

УДК 536: 546. 57'683'15

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОДИДОВ СЕРЕБРА-ТАЛЛИЯ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

М.Б.БАБАНЛЫ, Л.Ф.МАШАДИЕВА
Бакинский Государственный Университет
leylafm@rambler.ru

Измерением ЭДС обратимых концентрационных цепей типа (-) AgI (тв) / Ag₄RbI₅(тв) / (Ag в сплаве) (тв) (+) в интервале температур 300-360К исследована система Ag-Tl-I в области составов AgI-Tl-I. Построена диаграмма твердофазных равновесий, подтверждены тройные соединения AgTl₂, AgTl₂I₃ и AgTl₃I₅. Из уравнений температурных зависимостей ЭДС вычислены парциальные термодинамические функции ($\overline{\Delta G}$, $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta S}$) иодида серебра и серебра в сплавах. На основании диаграммы твердофазных равновесий системы AgI-Tl-I из этих парциальных молярных величин с использованием соответствующих данных для AgI и иодидов таллия рассчитаны стандартные термодинамические функции образования и стандартные энтропии вышеуказанных тройных соединений.

Ключевые слова: иодиды серебра-таллия, AgTl₂, AgTl₂I₃, AgTl₃I₅, метод ЭДС, термодинамические свойства, теплота образования, свободная энергия Гиббса образования, энтропия.

Сложные серебросодержащие иодиды (Ag₄RbI₅, Ag₃SI, Ag₂HgI₄ и др.) являются суперионными проводниками, обладающими высокой проводимостью по катиону Ag⁺. Указанные соединения применяются или считаются перспективными для применения в качестве ионселективных электродов, твердых электролитов в твердотельных источниках электрической энергии, сенсорах, дисплеях и т.д. [1-4].

Система Ag-Tl-I изучена только по квазибинарному разрезу AgI – TlI [1, 5-7]. Установлено, что в системе образуются два тройных соединения - AgTl₂I₃ и AgTl₂, плавящиеся конгруэнтно при 600К и с разложением по перитектической реакции при 513К, соответственно.

Кристаллическая структура тройных соединений системы Ag-Tl-I исследована в ряде работ [8-10]. Показано, что соединение AgTl₂I₃ имеет тригональную структуру (Пр.гр. R-3Н; $a=10,443$; $c=19,935$ Å; $\gamma=120^\circ$) [8], а AgTl₂ – тетрагональную (Пр.гр. I4/mcm; $a=8,34$; $c=7,66$) [9]. Авторами

[10] обнаружено также соединение состава AgTl_3I_5 , кристаллизующееся в гексагональной решетке с параметрами: $a=10,480$; $c=13,415\text{\AA}$; $z=4$; *Пр.гр.* $P-6_2c$.

Нами в работах [11-13] с применением методов дифференциально-термического и рентгенофазового анализов изучены фазовые равновесия в системе Ag-Tl-I по некоторым политермическим разрезам. В [11] впервые построены разрезы Ag-Tl и $\text{Ag-AgTl}_2\text{I}_3$, а также уточнена $T-x$ -диаграмма квазибинарной системы AgI-TlI . Показано, что в ней образуются тройные соединения AgTl_2I_3 и AgTlI_2 , плавящиеся при 603К конгруэнтно и при 510К инконгруэнтно по перитектической реакции, соответственно. Установлено, что разрезы Ag-Tl и $\text{Ag-AgTl}_2\text{I}_3$ практически квазибинарны и образуют фазовые диаграммы монотектического типа с вырожденной эвтектикой вблизи легкоплавкого компонента.

В работе [12] изучены квазибинарные разрезы $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-TlI}$, $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-AgTl}_2\text{I}_3$ и $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-I}$. Установлено, что первые два разреза имеют фазовую диаграмму эвтектического типа. Система $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-I}$ имеет фазовую диаграмму монотектического типа.

Результаты исследования фазовых равновесий в системе $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-TlI-I}$ представлены в работе [13]. Построены политермические сечения $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-Tl}_3\text{I}_4$ и $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-TlI}_3$, а также проекция поверхности ликвидуса. Определены поля первичной кристаллизации фаз, установлены типы и координаты нон- и моновариантных равновесий. Показано, что сечения $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-Tl}_3\text{I}_4$ и $\text{AgTl}_3\text{I}_5\text{-TlI}_3$ стабильны ниже солидуса и делят систему на три трехфазные поля.

Анализ литературных данных показывает, что термодинамические свойства тройных фаз системы Ag-Tl-I до сих пор не изучены.

В настоящей работе система методом электродвижущих сил (ЭДС) изучены термодинамические свойства тройных фаз системы Ag-Tl-I .

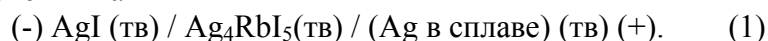
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов сначала прямым взаимодействием элементарных компонентов высокой степени чистоты (дважды рафинированное серебро, таллий – ТЛ-000, трижды сублимированный йод) в вакуумированных ($\sim 10^{-2}$ Па) кварцевых ампулах были синтезированы бинарные соединения AgI , TlI и Tl_3I_4 . Ампулы из прозрачного кварца длиной ~ 20 см и внутренним диаметром 1,6-1,8см, содержащие 20-30г реакционной смеси нагревали в наклонной трубчатой печи до температуры несколько выше точки плавления синтезируемых соединений. Часть ампул (~ 8 см) находилась вне печи и охлаждалась водой для контроля давления пара йода и предотвращения взрыва ампулы. Для ускорения взаимодействия ампулу вращали вокруг продольной оси и подвергали вибрации. После взаимодействия основной массы йода ампулы полностью ввели в печь и выдерживали при 850К (AgI) и 750К (TlI) в течение 1 часа,

а затем медленно охлаждали. По причине перитектического характера образования, соединение Tl_3I_4 после синтеза подвергалось отжигу в течение 120ч при 550К.

Сплавы системы AgI-III-I готовили методом сплавления в условиях вакуума из предварительно синтезированных и идентифицированных исходных соединений с добавлением 2 ат% избыточного йода. С целью достижения состояния, максимально близкого к равновесному, литые неомогенизированные сплавы массой 1г были перетерты в порошок, тщательно перемешены и запрессованы в таблетки, а затем отожжены при 470 К в течение 1000ч.

Исследования проводили методами ДТА (пирометр НТР-74, хромель-алюмелевые термопары) и РФА (порошковый дифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker, $CuK\alpha_1$), а также измерением ЭДС концентрационных цепей типа



В цепях типа (1) электролитом служил твердый суперионный проводник Ag_4RbI_5 , обладающий высокой ионной проводимостью $\sigma_i = 0,25 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ уже при комнатной температуре [1,2]. Ag_4RbI_5 нами был синтезирован из химически чистых RbI и AgI по методике [1]. Левым электродом служил AgI, отожженный при 500К в атмосфере I_2 , а правыми электродами – предварительно синтезированные и отожженные сплавы исследуемой системы. Составы сплавов выбирали исходя из диаграммы твердофазных равновесий (рис.1).

Для приготовления электродов отожженные сплавы стирали в порошок, а затем запрессовывали в виде таблеток массой 0,5-1г. Была собрана электрохимическая ячейка, описанная в [14, 15], которую вакуумировали, наполнили аргоном и поместили в специально изготовленную трубчатую печь сопротивления, где она термостатировалась при температуре ~ 380 К в течение 40-50 часов. Температуру ячейки измеряли хромель-алюмелевыми термопарами и ртутными термометрами с точностью $\pm 0,5$ °С.

ЭДС измеряли компенсационным методом с помощью цифрового вольтметра марки В7-34А в интервале температур $-300 \div 360$ К. Измерения проводили через каждые 3 часа после установления определенной температуры. Равновесными считали те значения ЭДС, которые при неоднократном измерении при данной температуре отличались друг от друга не более, чем на 0,5 мВ независимо от направления изменения температуры. С целью устранения возникновения термо-э.д.с контакты всех токоотводов с медным проволокками имели одинаковую температуру. Об обратимости составленных концентрационных цепей, наряду с воспроизводимостью полученных результатов свидетельствовали также постоянство массы электродов и выборочный химический анализ, кото-

рый показал, что составы электрод-сплавов практически совпадают с первоначальными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рис.1 система AgI–ТII-I ниже солидуса состоит из 7 трехфазных областей. Центральную роль в твердофазных равновесиях играет соединение $AgTl_3I_5$, которое образует коннодные линии со всеми фазами за исключением AgI. Значения измерений ЭДС для трехфазных областей находятся в хорошем согласии с диаграммой твердофазных равновесий. На рис.2 представлен график концентрационной зависимости ЭДС цепей типа (1) при 300К, который находится в соответствии с

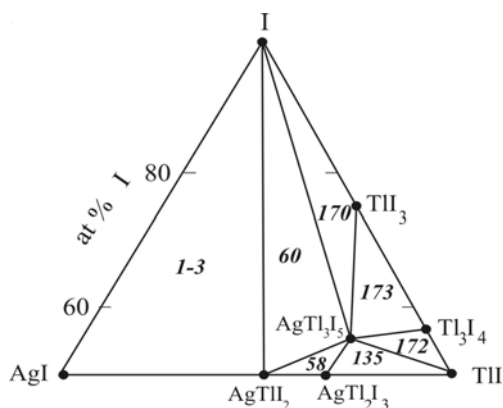


Рис.1. Диаграмма твердофазных равновесий системы AgI-ТII-I и значения ЭДС в трехфазных областях.

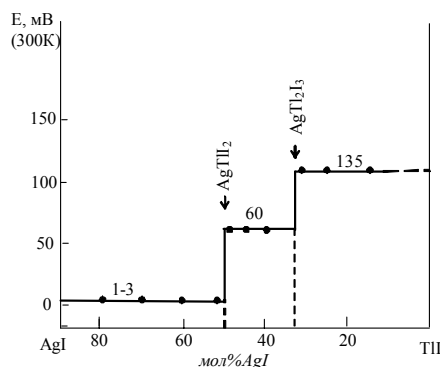


Рис.2. Зависимость ЭДС (мВ) концентрационных цепей типа (1) от состава в системе AgI-ТII при 300К.

фазовой диаграммой AgI –ТII [5-7]: ЭДС имеет три серии постоянных значений (135, 60, 1-3 мВ), скачкообразно переходящих друг в друга при стехиометрических составах тройных соединений $AgTl_2I_3$ и $AgTl_3I_5$. Это подтверждает данные [5-7] о существовании вышеуказанных тройных соединений и отсутствии заметных областей гомогенности на их основе.

Результаты измерений ЭДС цепей типа (1) и РФА отожженных сплавов с вышеуказанными составами позволили установить характер твердофазовых равновесий в системе Ag-ТI-I в области составов AgI-ТII-I. Показано, что тройные соединения $AgTl_2I_3$ и $AgTl_3I_5$ находятся в коннодной связи с элементарным йодом.

Для проведения термодинамических расчетов результаты измерений ЭДС были обработаны в приближении их линейной температурной зависимости методом наименьших квадратов [16] и представлены (табл. 1) в виде уравнений типа [17]:

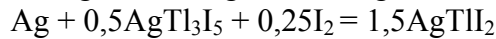
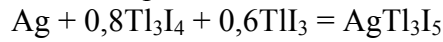
$$E = a + bT \pm t \left[\frac{S_E^2}{n} + \frac{S_E^2 (T - \bar{T})^2}{\sum (T_i - \bar{T})^2} \right]^{1/2}, \quad (2)$$

где S_E^2 – дисперсии отдельных измерений ЭДС при температурах T_i ; $\bar{T} = \sum T_i / n$; n – число пар значений E и T ; t – критерий Стюдента. При доверительном интервале 95% и $n \geq 20$ критерий Стюдента $t \leq 2$ [16].

Из данных табл. 1 по известным термодинамическим соотношениям [15] рассчитали парциальные молярные термодинамические функции AgI ($\Delta \bar{Z}_{AgI}$) в сплавах при 298 К (табл.2). Эти функции представляют собой разность парциальных молярных величин серебра в сплавах системы AgI-III-I ($\Delta \bar{Z}'_{Ag}$) и в AgI ($\Delta \bar{Z}'_{Ag}$). С другой стороны, AgI является единственным соединением системы Ag-I и, поэтому $\Delta \bar{Z}_{AgI} = \Delta_f Z^0(AgI)$ [15]. Учитывая это, парциальные молярные функции серебра в сплавах AgI-III-I могут быть вычислены по соотношению

$$\Delta \bar{Z}_{Ag} = \Delta_f Z^0(AgI) + \Delta \bar{Z}_{AgI}, \quad (3)$$

где $\Delta_f Z^0 = \Delta_f G^0$ или $\Delta_f H^0$. Полученные значения $\Delta \bar{Z}_{Ag}$ представлены в таблице 3 и согласно рис.1 являются термодинамическими функциями следующих реакций потенциалобразования



Из этих уравнений следует, что стандартные термодинамические функции образования указанных соединений могут быть строго вычислены из данных табл. 3 с использованием соответствующих функций Tl, Tl₃I₄ и Tl₃. Например, для соединения AgTl₃I₅

$$\Delta_f Z^0(AgTl_3I_5) = \Delta \bar{Z}_{Ag} + 0,8\Delta_f Z^0(Tl_3I_4) + 0,6\Delta_f Z^0(Tl_3) \quad (4)$$

$$S^0(AgTl_3I_5) = \bar{S}_{Ag} + S^0(Ag) + 0,8S^0(Tl_3I_4) + 0,6S^0(Tl_3) \quad (5)$$

Таблица 1

Температурные зависимости ЭДС концентрационных цепей типа (1) для сплавов системы AgI-III-I в интервале температур $T=300-360K$

Фазовая область	$E, мВ = a + bT \pm 2S_E(T)$
AgTl ₃ I ₅ + Tl ₃ I ₄ + Tl ₃	$67,52 + 0,354T \pm 2 \left[\frac{21,2}{25} + 1,3 \cdot 10^{-3} (T - 344,3)^2 \right]^{1/2}$
AgTl ₂ + AgTl ₃ I ₅ + I ₂	$46,39 + 0,0465T \pm 2 \left[\frac{8,9}{24} + 5,6 \cdot 10^{-4} (T - 345,3)^2 \right]^{1/2}$

$\text{AgTl}_2\text{I}_3 + \text{TlI} + \text{AgTl}_3\text{I}_5$	$79,34 + 0,188 T \pm 2 \left[\frac{5,5}{24} + 3,4 \cdot 10^{-4} (T - 346,7)^2 \right]^{1/2}$
--	---

Таблица 2

Парциальные термодинамические функции AgI в сплавах AgI-TlI-I при 298K

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{AgI}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{AgI}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{AgI}}$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
$\text{AgTl}_3\text{I}_5 + \text{Tl}_3\text{I}_4 + \text{TlI}_3$	16.70±0.39	6.51±2.43	34.16±7.05
$\text{AgTlI}_2 + \text{AgTl}_3\text{I}_5 + \text{I}_2$	5.81±0.24	4.48±1.58	4.49±4.55
$\text{AgTl}_2\text{I}_3 + \text{TlI} + \text{AgTl}_3\text{I}_5$	13.06±0.19	7.65±1.24	18.14±3.56

Таблица 3

Парциальные термодинамические функции серебра в сплавах AgI-TlI-I при 298K

Фазовая область	$-\Delta\bar{G}_{\text{Ag}}$	$-\Delta\bar{H}_{\text{Ag}}$	$\Delta\bar{S}_{\text{Ag}}$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
$\text{AgTl}_3\text{I}_5 + \text{Tl}_3\text{I}_4 + \text{TlI}_3$	83.06±0.45	68.45±2.81	49.00±4.10
$\text{AgTlI}_2 + \text{AgTl}_3\text{I}_5 + \text{I}_2$	72.17±0.29	66.42±1.96	19.30±5.82
$\text{AgTl}_2\text{I}_3 + \text{TlI} + \text{AgTl}_3\text{I}_5$	79.42±0.24	69.59±1.62	32.96±4.86

Таблица 4

Стандартные интегральные термодинамические функции фаз в системе AgI-TlI-I

Соединение	$-\Delta_f G^0 (298\text{K})$	$-\Delta_f H^0 (298\text{K})$	$S^0 (298\text{K})$
	кДж·моль ⁻¹		Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
AgI [18]	66.36± 0.05	61.94±0.38	115.48± 1.26
TlI [18]	125.31±0.33	123.69±0.42	127.70±0.21
Tl_3I_4 [19]	404.73±2.04	392.2±6.5	466.9±20.1
TlI_3 [19]	142.79±0.73	135.4±2.9	263.3±7.4
AgTl_3I_5	492.52±2.52	463.4±9.7	623.1±24.5
AgTlI_2	212.29±1.03	198.8±4.6	268.3±12.1
AgTl_2I_3	348.63±1.55	328.4±5.9	413.1±14.8

Стандартные интегральные термодинамические функции соединений AgTl_2I_3 и AgTlI_2 вычислены аналогичным образом (табл. 4). Погрешности находили методом накопления ошибок.

При расчетах наряду с данными табл. 2 использовали стандартные интегральные термодинамические функции AgI [18], TlI [18], Tl_3I_4 и TlI_3 [19] (табл. 4). В [19] нами из данных измерений ЭДС вычислены относительные парциальные молярные функции TlI в сплавах, стандартные свободная энергия Гиббса и энтальпия образования, а также стандартные энтропии соединений Tl_3I_4 и TlI_3 . Стандартные свободные энергии Гиббса образования всех тройных со-

единений, вычислены нами из данных по их $\Delta_f H^0(298\text{K})$ и $S^0(298\text{K})$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов-Щиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. т.1, изд.С.- Петерб.ун-та: 2000, 616 с
2. Karamov F.A. Superionic Conductors: Heterostructures and Elements of Functional Electronics Based on Them. Cambridge International Science Publishing, 2008, 250 p.
3. Burbanoa J.C., Vargasa R.A., Pena-Laara D., Lozano C.A., Correac H. Defect Interaction and Solid Electrolyte Transition in AgI-based Materials // Solid St.Ionics, 2009, v.180, issue 36-39, p.1553-1557.
4. Klimensza B., Gorecki T., Gorecki C. Phase Transitions in Ag-based Solid Electrolytes as detected by Thermosonimetry// Thermochim.acta, 2001, v.374, issue 2, p.145-149.
5. Берг Л.Г., Лепешков И.Н. Сингулярная взаимная система $\text{AgNO}_3 + \text{THI} \leftrightarrow \text{AgI} + \text{TIINO}_3$. //Изв.сектора физ.-хим.анализа., ИОНХ АН СССР, 1947, т.15, с.148.
6. Brightwell J.W., Miller L.S., Munday A., Ray B. The silver Iodide-Thallium Iodide Pseudobinary System// Phys.Stat.Sol.(a), 1983, v.79, p.293-300.
7. Bradley J.N., Green P.D. Solids with High Ionic Conductivity in Group I: Halide Systems// Trans.Faraday Soc., 1967, v.63, p.424-430.
8. Hoyer M., Hartl H. Die Kristallstrukturen von Tl_2AgI_3 und $\text{NaAgI}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Z. Anorg.und Allg.Chemie, 1996, Bd.622, p.308-312.
9. Messien P. Etude Cristallographique des Halogenures Double D'argent et de thallium // Bull.Societ.Royal Sciences deLiege, 1969, v.38, p.490-502.
10. Stoeger W., Rabenau A. $\text{Tl}_6\text{Ag}_2\text{I}_{10}$ ein Polyiodid mit Ag_2 -Paaren. Darstellung, Eigenschaften und Kristallstruktur. // Z.Naturforschung, Teil B. Anorg. Chem., Organ.Chem, 1978, v.33, p.740-744.
11. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б. Квазибинарные разрезы фазовой диаграммы системы Ag-Tl-I // Научные труды АзТУ. Фундаментальные науки, 2011, т.Х (37), №1, с.102-105
12. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б., Кулиева У.А. Фазовые диаграммы систем $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{I}$ (THI , AgTl_2I_3).// Хим. Проблемы, 2011, №2, с.710-713.
13. Машадиева Л.Ф., Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А. Фазовые равновесия в системе $\text{AgTl}_3\text{I}_5 - \text{THI} - \text{I}$ //Аз.Химич.Журнал. 2011, №2, с. 155-159.
14. Машадиева Л.Ф., Велиева Г.М., Имамалиева С.З., Шыхыев Ю.М. Термодинамическое исследование систем Ag-As-Se и Ag-S-I методом ЭДС с твердым электролитом Ag_4RbI_5 . // Электрохимия, 2009, т. 45, № 4, с.424-430.
15. Бабанлы М.Б., Юсибов Ю.А., Абишев В.Т. Метод ЭДС в термодинамике сложных полупроводниковых веществ. Баку: БГУ, 1992, 317 с.
16. Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИЦК, Академ-книга, 2003, 334 с.
17. Корнилов А.Н., Степина Л.Б., Соколов В.А. Рекомендация относительно компактной формы представления экспериментальных данных при публикации результатов термохимических и термодинамических исследований. // Журн. физ. химии, 1972, т.46, №11, с. 2974-2979.
18. База данных термических констант веществ. Электронная версия под ред. В.С.Юнгмана, 2006 г., <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv>
19. Бабанлы М.Б., Машадиева Л.Ф., Бабанлы И.М. Термодинамическое исследование иодидов таллия методом электродвижущих сил // Научные труды АзТУ. Фундаментальные науки, 2011, т.Х (39), №3, с.122-125.

GÜMÜŞ-TALLIUM YODİDLƏRİNİN ELEKTRİK HƏRƏKƏT QÜVVƏSİ ÜSULU İLƏ TERMODİNAMİK TƏDQIQI

M.B.BABANLI, L.F.MƏŞƏDİYEVA

XÜLASƏ

(-) AgI (solid) / Ag₄RbI₅(solid) / (Ag in alloys) (solid) (+)
tipli qatılılıq elementlərinin 300-360 K temperatur intervalında EQ-nin ölçülməsi ilə AgI-TII-I sistemi öyrənilmişdir. Bərkfaza tarazlıqları diaqramı qurulmuş sistemdə AgTII₂, AgTl₂I₃ və AgTl₃I₅ birləşmələrinin əmələ gəlməsi təsdiq edilmişdir. EQ-nin temperatur asılılığı tənlikləri əsasında gümüş yodidinin və gümüşün xəlitələrdə parsial termodinamik funksiyaları $\overline{\Delta G}$, $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta S}$ hesablanmışdır. AgI-TII-I sisteminin bərkfaza tarazlıqları diaqramına əsaslanaraq hesablanmış parsial molyar kəmiyyətlər, həmçinin AgI və tallium yodidlərinin termodinamik funksiyalarından istifadə edərək qeyd olunan üçlü birləşmələrin əmələgəlmə standart termodinamik funksiyaları və standart entropiyaları hesablanmışdır.

Açar sözlər: gümüş-tallium yodidləri, AgTII₂, AgTl₂I₃, AgTl₃I₅, EQ üsulu, termodinamik xassələr, əmələgəlmə istiliyi, əmələgəlmə Gibbs sərbəst enerjisi, entropiya.

THERMODYNAMIC RESEARCH OF THALLIUM-SILVER IODIDES BY ELECTRO-MOTIVE FORCE METHOD

M.B.BABANLY, L.F.MASHADIYEVA

SUMMARY

The Ag-Tl-I system has been investigated in AgI-TII-I composition area by EMF measurements of concentration chains of the following type

(-) AgI (solid) / Ag₄RbI₅(solid) / (Ag in alloys) (solid) (+)
at 300-360 K temperature range diagrams of solid-phase equilibriums are constructed and the formation of compounds AgTII₂, AgTl₂I₃ and AgTl₃I₅ are confirmed. From the equations of EMF temperature dependences the partial thermodynamic functions $\overline{\Delta G}$, $\overline{\Delta H}$, $\overline{\Delta S}$ of silver iodide and pure silver in alloys are calculated. Based on diagrams of solid-phase equilibriums of the AgI-TII-I system and using obtained partial molar values and appropriate data for AgI and thallium iodides the standard thermodynamic functions of formation as well as standard entropy of the above-mentioned ternary compounds are calculated.

Key words: Silver-thallium iodides, AgTII₂, AgTl₂I₃, AgTl₃I₅, EMF method, thermodynamic properties, heat of formation, standard Gibbs energy of formation, entropy.

Поступила в редакцию: 20.09.2011 г.

Подписано к печати: 03.10.2011 г.