

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу

Косовой Дарьи Александровны

«Термодинамические свойства индивидуальных веществ и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих солей аммония»,

представленную на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук по специальности

02.00.04 – физическая химия

Одной из наиболее динамично развивающихся отраслей отечественной агрохимической промышленности является производство азотных удобрений, причем не только традиционных, таких как нитрат аммония и мочевины, но и разработка новых комплексных композиций, содержащих как макро- (N, P, K), так и мезо-элементы (Mg, Ca, S), которые необходимы для нормального роста сельскохозяйственных растений. Основой большинства азотно-серных удобрений является сульфат аммония. Его используют как в индивидуальном виде, так и в составе смешанных солей с нитратом аммония, а также в качестве добавки к жидким карбамидно-аммиачным смесям. Однако расширение функциональных свойств новых композиций далеко не всегда приводит к улучшению их физико-химических характеристик. Так, например, при добавлении сульфата аммония к жидким комплексным удобрениям резко снижается их устойчивость вследствие низкой растворимости соли и при охлаждении смесей начинает образовываться осадок.

Теоретической основой разработки новых солевых композиций для применения в сельском хозяйстве являются диаграммы состояний индивидуальных веществ и более сложных систем на их основе, с помощью которых можно прогнозировать оптимальные условия получения и хранения гранулированных удобрений, а также условия устойчивости жидких смесей. Поэтому весьма **актуальным** является поиск производных сульфата аммония – потенциальных компонентов гранулированных и жидких удобрений, которые расширяют границы их термической и концентрационной устойчивости, чему главным образом посвящена диссертационная работа Д.А. Косовой.

Важным достоинством диссертации Д.А. Косовой является четкая формулировка главной цели работы, достижению которой подчинены ее основные разделы. Это «экспериментальное определение термодинамических свойств, выяснение условий устойчивости фаз и построение термодинамических моделей индивидуальных веществ, бинарных и тройных растворов в системах на основе серосодержащих солей аммония».

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие основные задачи:

- 1) получить однофазные кристаллические образцы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ степени чистоты, достаточной для проведения термодинамических исследований;
- 2) измерить температурную зависимость теплоемкости индивидуальных соединений методом адиабатической калориметрии;
- 3) экспериментально определить тепловые эффекты растворения солей методом калориметрии растворения;
- 4) на основе полученных экспериментальных данных рассчитать термодинамические функции изученных соединений – изобарную теплоемкость, энтропию, приращение энтальпии, энтальпии и энергии Гиббса образования;
- 5) определить и уточнить параметры фазовых переходов (температуры и энтальпии) индивидуальных веществ методами дифференциальной сканирующей (ДСК) и адиабатической калориметрии;
- 6) экспериментально исследовать равновесия конденсированных фаз в бинарных подсистемах систем $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, а также $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;
- 7) определить давление насыщенных паров над водными растворами системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- 8) измерить плотность водно-солевых растворов в широком диапазоне концентраций систем $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$;
- 9) на основании экспериментально полученных и литературных данных построить термодинамическую модель системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$.

Поставленные задачи были решены с использованием как экспериментальных методов, так и методов термодинамического моделирования. Основными экспериментальными методами построения диаграмм состояний являются термический, фазовый и химический анализ. Тесное сочетание экспериментальных исследований с термодинамическим моделированием позволяет значительно сократить временные и материальные затраты при решении поставленных задач и является еще одним **очевидным достоинством** диссертационной работы.

Научная новизна и значимость работы заключается в том, что полученные (во многих случаях впервые) наборы взаимосогласованных термодинамических функций и фазовые диаграммы относятся к фундаментальным физико-химическим данным, которые могут быть использованы при расчетно-теоретических и экспериментальных исследованиях очень многих процессов с участием изученных веществ. С точки зрения **практического использования** эти сведения необходимы для оптимизации условий получения, хранения и транспортировки новых видов серосодержащих азотных удобрений. Дополнительным подтверждением **актуальности и практической значимости** работы является тот факт, что она выполнена в рамках договоров о НИР лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова с ОАО «ОХК «Уралхим» и проекта РФФИ 16-33-00938-мол.

Диссертация Д.А. Косовой, изложенная на 152 страницах машинописного текста, содержит 72 рисунка и 52 таблицы. Список цитируемой литературы состоит из 164 наименований. Работа включает в себя следующие главы: «Введение», «Обзор Литературы», «Экспериментальная часть», «Расчетная часть», «Обсуждение результатов работы», «Основные результаты», «Выводы», «Список литературы» и «Приложение». Работа написана хорошим литературным языком, аккуратно оформлена и практически не содержит опечаток и грамматических ошибок. Работа хорошо апробирована: ее результаты опубликованы в 4 статьях в ведущих зарубежных научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и SCOPUS; из них 3 статьи – в журналах из списка Топ-25 % по критерию импакт-фактора (Thomson Reuters). Они неоднократно докладывались (14 тезисов докладов) на всероссийских и международных научных конференци-

ях и хорошо известны специалистам, работающим в области химической термодинамики.

В главе 1 «Введение» (страницы 8 – 11) обоснована актуальность изучения термодинамических свойств серосодержащих солей аммония, а также систем, содержащих эти соли, мочевины и воду; сформулированы цели и задачи диссертационной работы; отмечена научная новизна полученных результатов, личный вклад диссертанта, перечислены положения, выносимые на защиту.

Глава 2 «Обзор литературы» (стр. 12 – 30) состоит из четырех разделов: 1. физико-химические свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2. физико-химические свойства двойных солей на основе сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (бузингалит) и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ (ефремовит);

3. физико-химические свойства органических производных на основе сульфата аммония Y ($\text{Y} = \text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2, \text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$) и систем $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{Y}$; 4. термодинамические модели индивидуальных соединений и фаз переменного состава.

В конце каждого раздела, по результатам критического анализа литературных данных сформулированы выводы, что свидетельствует о глубокой проработке литературы и свободном владении диссертантом рассмотренным материалом. На основе этих выводов проведено обоснование постановки задач настоящей работы, что является еще одним несомненным достоинством диссертационной работы.

Глава 3 «Экспериментальная часть» (стр. 31 – 50) состоит из двух разделов. Первый раздел посвящен описанию методик синтеза, очистки и идентификации исследованных в работе веществ. Материалы, приведенные в этом разделе, свидетельствуют о высокой **тщательности** в выборе степени чистоты исходных реактивов, способов их очистки от примесей, о высоком уровне аналитического контроля чистоты реагентов, использованных для приготовления исследуемых растворов. Во втором разделе представлена общая характеристика методов анализа и методики измерений термодинамических свойств. Это: рентгенофазовый анализ (РФА), элементный анализ, методы ДСК и ТГА, измерение теплоемкости методом адиабатической калориметрии, измерение энтальпии растворения методом калориметрии с использованием герметичного качающегося калориметра с изотермической рубашкой, парожидкостные равновесия изучены

статическим методом давления насыщенного пара, определение плотности растворов с помощью вибрационного пикнометра. Простое перечисление использованных методов не позволяет проникнуть в суть большого труда, вложенного в обоснование «экспериментальных тонкостей» использованных методик проведения исследований.

Остановимся кратко лишь на одном примере (свидетельствующем о высокой тщательности проведения всех экспериментов) - выборе оптимальной скорости нагрева измерительной системы (методы ДСК и ТГА) при исследовании разных объектов на основании следующих критериев:

1. Высокое соотношение сигнал/шум позволяет наиболее точно проводить количественный анализ экспериментальных кривых. Величина сигнала ДСК возрастает при увеличении скорости изменения температуры. Этот фактор является определяющим при выборе условий измерения величин, не зависящих от формы экспериментальной кривой. 2. Наименьший градиент температур в объеме образца, и связанное с ним искажение формы экспериментальной кривой, достигается при минимальной скорости нагревания измерительной системы. Этот фактор имеет первостепенное значение для определения температуры ликвидуса, которое проводится по экстремуму пика после соответствующей коррекции. 3. Хорошее разделение эвтектического пика и пика ликвидуса. При этом отсутствие концентрационного градиента в твердой фазе оценивали по воспроизводимости результатов не менее трех статистически независимых экспериментов (для каждого ДСК-эксперимента смеси готовили заново), а для релаксации образцов при изменении температуры была обеспечена низкая скорость нагревания измерительной системы.

Использование диссертантом широкого круга современных методов исследования (с анализом их погрешности) обеспечили высокую **достоверность** полученных научных результатов.

В **главе 4** «Расчетная часть» обосновано применение конкретных аппроксимирующих уравнений:

- Аппроксимацию результатов измерений теплоемкости $C_{p,m}(T)$ кристаллических фаз и расчет основных термодинамических функций $S_m^0(T)$ и $H_m^0(T) - H_m^0(0)$ проводили с использованием линейной комбинации функций Планка-Эйнштейна с помощью програм-

мы «Cpfit», разработанной в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ.

- Для описания мольной энергии Гиббса смешения жидкой фазы ($\Delta_{\text{mix}}G_m$) тройной системы H_2O (1) – $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (2) – $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ (3) и ее бинарных подсистем использована модель Питцера-Симонсона-Клегга. При этом все вклады в энергию Гиббса смешения выражены как функции мольных долей компонентов, а не моля частиц раствора (ионов и молекул). Численные значения зависящих от температуры безразмерных параметров W_{ij} , U_{ij} , V_{ij} и Z находили при аппроксимации имеющихся экспериментальных данных с использованием метода наименьших квадратов (МНК). Аналитическая форма (термодинамическая модель) ($\Delta_{\text{mix}}G_m$) проверялась на отсутствие области расслаивания жидкой фазы методом выпуклых оболочек. В расчете предполагалось, что $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ полностью диссоциирует в воде на две частицы (NH_4^+ и SO_3NH_2^-), так как соль представляет собой сильный электролит. Все расчеты проводились в программном комплексе MATLAB Optimization Toolbox. Для нахождения параметров термодинамической модели использовался модифицированный МНК (функция «lsqnonlin»).

- При описании объемных свойств растворов (V_m) использовался объемный вариант модели Питцера-Симонсона-Клегга. При определении температурно-концентрационной зависимости объемных свойств растворов учитывались отклонения от идеальности за счет наличия электростатических межйонных взаимодействий. Оптимизацию объемных свойств проводили в три этапа аналогично моделированию температурно-концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса растворов.

Как можно видеть, почти половина диссертационной работы составила абсолютно необходимая подготовительная часть (стр. 5 – 58), предваряющая получение новых экспериментальных результатов перечисленными выше методами и их термодинамическую обработку. Тем не менее, на долю **главы 5** «Обсуждение результатов работы», в которой приведены экспериментальные результаты и их обсуждение, приходится более половины текста диссертации (стр. 59 – 112). В этой главе содержатся основные результаты диссертационной работы Д.А.Косовой.

На основании представленных и обсужденных в **главе 5** материалов, у оппонента есть все основания констатировать, что основные научные результаты, выносимые на

защиту и представленные в главе 6, являются в полной мере обоснованными и достоверными:

1. Экспериментально изучены свойства пяти индивидуальных веществ:

- методом адиабатической калориметрии впервые определена изобарная теплоемкость $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в широком диапазоне температур; - впервые измерена энтальпия растворения $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в воде при 298.15 К; - на основании калориметрических экспериментов впервые рассчитаны стандартные термодинамические функции $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;

-методами адиабатической калориметрии и ДСК впервые установлено существование фазовых превращений у $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$;

-методами ДСК, адиабатической калориметрии и измерениями диэлектрической проницаемости зафиксирован обратимый фазовый переход у кристаллических агрегатов $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; показано, что для мелкокристаллического образца соли фазовый переход отсутствует;

- методом ДСК впервые экспериментально установлено существование высокотемпературного фазового перехода $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, определены его параметры;

- уточнены параметры низкотемпературного фазового превращения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;

- методом ДСК определены параметры плавления $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ при атмосферном давлении и оценена температура плавления $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при внешнем давлении 107 Па;

2. Экспериментально изучены свойства четырех бинарных систем:

- разработана и теоретически обоснована методика оценки состава эвтектической точки с помощью метода ДСК;

- в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ с помощью статического метода давления пара впервые получены данные о парожидкостных равновесиях в широком диапазоне концентраций при 298.15 К; на основании этих данных рассчитаны активности воды; впервые методом ДСК определена температура солидуса, оценен состав точки неинвариантного равновесия, получены данные о температурах ликвидуса в области разбавленных растворов;

впервые получены данные о плотностях растворов в широком диапазоне концентраций при температурах 288.15, 298.15, 303.15 К;

- в системе $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ впервые методом ДСК определены координаты ликвидуса и солидуса в полном диапазоне концентраций, оценен состав точки невариантного равновесия;

- в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ впервые с помощью метода ДСК получены данные о координатах ликвидуса в области разбавленных растворов и солидуса, оценен состав точки невариантного равновесия; впервые изучена растворимость соли в диапазоне температур 251 – 303 К; впервые получены данные о плотностях растворов в широком диапазоне концентраций при температуре 298.15;

- в системе $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ впервые методом ДСК получены данные о координатах ликвидуса и солидуса, оценен состав точки невариантного равновесия.

3. Экспериментально изучены свойства двух тройных систем:

- в системе $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ с помощью статического метода давления пара впервые получены данные о парожидкостных равновесиях в широком диапазоне концентраций при 298.15 К; на основании этих данных рассчитаны активности воды; впервые методом ДСК определена температура солидуса; впервые получены данные о плотностях растворов в широком диапазоне концентраций при температурах 288.15, 298.15, 303.15 К;

- в системе $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ впервые методом ДСК оценена температура солидуса.

- на основании литературных и полученных в настоящей работе экспериментальных данных построены термодинамические модели (аналитические зависимости энергии Гиббса и объема) фаз системы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ и составляющих бинарных подсистем.

В главе 7 «Выводы», по основным результатам диссертации (глава 6) сделаны определенные обобщения:

1. Из пяти изученных индивидуальных веществ, два – $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ – плавятся конгруэнтно при атмосферном давлении, остальные соединения – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ – термически неустойчивы и при нагревании разлагаются с выделением газообразных продуктов.

2. Обнаруженные в работе фазовые превращения у соединений $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$, $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (в состоянии кристаллических агрегатов) требуют дальнейших структурных исследований; описанный в литературе фазовый переход $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ при 223 К не существует, его появление связано с наличием примесей в образце.

3. Для адекватного описания энергии Гиббса смешения растворов и фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ необходимо использовать параметры тройных взаимодействий, в то время как объемные свойства жидкой фазы можно описать с помощью параметров бинарного взаимодействия с относительной стандартной ошибкой менее 0.2%; введение тройного параметра снижает ошибку вдвое.

4. Разработанная методика позволяет оценивать состав эвтектической точки с помощью метода ДСК с ошибкой менее 1.5 мольн. %.

5. Использование метансульфоната и сульфамата аммония в качестве добавок к растворам мочевины позволяет понизить температуру кристаллизации растворов по сравнению с добавками сульфата аммония; при этом наименьшую температуру солидуса имеет система, содержащая метансульфонат аммония.

6. Смеси на основе $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ имеют низкое значение критической влажности, вследствие чего их нельзя применять в качестве гранулированных удобрений.

Однако даже такая хорошая диссертационная работа дает основание для **некоторых замечаний**:

- В качестве научной значимости диссертационной работы совершенно обоснованно отмечается «впервые получены наборы взаимосогласованных термодинамических функций...». Этому предшествовала большая работа по экспертной оценке имеющихся литературных данных (различных термодинамических свойств по каждой конкретной системе), их совместная обработка с рядом вновь полученных результатов и, в конечном итоге, получение взаимосогласованных термодинамических величин. Об этой большой работе имеется лишь упоминание. На взгляд оппонента, в «Приложении» следовало осветить (на примере одной конкретной системы) переход от первичных экспе-

риментальных данных к взаимосогласованным термодинамическим величинам. Это в значительной мере сняло бы и вопрос об оценке погрешности полученных в работе термодинамических величин.

- В разделе «Практическая значимость» введения (и тем более в автореферате) совершенно не нашли отражения содержащиеся в **главе 5** «Обсуждение результатов работы» несколько разделов (V.1.2; V.2.3; V.3.9) со схожими заглавиями «Возможность практического использования результатов исследования свойств...», в которых освещаются вопросы использования в агрохимической практике полученных в работе термодинамических свойств: двойных солей на основе сульфата аммония; сульфатов аммония и магния; систем вода-мочевина-сульфамат аммония и вода-мочевина-метансульфонат аммония. Это довольно широкий круг применений, из них всего лишь два примера приведены в 5 и 6 «Выводах». Диссертанту следовало также указать, что результаты работы используются в лекционных курсах, в частности «Термодинамика растворов», читаемых студентам старших курсов Химического факультета МГУ, и «Химическая термодинамика» - студентам Факультета наук о материалах МГУ.

- По мнению оппонента, не совсем удачным представляется выделение в отдельные разделы работы «VI. Основные результаты работы» и VII. Выводы», которые скорее следует считать «Основными защищаемыми положениями».

Два замечания связаны с оформлением диссертации:

- На некоторых рисунках литературного обзора подписи приведены на английском языке (например, рис. III.3, стр.14; III.5, стр. 38; III.8, стр.42).

- В автореферате «ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ» начинается с раздела 1. «ВВЕДЕНИЕ». Однако при этом не упомянут такой важный раздел, как «Список сокращений и условных обозначений», который занимает 2 страницы, и без которого было бы невозможно полноценно воспринимать текст диссертации.

Автореферат и публикации верно и достаточно полно отражают содержание диссертации.

В целом диссертационная работа Д.А. Косовой представляет собой законченное научное исследование, выполненное на актуальную тему на высоком экспериментальном и теоретическом уровне. Отмеченные отдельные недостатки не носят принципиаль-

ного характера и не снижают научной значимости и высокой оценки данной работы. По актуальности темы, объему выполненных экспериментальных и расчетных исследований, научной новизне и практической значимости полученных результатов, их достоверности, обоснованности сделанных выводов, высокой степени апробации результатов диссертационная работа Д.А.Косовой «Термодинамические свойства индивидуальных веществ и фазовые равновесия в системах на основе серосодержащих солей аммония» полностью соответствует требованиям п.2 "Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова", предъявляемым к кандидатским диссертациям. Она является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача – впервые получены наборы взаимосогласованных термодинамических функций и фазовые диаграммы, необходимые для оптимизации условий получения, хранения и транспортировки новых видов серосодержащих азотных удобрений, а ее автор Косова Дарья Александровна безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
ведущий научный сотрудник кафедры
неорганической химии Химического факультета
МГУ имени М.В. Ломоносова
доктор химических наук, профессор
(специальность 02.00.04)



Б.Р. Чурагулов

Декан химического факультета МГУ
имени М.В. Ломоносова,
академик РАН, профессор



В.В. Лунин

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение
высшего образования «Московский
государственный университет
имени М.В.Ломоносова»
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3
Тел. (495)-9395742
e-mail: Churagulov@inorg.chem.msu.ru



17.11.2017