету з товщиною світлопоглинаючого шару 2 см. Оптичну густину вимірювали за довжини хвилі 400 нм (λ_{max} 410 для жовтого ванадатного комплексу в нітратнокислому середовищі), використовуючи фотоколориметр КФК-2МП. Калібрувальний графік будували в діапазоні концентрацій $NaVO_3$ від $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ до $80 \cdot 10^{-3}$ М, кількість паралельних помірів – 5 (рис. 1). Отримано лінійну залежність з коефіцієнтом кореляції (R^2) 0,998. В сильнокислому середовищі за відповідної довжини хвилі світла нітрат феруму поглинає дуже слабо, поглинання 0,05 М розчину $Fe(NO_3)_3$ не перевищує похибки вимірювання.

Для визначення кислотності розчинів після завершення реакції спочатку відділяли осад фільтруванням, вимірювали pH фільтрату за допомогою іономіра АІ-125.

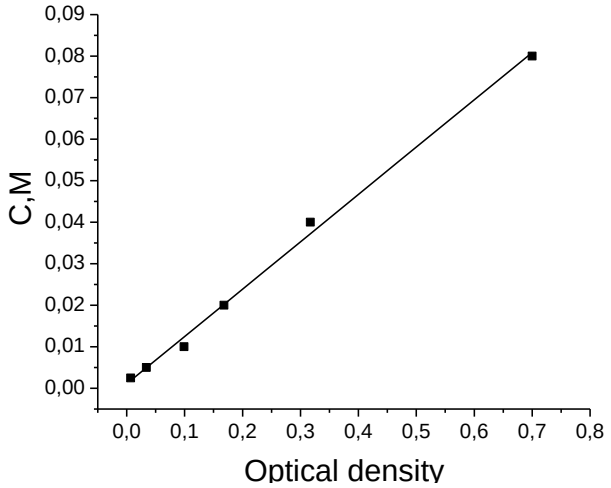


Рис. 1. Зв'язок концентрації V^{5+} та оптичної густини при $\lambda = 400$ нм
Fig. 1. The relationship between concentration and optical density, V^{5+} concentration at $\lambda = 400$ nm

Таблиця 1

Приготування вихідних розчинів та кінцеве pH розчинів

Table 1

Preparation of stock solutions and final pH of solutions

Номер зразка	1	2	3	4	5	6	7
V ($Fe(NO_3)_3$), мл	50	50	50	50	50	50	50
V ($NaVO_3$), мл	12,5	12,5	6,25	12,5	25	37,5	50
V (NaOH), мл	25	12,5					
V (H_2O), мл	12,5	25	43,75	37,5	25	12,5	
Мольне відношення Fe:V	1:1	1:1	2:1	1:1	1:2	1:3	1:4
Кількість прореагованого $NaVO_3$ з розрахунку на 1 моль внесеного $Fe(NO_3)_3$, моль	0,80	0,74	0,14	0,62	1,80	1,70	2,00
Маса утвореного осаду, г	0,741	0,880	0,324	0,606	0,715	1,770	1,589
pH розчину на початку реакції	2,99	2,93	2,83	2,79	2,9	2,85	3
pH розчину після завершення реакції	2,9	2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,9

3. Результати досліджень та їх обговорення

В усіх випадках після змішування вихідних розчинів спостерігалось утворення дрібнодисперсних частинок твердої фази. Під час проходження процесу розчини періодично (раз на добу) перемішували. З часом колір осаду змінювався з початкового жовтого для всіх зразків на різноманітні відтінки коричневого, які притаманні ванадатам заліза. Зміна забарвлення свідчить про зміни фазового й агрегатного стану утворених у початковий момент осадів.

Залежність концентрацій ванадію в розчині від часу синтезу зображено на рис. 2. У початковий момент реакції його концентрація в розчині стрибкоподібно зменшується, далі у багатьох випадках ще протягом 30 хв спостерігається незначне зменшення концентрації. Згодом концентрація суттєво не змінюється, за винятком зразка 5. Найнижча концентрація сполук ванадію в розчині спостерігається для зразків 1 та 2 протягом усього часу синтезу, а також для зразка 5 після 3 год синтезу. У випадку вихідних розчинів 3 та 4 спостерігаються вищі значення концентрацій. За великих надлишків ванадату натрію (зразки 6 та 7) спостерігаються високі концентрації ванадію в розчині.

За зміни концентрації ванадію в розчині розрахували кількість прореагованого $NaVO_3$ з розрахунку на 1 моль внесеного $Fe(NO_3)_3$ (табл. 1). У випадку зразків 5–7 кількість прореагованого приблизно вдвічі перевищує кількість внесеного $Fe(NO_3)_3$.

Пояснити такі результати можна утворенням ди- та триванадатів заліза завдяки тому, що у розчинах ванадату натрію утворюватимуться також йони $H_2VO_4^-$ та HVO_4^{2-}. Для інших зразків кількість прореагованого ванадату є меншою за кількість нітрату заліза. За малої концентрації $NaVO_3$ та, відповідно, малого його мольного надлишку кількості відповідних йонів недостатньо для утворення значної кількості ди- та триванадатів. Тому у цих випадках склад осаду буде близьким до ванадату заліза.

Варто зазначити, що для зразка 5 кінцева концентрація ванадію в розчині є нижчою порівняно зі зразками 3 та 4, незважаючи на те, що вихідний розчин містив значно більше $NaVO_3$. Це свідчить про меншу розчинність ди- та триванадатів порівняно з ванадатом заліза. Однак менший надлишок ванадату натрію, порівняно зі зразками 6 та 7, спричинив довший час реакції. Про це свідчить поступове зниження концентрації ванадію протягом дослідженого часу процесу.

Додавання лугу до реакційної суміші у випадку зразків 1 та 2 збільшило кількість прореагованого ванадату натрію, порівняно зі зразком 4, для приготування якого було використано те саме мольне відношення Fe:V. Збільшення концентрації лугу приводить до зменшення концентрації йонів $H_2VO_4^-$ (HVO_4^{2-}), що сприяє збільшенню виходу ванадату заліза.

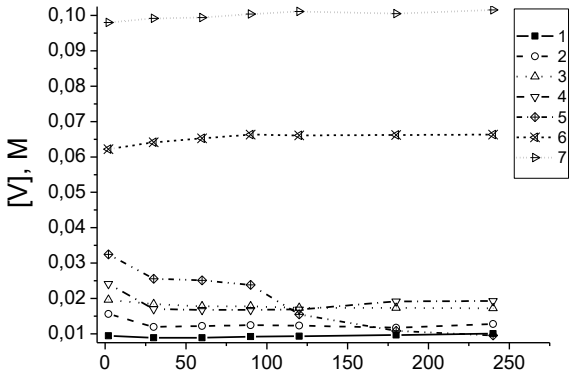


Рис. 2. Залежність концентрації йонів V^{5+} від часу реакції
(номер лінії відповідає номеру реакційної суміші)
Fig. 2. Dependence of the concentration of V^{5+} ions on the reaction time (line number corresponds to reaction mixture number)

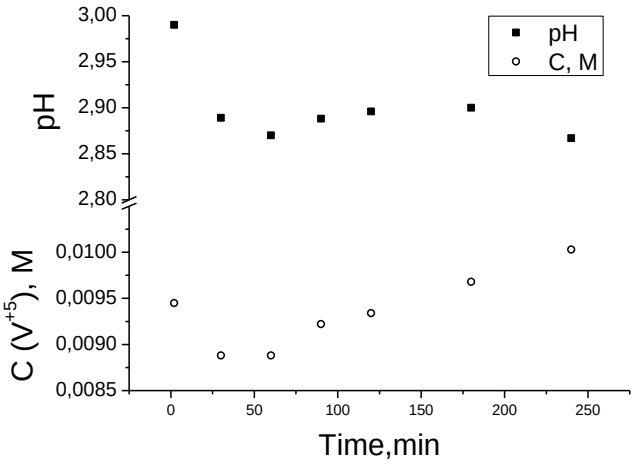


Рис. 3. Залежність pH та концентрації V^{+5} від часу (Зразок 1)
Fig. 3. Graph of changes in pH and concentration V^{5+} over time (Sample 1)

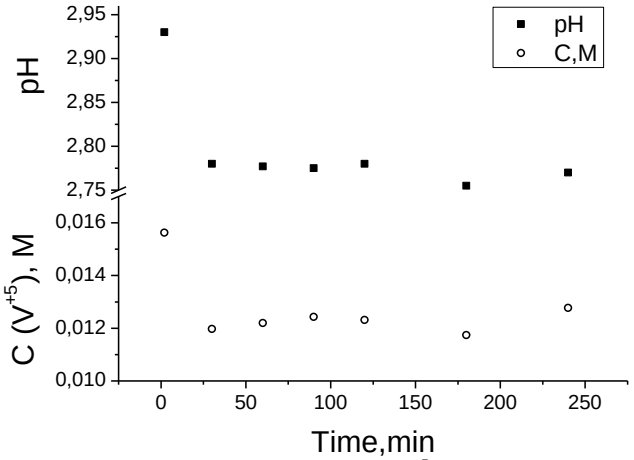


Рис. 4. Залежність pH та концентрації V^{+5} від часу (Зразок 2)
Fig. 4. Graph of changes in pH and concentration V^{5+} over time (Sample 2)

Цікавим є той факт, що pH розчинів після завершення реакції практично не відрізняються (табл. 1). Додавання лугу або надлишку ванадату призвело до дуже незначного збільшення водневого показника. Це свідчить про те, що якісний склад розчину після завершення синтезу є однотипним. Хоча в процесі синтезу значення pH змінювалось синхронно зі зміною концентрації ванадію (приклади для двох зразків зображено на рис. 3, 4).

На рис. 2 зображено залежності концентрації йонів V^{5+} від часу реакції. В початковий момент часу концентрація різко зменшувалась, тому для кращого представлення результатів концентрації в початковий момент часу (t = 0) на рисунку не зображали. Відстеження залежності концентрації V^{+5} в реакційній суміші від часу синтезу виявило, що, за винятком реакційної суміші 5, зміни концентрації для часів,

більших за 0,5 год, є незначними. Причому, залежно від складу вихідної суміші, спостерігається як зменшення, так і збільшення концентрації ванадію. Це можна пояснити зміною складу осаду під час синтезу та різною розчинністю моно-, ди- та триванадату заліза.

Було проаналізовано залежності концентрації V^{+5} від часу у координатах C–τ, lnC–τ, 1/C–τ та $1/C^2$–τ. На підставі аналізу було розраховано константи швидкостей k для різних порядків реакції (моль·л$^{-1}$·хв$^{-1}$, хв$^{-1}$, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$, моль$^{-2}$·л^2·хв$^{-1}$, відповідно, для нульового, першого, другого та третього) і коефіцієнти кореляції (R) під час побудови відповідних лінійних залежностей. Результати розрахунків наведено в табл. 2. Чітких лінійних залежностей не було отримано, про що свідчать низькі значення коефіцієнтів кореляції в більшості випадків. Дещо кращі результати простежуються для зразків 1 та 5, однак з певністю визначити порядок реакції і в цих випадках неможливо. Такий факт можна пояснити складністю процесу – у взаємодію можуть вступати ванадат-іони у різних формах, а також реакція супроводжуватиметься агрегацією та збільшенням розміру частинок ванадату заліза. Відповідно, зменшуватиметься площа поверхні поділу фаз, що вестиме до зменшення швидкості процесу. Такий висновок узгоджується з візуальними спостереженнями, коли на пізніх етапах процесу спостерігалась вища швидкість осідання осаду. Крім того, додатковий вплив чинитиме зміна складу осаду під час процесу.

Таблиця 2

Результати розрахунків ефективних констант швидкостей взаємодії

Table 2

Results of calculations of effective interaction rate constants

Порядок реакції	0	0	1	1	2	2	3	3
	k, моль·л$^{-1}$·хв$^{-1}$	R	k, хв$^{-1}$	R	k, л·моль$^{-1}$·хв$^{-1}$	R	k, л^2·моль$^{-2}$·хв$^{-1}$	R
	Розчин 1							
	$5{,}75\cdot10^{-6}$	0,993	$6{,}10\cdot10^{-4}$	0,990	$6{,}48\cdot10^{-2}$	0,989	13,8	0,987
	Розчин 2							
	$3{,}45\cdot10^{-6}$	0,944	$2{,}78\cdot10^{-4}$	0,941	$2{,}24\cdot10^{-2}$	0,939	3,61	0,936
	Розчин 3							
	$-4{,}82\cdot10^{-6}$	0,873	$-4{,}50\cdot10^{-6}$	0,822	$2{,}47\cdot10^{-2}$	0,830	2,72	0,839
	Розчин 4							
	$1{,}39\cdot10^{-5}$	0,885	$7{,}71\cdot10^{-4}$	0,884	$4{,}28\cdot10^{-2}$	0,882	4,76	0,881
	Розчин 5							
	$-8{,}92\cdot10^{-5}$	0,948	$-5{,}44\cdot10^{-3}$	0,973	$3{,}35\cdot10^{-1}$	0,970	45,2	0,958
	Розчин 6							
	$1{,}64\cdot10^{-4}$	0,799	$2{,}56\cdot10^{-4}$	0,797	$-3{,}97\cdot10^{-3}$	0,794	$-3{,}97\cdot10^{-3}$	0,794
	Розчин 7							
	$1{,}308\cdot10^{-5}$	0,893	$1{,}31\cdot10^{-4}$	0,892	$1{,}31\cdot10^{-3}$	0,890	$2{,}63\cdot10^{-2}$	0,890

4. Висновки

Досліджено синтез ванадатів заліза з водних розчинів за різних співвідношень між реагуючими компонентами за температури 40 °С. З'ясовано, що у початковий момент реакції концентрація V^{+5} в розчині стрибкоподібно зменшується, надалі ще протягом 30 хв спостерігається незначне зменшення концентрації. В подальшому концентрація суттєво не змінюється, за винятком зразка 5. Додавання лугу до реакційної суміші збільшує кількість прореагованого ванадату натрію та сприяє збільшенню виходу ванадату заліза. Ґрунтуючись на кількості прореагованого ванадату натрію (табл. 1), можна зробити висновок, що за надлишку ванадату натрію в реакційній суміші відбувається утворення ди- та триванадатів заліза.

Розраховано константи швидкостей для різних порядків реакції та коефіцієнти кореляції під час побудови відповідних лінійних залежностей. Чітких лінійних залежностей не було отримано, про що свідчать низькі значення коефіцієнтів кореляції в більшості випадків. Такий факт можна пояснити складністю процесу – у взаємодію можуть вступати ванадат-іони у різних формах, а також реакція супроводжуватиметься агрегацією та збільшенням розміру частинок ванадату заліза, зміною їхнього складу.

5. Подяка

Подані у цій роботі результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (держбюджетна тема "Синтез, структура та фізико-хімія електропровідних матеріалів та композитів", Державний реєстраційний номер: 0126U002042).

---

1. *Kesavan G., Pichumani M., Chen S.-M.* Hydrothermal synthesis of iron vanadate nanoparticles for voltammetric detection of antipsychotic drug thioridazine // J. Electroanal. Chem. 2021. Vol. 902. P. 115802. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160880
2. *Basavaraju Sh. K., Basavaraj C. G.* et al. Engineering graphene oxide-incorporated iron vanadate nanocomposites as electrode material for high-performance redox flow battery and supercapacitor performances // ACS Appl. Electron. Mater. 2024. Vol. 6. P. 8912–8928. DOI: https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c01614
3. *Javid-Naderi M. J., Valizadeh N., Banimohamad-Shotorbani* et al. Exploring the biomedical potential of iron vanadate nanoparticles: A comprehensive review // Inorg. Chem. Commun. 2023. Vol. 157. P. 111423. DOI: https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111423
4. *Ma X.-F., Li H.-Y., Liu Y.-H.* et al. A critical review of vanadium-based electrode materials for rechargeable magnesium batteries // J. Mater. Sci. Technol. 2023. Vol. 152. P. 1–15. DOI: 10.1016/j.jmst.2022.12.052
5. *Alomayri T.* Enhanced interfacial charge transfer in $BiVO_4$/rGO/$FeVO_4$ heterojunction composite for improved photocatalysis water purification // Ceram. Int. 2025. Vol. 51, Iss. 8. P. 10193–10199. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.12.450

6. *Yin X., Wu D., Lu Z., Xie J., Hu J., Tang M., Cao Y.* Innovative synthesis and comprehensive electrochemical evaluation of $FeVO_4$ for enhanced sodium-ion battery performance // Appl. Energy. 2024. Vol. 373. P. 123872. DOI: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123872
7. *Zhang X., Wang Y., Li L.* et al. Composition-dependent structure evolution of $FeVO_4$ nano-oxide and its visible-light photocatalytic activity for degradation of methylene blue // Colloids Surf., A. 2022. Vol. 633. P. 127865. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.127856
8. *George A., Rahul S., Thomas A., Madona J.* et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of $FeVO_4$ nanoparticles for supercapacitor applications // Can. J. Chem. 2024. Vol. 102. P. 1–12. DOI: https://doi.org/10.1139/cjc-2024-0080
9. *Abdel Khalek M. A., Al-Thagafi H. A., Al-Ani A. A.* et al. Wet chemical synthesis and characterization of FeVO4 nanoparticles for super capacitor as energy storage device // J. King Saud Univ. Sci. 2023. Vol. 35, Iss. 8. P. 102857. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102857
10. *Poizot Ph., Laruelle S., Touboul M., Tarascon J.-M.* Wet-chemical synthesis of various iron(III) vanadates(V) by co-precipitation route // C. R. Chim. 2003. Vol. 6. P. 125–134. DOI: 10.1016/S1631-0748(03)00015-8
11. *Huang L., Shi L., Zhao X., Xu J.* et al. Hydrothermal growth and characterization of length tunable porous iron vanadate one-dimensional nanostructures // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 5128–5133. DOI: https://doi.org/10.1039/C3CE42608D
12. *Anwar N., Sajid M. M., Iqbal M. A.* et al. Synthesis and characterization of ferric vanadate nanorods for efficient electrochemical detection of ascorbic acid // ACS Omega. 2023. Vol. 8, Iss. 17. P. 15450–15457. DOI: https://doi.org/10.1021/acsomega.3c00715
13. *Kesavan G., Pichumani M., Chen S.-M.* Influence of crystalline, structural, and electrochemical properties of iron vanadate nanostructures on flutamide detection // ACS Appl. Nano Mater. 2021. Vol. 4, Iss. 6. P. 5883–5894. DOI: https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00802
14. *Xu H., Fan J., Pang D., Yushin G.* et al. Synergy of ferric vanadate and MXene for high performance Li- and Na-ion batteries // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 437. P. 135312. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135012
15. *He W.-Y., Wang K.-P., Yang J.-Y.* Spectrophotometric methods for determination of vanadium: a review // Toxicol. Environ. Chem. 2018. Vol. 100, Iss. 1. P. 20–37. DOI: https://doi.org/10.1080/02772248.2018.1428325
16. *Sharma J., Tondon S., Agarwal N.* Spectrophotometric determination of vanadium(V) with Schiff base derived from pyridine-2-carboxaldehyde and 2-aminopyridine by preliminary adsorption on polyurethane foam // Int. J. Sci. Res. Publ. 2020. Vol. 10, Iss. 10. P. 10668. DOI: http://dx.doi.org/10.29322/IJSRP.10.10.2020.p10668

INFLUENCE OF HYDROTHERMAL IRON (III) VANADATE SYNTHESIS CONDITIONS ON THE CONCENTRATION OF VANADIUM COMPOUNDS IN SOLUTION

M. Koroviakov, Ya. Kovalyshyn*

Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
**e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

The synthesis of iron vanadates from aqueous solutions was carried out at different ratios between the reacting components at a temperature of 40 °C. The course of the reaction was studied at different ratios between the reagents. At the initial moment, a rapid formation of a precipitate occurs and a sharp decrease in the concentration of vanadium (V) compounds in the solution. In some cases, a slight decrease in the concentration is observed for another 30 min. Further, the concentration does not change significantly, with the exception of the sample with a two-fold molar excess of sodium vanadate in the initial solution. The lowest concentration of vanadium compounds in the solution is observed for samples synthesized with the addition of alkali to the reaction mixture, throughout the synthesis time, as well as for the sample with a two-fold molar excess of sodium vanadate after 3 h of synthesis. This indicates a high yield of iron vanadates. With large excesses of sodium vanadate in the initial solution, the formation of iron di- and trivanadates is observed.

Tracking the dependence of the concentration of V^{+5} in the reaction mixture on the synthesis time revealed that, with the exception of the reaction mixture with a twofold molar excess of sodium vanadate in the initial solution, changes in concentration for times greater than 0.5 h are insignificant. At the same time, depending on the composition of the initial mixture, both a decrease and an increase in the concentration of vanadium are observed. This can be explained by a change in the composition of the precipitate during synthesis and different solubility of mono-, di- and trivanadates of iron.

The pH of the solutions after the reaction is completed practically does not differ in all cases. The addition of alkali or excess vanadate led to a very slight increase in the hydrogen value. This indicates that the qualitative composition of the solution after the synthesis is the same. Although it should be noted that during the synthesis process the pH value changed synchronously with the change in the concentration of vanadium in the solution.

The dependences of the concentration of V^{+5} on time in the coordinates $C-\tau$, $\ln C-\tau$, $1/C-\tau$ and $1/C^2-\tau$ were analyzed. Clear linear dependences were not obtained, as evidenced by the low values of the correlation coefficients in most cases. This fact can be explained by the complexity of the process − vanadate ions in different forms can interact, and the reaction will also be accompanied by aggregation and an increase in the size of iron vanadate particles. Accordingly, the area of the phase separation surface will decrease, which will lead to a decrease in the process speed. In addition, an additional significant effect will be exerted by a change in the composition of the precipitate during the process.

Keywords: iron vanadate, heterogeneous reaction, rate constant.

Стаття надійшла до редколегії 19.11.2025
Після доопрацювання 20.01.2026
Прийнята до друку 12.02.2026
Оприлюднена онлайн 29.05.2026