

М. Ф. Федина – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії Національного лісотехнічного університету України;
А. О. Федорчук – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій імені С. З. Гжицького;
Л. О. Федина – кандидат хімічних наук, доцент Львівського інституту економіки і туризму

Нові сполуки зі структурою типу $Gd_6Cu_8Ge_8$

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та органічної хімії ЛНУВМБТ ім. С. З. Гжицького

Вперше синтезовано й досліджено рентгенівським дифракційним методом порошку (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ -випромінювання) кристалічну структуру тетраарної та пентарної фаз $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ і $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$ (структурний тип $Gd_6Cu_8Ge_8$, символ Пірсона $oI22$, просторова група $Immm$, $a = 13,4578(2)$, $b = 6,56523(7)$, $c = 4,04565(4)$ Å, $V = 357,45(1)$ Å³, $R_I = 0,0503$, $R_P = 0,0989$ для $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$; $a = 13,3404(1)$, $b = 6,50470(6)$, $c = 4,01382(4)$ Å, $V = 348,30(1)$ Å³, $R_I = 0,0622$, $R_P = 0,1066$ для $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$). Проаналізовано розділення позицій атомів R- і X-компонентів у структурі досліджених сполук.

Ключові слова: Тулій, Скандій, Купрум, Германій, Силіцій, рентгенівський метод порошку, кристалічна структура.

Федина М. Ф., Федорчук А. А., Федина Л. А. Новые соединения со структурой типа $Gd_6Cu_8Ge_8$. Рентгеновским дифракционным методом порошка (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ -излучение) изучена кристаллическая структура впервые синтезированных новых соединений $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ и $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$ (структурный тип $Gd_6Cu_8Ge_8$, символ Пирсона $oI22$, пространственная группа $Immm$, $a = 13,4578(2)$, $b = 6,56523(7)$, $c = 4,04565(4)$ Å, $V = 357,45(1)$ Å³, $R_I = 0,0503$, $R_P = 0,0989$ для $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$; $a = 13,3404(1)$, $b = 6,50470(6)$, $c = 4,01382(4)$ Å, $V = 348,30(1)$ Å³, $R_I = 0,0622$, $R_P = 0,1066$ для $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$). Проанализировано разделение позиций атомов R- и X-компонентов в структуре исследованных соединений.

Ключевые слова: тулий, скандий, медь, германий, кремний, рентгеновский метод порошка, кристаллическая структура.

Fedyna M. F., Fedorchuk A. O., Fedyna L. O. New Compounds of the Structure Type $Gd_6Cu_8Ge_8$. The crystal structures of new quaternary and pentatertiary compounds $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ and $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$ were determined by X-ray powder diffraction (Huber G670 Imaging Plate Guinier camera, $Cu K\alpha_1$ -radiation): structure type $Gd_6Cu_8Ge_8$, space group $Immm$, Pearson symbol $oI22$, $a = 13,4578(2)$, $b = 6,56523(7)$, $c = 4,04565(4)$ Å, $V = 357,45(1)$ Å³, $R_I = 0,0503$, $R_P = 0,0989$ for $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$; $a = 13,3404(1)$, $b = 6,50470(6)$, $c = 4,01382(4)$ Å, $V = 348,30(1)$ Å³, $R_I = 0,0622$, $R_P = 0,1066$ for $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$. Separation of the positions of atoms R- and X-components in the structure of investigated compounds was analyzed.

Key words: thulium, scandium, copper, germanium, silicon, X-ray powder diffraction, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Серед структурних типів (СТ), які найчастіше реалізуються серед тернарних германідів, силіцидів та станідів Купруму (табл. 1), поряд із структурами типу $SeGa_2Al_2$ та AlB_2 трапляється СТ $Gd_6Cu_8Ge_8$ (символ Пірсона $oI22$, просторова група $Immm$) [23]. Особливістю цього типу є два різних положення правильних систем точок, які зайняті атомами R- та X-компонента, відповідно: $2d$ ($0 \frac{1}{2} 0$) і $4e$ ($x 0 0$) та $4f$ ($x \frac{1}{2} 0$) і $4h$ ($0 x \frac{1}{2}$). Кристалографічно незалежні положення для атомів рідкісноземельних металів з найменшою відносною електронегативністю, крім цього, виділяються і різним найближчим координаційним оточенням (НКО): пентагонально-призматичним для $2d$ та гексагонально-призматичним для $4e$ (рис. 1). Тому актуально було б одержати тетраарні сполуки з двома різними РЗМ та пентарні – із різними р-елементами. Гексагональні призми доволі часто можна виділити для сполук систем R–Cu–{Si, Ge, Sn}, тоді як пентагонально-призматичне оточення атомів з найменшою відносною електронегативністю знайдено серед відомих тернарних силіцидів та германідів Купруму еквіатомного складу для атомів Скандію [2–4]. Раніше нами синтезовано тетраарну фазу складу $Tm_2Sc_4Cu_8Si_8$, однак при дослідженні її кристалічної структури рентгенівським методом порошку встановлено лише часткове упорядкування атомів R-компонента [7]. Кристалічна структура вихідного тернарного германіду детально вивчена нами як методом порошку [24], так і монокристалу [5].

Таблиця 1

Реалізація структурного типу $Gd_6Cu_8Ge_8$ серед тернарних сполук систем $R-Cu-\{Si, Ge, Sn\}$
($R = Sc, Y, PЗМ$) [3; 4; 11–13; 15–23; 26]

Склад	Sc	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$R_6Cu_8Si_8$	+	–	–	+	–	–	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$R_6Cu_8Ge_8$	+	–	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$R_6Cu_8Sn_8$	–	–	+	+	+	+	–	+	+	+	+	+	+	+	–	–

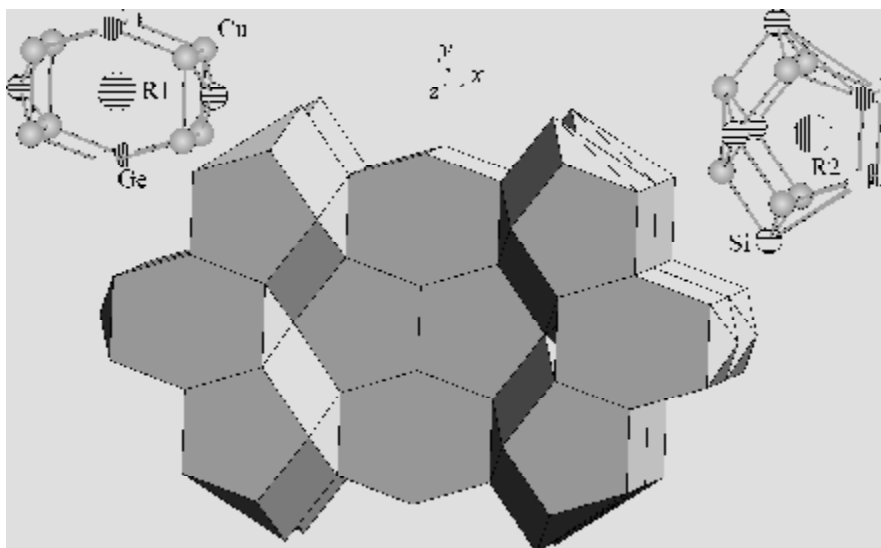


Рис. 1. Найближче координаційне оточення для атомів із найменшою електронегативністю та просторове укладання многогранників у структурі сполуки $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$

Нашою метою був синтез тетрарної фази складу $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ і вивчення її кристалічної структури для перевірки можливості утворення інтерметаліду з упорядкованим розташуванням атомів із найменшим значенням електронегативності (Tm і Sc) та пентарної – $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$ з можливим розділенням кристалографічних положень як $2d$ і $4e$, так і $4f$ та $4h$, між атомами R - та X -компонента, відповідно.

Матеріали і методи. Сплави масою 1 г виготовлено в електродуговій печі з вольфрамовим невитрачуванним електродом на мідному водоохолоджуваному поді в атмосфері очищеного аргону з металів високої чистоти: тулію TuM-1 (99,82 мас. % Tm), скандію ScM-1 (99,50 мас. % Sc), міді МОК (99,99 мас. % Cu), полікристалічного германію (99,99 мас. % Ge) і кремнію (99,99 мас. % Si). Як гетер використано губчастий титан. Зразки гомогенізовано при 870 К протягом 900 год у вакуумованих кварцових ампулах з подальшим гартуванням у холодній воді.

Кристалічну структуру синтезованих сполук досліджено рентгенівським методом полікристала за масивами дифракційних даних зразків складу $Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{37}$ та $Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{19}Si_{18}$, одержаних на дифрактометрі Guinier Huber G 670 за методом Гінє на проходження (випромінювання $CuK\alpha_1$). Профільні і структурні параметри уточнено методом Рітвельда – порівнянням теоретично розрахованих профілів дифрактограм з експериментальними. Усі розрахунки проведено з використанням комплексу програм WinCSD [12].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Експериментальні, розраховані та різницеві дифрактограми однофазних зразків $Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{37}$ та $Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{19}Si_{18}$ представлено на рисунку 2. Умови одержання масивів дифракційних даних та результати уточнення структур сполук наведено в таблиці 2. Координати та ізотропні параметри коливання атомів – у таблиці 3.

Таблиця 2

Умови проведення експерименту та результати уточнення структури сполук
 $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ і $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$

Склад зразка	$Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{37}$	$Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{19}Si_{18}$
Склад сполуки	$Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$	$Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$
Символ Пірсона	$oI22$	
Просторова група	$Immm$	

Кількість формульних одиниць, Z	4	
Параметри комірки:		
$a, \text{Å}$	13,4578(2)	13,3404(1)
$b, \text{Å}$	6,56523(7)	6,50470(6)
$c, \text{Å}$	4,04565(4)	4,01382(4)
Об'єм комірки $V, \text{Å}^3$	357,45(1)	348,30(1)
Розрахована густина, г/см^3	7,4650(3)	6,8723(2)
Інтервал $2\theta, ^\circ$	5–100	
Експозиція, хв	6 × 15	
Програма для уточнення	WinCSD	
Фактори достовірності:		
R_I	0,0503	0,0622
R_P	0,0989	0,1066

Таблиця 3

Координати, коефіцієнти заповнення позицій та ізотропні параметри коливання атомів у структурі сполук $\text{Tm}_2\text{Sc}_4\text{Cu}_8\text{Ge}_8$ і $\text{Tm}_2\text{Sc}_4\text{Cu}_8\text{Ge}_4\text{Si}_4$

Атом	ПСТ	x	y	z	$B_{\text{iso}}, \text{Å}^2$
$\text{Tm}_2\text{Sc}_4\text{Cu}_8\text{Ge}_8^*$					
R1	2d	0	1/2	0	0,37(4)
R2	4e	0,12806(8)	0	0	0,41(3)
Cu	8n	0,32861(7)	0,1945(1)	0	0,82(3)
Ge1	4f	0,21687(8)	1/2	0	0,80(3)
Ge2	4h	0	0,1918(2)	1/2	0,47(3)
$\text{Tm}_2\text{Sc}_4\text{Cu}_8\text{Ge}_4\text{Si}_4^{**}$					
R'1	2d	0	1/2	0	0,59(4)
R'2	4e	0,12792(7)	0	0	0,33(3)
Cu	8n	0,32903(7)	0,1913(1)	0	0,85(3)
X1	4f	0,2175(1)	1/2	0	0,69(5)
X2	4h	0	0,1921(2)	1/2	0,69(4)

R1* 0,490(2) Tm + 0,510(2) Sc; R2* 0,255(2) Tm + 0,745(2) Sc; R'1** 0,472(3) Tm + 0,528(3) Sc; R'2** 0,284(2) Tm + 0,716(2) Sc; X1** 0,582(3) Si + 0,418(3) Ge; X2** 0,600(4) Ge + 0,400(4) Si

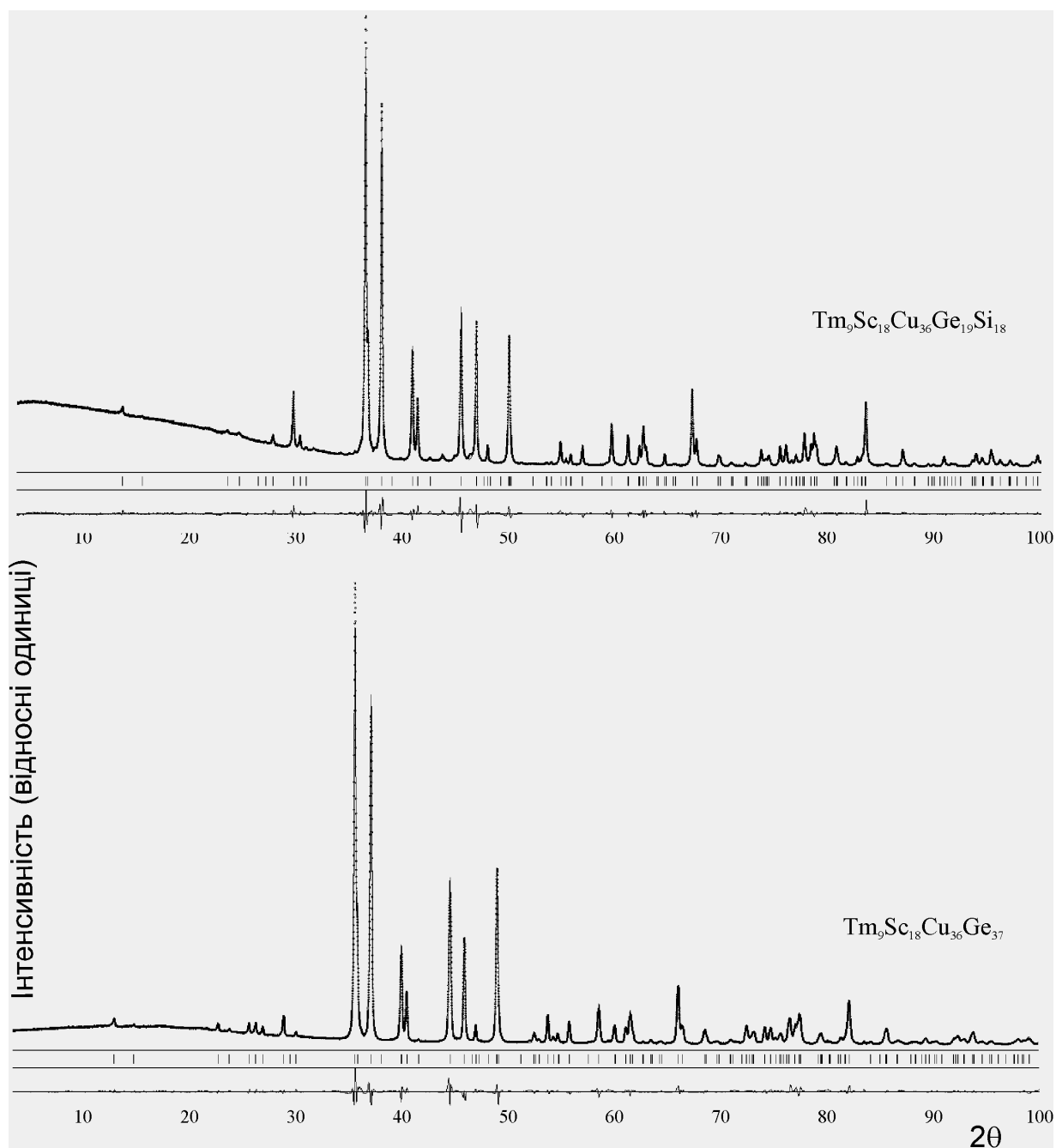


Рис. 2. Експериментальні (точки), розраховані (суцільні лінії) та різниці (суцільні лінії внизу рисунків) дифрактограми зразків $Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{37}$ та $Tm_9Sc_{18}Cu_{36}Ge_{19}Si_{18}$. Вертикальні риси вказують положення відбиття hkl сполук $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ і $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$

Уточнення кристалічної структури сполук підтвердило приналежність їх до структурного типу $Gd_6Cu_8Ge_8$, однак очікуваного упорядкування атомів Tm і Sc не виявлено. Як і у випадку раніше дослідженої фази $Tm_2Sc_4Cu_8Si_8$ [7], обидві правильні системи точок – $2d$ і $4e$ – зайняті статистичними сумішами атомів Тулію та Скандію і склад статистичної суміші є різним для обох положень. Правильна система точок $2d$ зайнята атомами Tm і Sc у співвідношенні $\sim 1:1$, тоді як $4e$ – у співвідношенні $\sim 1:3$. Отже, у структурах як тетрарної, так і пентарної фаз простежується лише часткове упорядкування атомів. Кореляція такого упорядкування вказує, що воно є оптимальним для Скандію і Тулію у випадку структурного типу $Gd_6Cu_8Ge_8$, незалежно від X-компонента (Si чи Ge).

Для пентарної фази $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$ виявлено нами тільки часткове упорядкування і для положень правильної системи точок X-компонента: $4f$ зайнято статистичною сумішшю атомів Силіцію і Германію у співвідношенні $\sim 3:2$, тоді як $4h$ – $2:3$ (табл. 3).

Міжатомні віддалі d та координаційні числа атомів у структурі сполук $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ і $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$

Атоми	d, Å	Атоми	d, Å	КЧ
	$Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$		$Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$	
R1 – – 4 Ge2 – 2 Ge1 – 8 Cu – 4 R2 – 2 R1	2,8610(7) 2,919(1) 3,3231(7) 3,7075(5) 4,0457(1)	R1 – – 4 X2 – 2 X1 – 8 Cu – 4 R2 – 2 R1	2,8351(9) 2,901(2) 3,2830(7) 3,6728(5) 4,0138(1)	20
R2 – – 2 Ge1 – 4 Cu – 4 Ge2 – 2 Cu – 2 Ge1 – 1 R2 – 2 R1 – 2 R2	2,906(1) 2,9076(7) 2,9407(8) 2,986(1) 3,4934(6) 3,447(2) 3,7075(1) 4,0457(1)	R2 – – 4 Cu – 2 X1 – 4 X2 – 2 Cu – 2 X1 – 1 R2 – 2 R1 – 2 R2	2,8967(6) 2,878(1) 2,9157(8) 2,957(1) 3,4648(6) 3,413(1) 3,6728(5) 4,0138(1)	19
Cu – – 1 Ge2 – 2 Ge1 – 1 Cu – 1 Ge1 – 2 R2 – 1 R2 – 2 Cu – 2 R1	2,424(1) 2,4693(6) 2,554(1) 2,507(1) 2,9076(7) 2,986(1) 3,016(1) 3,3231(7)	Cu – – 1 X2 – 2 X1 – 1 Cu – 1 X1 – 2 R2 – 1 R2 – 2 Cu – 2 R1	2,404(1) 2,4413(6) 2,488(1) 2,500(1) 2,8967(6) 2,957(1) 3,009 (1) 3,2830(7)	12
Ge1 – – 4 Cu – 2 Cu – 1 R1 – 2 R2	2,4693(6) 2,507(1) 2,919(1) 2,906(1)	X1 – – 4 Cu – 2 Cu – 1 R1 – 2 R2	2,4413(6) 2,500(1) 2,8351(9) 2,9157(8)	9
Ge2 – – 2 Cu – 1 Ge2 – 2 R1 – 4 R2	2,424(1) 2,519(1) 2,8610(7) 2,9407(8)	X2 – – 2 Cu – 1 X2 – 2 R1 – 4 R2	2,404(1) 2,500(2) 2,8351(9) 2,9157(8)	9

У структурі пентарної фази спостерігається ущільнення віддалей між атомами меншого розміру, розміщення скорочених зв'язків представлено на рисунку 3.

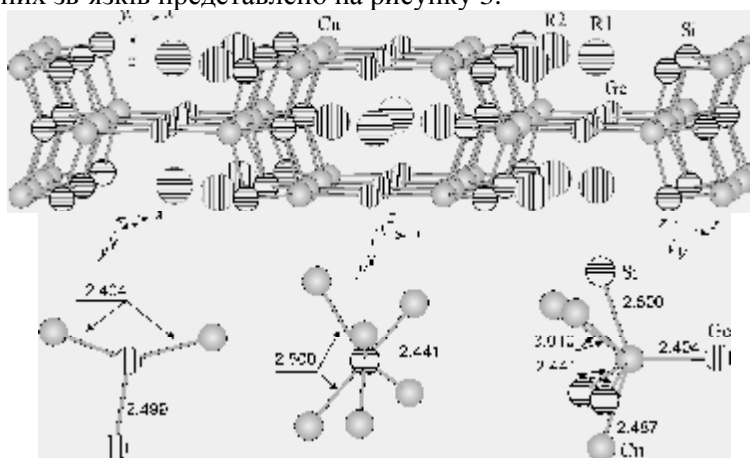


Рис. 3. Скорочення окремих зв'язків між атомами меншого розміру у структурі сполуку $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$

Висновки. Вперше синтезовано й досліджено рентгенівським дифракційним методом порошкову кристалічну структуру тетраарної та пентарної фаз $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_8$ і $Tm_2Sc_4Cu_8Ge_4Si_4$. Встановлено, що вони належать до структурного типу $Gd_6Cu_8Ge_8$.

Автори висловлюють подяку дирекції Інституту Макса Планка хімічної фізики твердих тіл (Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids) (м. Дрезден, Німеччина) за допомогу в проведенні частини експериментальних досліджень.

Список використаної літератури

1. Бодак О. Изотермичний переріз системи Tb–Cu–Si при 870 К / [О. Бодак, Л. Чернобривець, Д. Березюк] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2006. – Вип. 47. – С. 7–11.
2. Котур Б. Я. Кристаллохимия тройных силицидов скандия и переходных металлов IV периода / [Б. Я. Котур, О. И. Бодак] // Неорган. материалы. – 1980. – Т. 16. – С. 459–463.
3. Котур Б. Я. Система скандий–мідь–кремній / [Б. Я. Котур, Н. З. Литвинко, О. І. Бодак] // Доп. Акад. наук УРСР. Сер. Б. – 1985. – Т. 1. – С. 34–36.
4. Котур Б. Я. Система скандий–мідь–германій / [Б. Я. Котур, Р. И. Андрусак] // Вестн. Львов. ун-та. Сер. хім. – 1984. – Вып. 25. – С. 35–37.
5. Кристалічна структура сполуки $Tm_6Cu_8Ge_8$ / [М. Ф. Федина, А. О. Федорчук, Л. О. Федина, Я. О. Токайчук] // Вісн. нац. ун-ту «Львівська політехніка». Сер. «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2008. – № 609. – С. 70–74.
6. Кристалічна структура сполук $R_6Cu_8Ge_8$ (R = Sm, Dy) / [Л. Федина, О. Бодак, А. Федорчук та ін.] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2005. – Вип. 46. – С. 80–85.
7. Кристалічна структура сполук $Tm_6Cu_8Si_8$, $Sc_6Cu_8Si_8$ та $Tm_2Sc_4Cu_8Si_8$ / [М. Ф. Федина, Л. О. Федина, А. О. Федорчук, Я. О. Токайчук] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2011. – Вип. 52. – С. 92–99.
8. Нові представники структурного типу $Gd_6Cu_8Ge_8$ в системах R–{Fe, Cu}–Ge / [М. Ф. Федина, О. Я. Олексин, Н. С. Білоніжко, О. В. Гуляк] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1994. – Вип. 33. – С. 53–54.
9. Сколоздр Р. В. Кристаллическая структура и магнитные свойства соединений $R_6Cu_8Sn_8$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) / [Р. В. Сколоздр, Л. П. Комаровская, Л. Г. Аксельруд] // Укр. физ. журн. – 1984. – Т. 29, № 9. – С. 1395–1398.
10. Чернобривець Л. Д. Кристалічна структура сполуки $Y_6Cu_8Si_8$ / [Л. Д. Чернобривець] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 1994. – Вип. 33. – С. 57–59.
11. Чернобривець Л. Система Gd–Cu–Si / [Л. Чернобривець, О. Бодак, Д. Березюк] // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. – 2001. – Вип. 40. – С. 44–47.
12. CSD – universal program package for single crystal or powder structure data treatment / [L. G. Akselrud, Yu. M. Grin, V. K. Pecharsky et al.] // Coll. Abstr. 12th Europ. Crystallogr. Meeting (Moscow, August 20–29, 1989). – 1989. – Vol. 3. – P. 155.
13. Gondek L. Complex magnetic properties of $Ho_3Cu_4Sn_4$ / [L. Gondek, A. Szytula, D. Kaczorowski et al.] // Intermetallics. – 2007. – Vol. 15. – P. 583–592.
14. Hanel G. Silicide und Germanide mit $Gd_6Cu_8Ge_8$ -Struktur / [G. Hanel, H. Nowotny] // Monatsh. Chem. – 1970. – Bd. 101. – S. 463–468.
15. Magnetic ordering in $Er_3Cu_4X_4$ (X = Si, Ge, Sn) / [D. H. Ryan, J. M. Cadogan, R. Gagnon, I. P. Swainson] // J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 3183–3198.
16. Magnetic properties of $R_3Cu_4Sn_4$ (R = Ce, Gd and Y) / [S. Singh, S. K. Dhar, P. Manfrinetti, A. Palenzona] // J. Alloys Comp. – 2000. – Vol. 298. – P. 68–72.
17. Magnetic structure of $R_3Cu_4Si_4$ (R = Dy, Ho and Er) / [E. Wawrzynska, J. Hernandez Velasco, B. Penc, A. Szytula] // J. Magn. Magn. Mater. – 2004. – Vol. 280. – P. 234–242.
18. Magnetic structure of $Tb_3Cu_4Si_4$ / [E. Wawrzynska, B. Penc, N. Stusser et al.] // Solid State Commun. – 2003. – Vol. 126. – P. 527–530.
19. Magnetic structures of $R_3Cu_4Ge_4$ (R = Tb, Dy, Ho, Er) / [E. Wawrzynska, J. Hernandez Velasco, B. Penc et al.] // J. Magn. Magn. Mater. – 2003. – Vol. 264. – P. 192–201.
20. Morozkin A. V. Dy–Cu–Si system at 1170 K / [A. V. Morozkin, P. Manfrinetti] // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol. 437. – P. 165–168.
21. New ternary compounds with $Gd_6Cu_8Ge_8$ -type / [P. S. Salamakha, O. V. Zaplatynsky, O. L. Sologub, O. I. Bodak] // Polish J. Chem. – 1996. – Vol. 70. – P. 158–161.
22. Oesterreicher H. Magnetic studies on compounds $RCuSi$, $R_6Cu_8Si_8$ and RCu_2Si_2 (R = Pr, Gd, Tb) / [H. Oesterreicher] // Phys. Stat. Solidi. – 1976. – Vol. 34. – P. 723–728.
23. Rieger W. Die Kristallstruktur von $Gd_6Cu_8Ge_8$ und isotypen Phasen / [W. Rieger] // Monatsh. Chem. – 1970. – Bd. 101. – S. 449–462.
24. Ternary system Tm–Cu–Ge: isothermal section of the phase diagram at 870 K and crystal structures of the compounds / [L. O. Fedyna, O. I. Bodak, Ya. O. Tokajchuk et al.] // J. Alloys Comp. – 2004. – Vol. 367. – P. 70–75.
25. Thirion F. Structures cristallines de $Sc_3Cu_4Ge_4$, $T.R._3Cu_4Sn_4$ (T.R. = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er), isotopes de $Gd_3Cu_4Ge_4$, et de la phase apparentee $Tm_3Cu_4Sn_4$ / [F. Thirion, J. Steinmetz, B. Malaman] // Mater. Res. Bull. – 1983. – Vol. 18. – P. 1537–1542.
26. Zaharko O. Magnetic ordering in $Ce_3Cu_4Sn_4$ and $Ce_3Cu_4Ge_4$ / [O. Zaharko, L. Keller, C. Ritter] // J. Magn. Magn. Mater. – 2002. – Vol. 253. – P. 130–139.

Адреса для листування:

79049, Львів, вул. Вернадського, 34/105.

Тел. 223-60-39.

Статтю подано до редколегії

26.10.2011 р.