

УДК 546.62:546.492:546.732

А. Е. Соколовский

Белорусский государственный технологический университет

ГИДРОКСОКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$

Методами потенциометрического титрования и диализа изучен процесс гидролиза в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ при концентрациях ионов металлов 0,01 моль/л, мольном отношении $Fe^{3+} : Co^{2+} = 1 : 1$, ионной силе 0,3 моль/л ($NaNO_3$), температуре $(25 \pm 0,1)^\circ C$ в интервале значений pH от 1,5 до 2,4. Рассчитано распределение различных аква- и гидроксокомплексов Fe (III) и Co (II) в зависимости от значения pH раствора в области, предшествующей выпадению гидроксидных осадков. Установлено, что ионы Fe (III) образуют гомополиядерные гидроксокомплексы, а гетерополиядерных гидроксокомплексов Fe (III) и Co (II) не обнаружено. Проведенные исследования могут быть использованы при разработке технологии очистки сточных вод.

Ключевые слова: железо, кобальт, потенциометрия, диализ, гидроксокомплексы.

Для цитирования: Соколовский А. Е. Гидроксокомплексобразование в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 35–39.

A. E. Sokolovsky

Belarusian State Technological University

**STUDY OF HYDROXOCOMPLEXES FORMATION
IN $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ SYSTEM**

The hydrolysis processes in the system $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ have been investigated by potentiometric titration and dialysis methods. The experimental data have been obtained under following conditions: ions concentration – 0.01 mol/l, molar ratio $Fe^{3+} : Co^{2+} = 1 : 1$, ionic strength – 0.3 mol/l ($NaNO_3$), temperature – $(25 \pm 0.1)^\circ C$, pH-range – 1.5–2.4. The distribution of different Fe (III) and Co (II) forms upon pH value has been calculated upon experimental data. It has been established that Fe (III) and Co (II) not form heteronuclear hydroxocomplexes. The conducted research can be used in the development of wastewater treatment technology.

Key words: iron, cobalt, potentiometry, dialysis, hydroxocomplexes.

For citation: Sokolovsky A. E. Study of hydroxocomplexes formation in $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$ system. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 35–39 (In Russian).

Введение. Растворы солей железа (III) используются в качестве коллектора при очистке воды от различных примесей, в том числе от ионов токсичных металлов. В частности, известно, что при гидролизе ионов Fe^{3+} осаждается ион Hg^{2+} [1]. Изучение гидролитического взаимодействия ионов Fe^{3+} с ионами Co^{2+} до настоящего времени не проводилось, поэтому целью данной работы является исследование гидролиза катионов в системе $Fe^{3+} - Co^{2+} - NO_3^- - H_2O$.

Основная часть. Для приготовления исходных растворов использовались нитраты железа (III) и кобальта (II), полученные растворением карбонильного железа и нитрата кобальта (II) в азотной кислоте квалификации «х.ч.».

Определение содержания ионов железа (III) и кобальта (II) в секциях диализатора и исходных растворах проводили следующим образом. Сумму железа (III) и кобальта (II) определяли обратным комплексонометрическим титровани-

ем раствором меди (II) в присутствии ПАН [2]. Затем к другой порции раствора добавляли избыток NaF для маскировки ионов железа (III) и методом обратного титрования определяли концентрацию кобальта (II). Концентрацию железа (III) находили по разности.

Растворы для исследований готовили следующим образом. В мерные колбы вводили последовательно расчетные объемы растворов ионов металлов, добавляли раствор с концентрацией 1 моль/л $NaNO_3$ в количествах, необходимых для поддержания постоянной ионной силы, а затем – раствор $NaOH$ с концентрацией 0,2 моль/л в определенном отношении к количеству ионов металлов, находящихся в растворе. После термостатирования в течение 2 ч при температуре $25^\circ C$ к растворам добавляли дистиллированную воду до необходимого объема. Приготовленные растворы выдерживали в термостате при температуре $25^\circ C$ на протяжении 7 сут для установления

равновесия. Образование осадка в приготовленных растворах не происходило.

Условия проведения эксперимента поддерживали следующими: концентрация ионов металлов – 0,01 моль/л; в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ суммарная концентрация ионов металлов составляла 0,02 моль/л при мольном отношении $\text{Fe}^{3+} : \text{Co}^{2+} = 1 : 1$; ионная сила – 0,3 моль/л (NaNO_3); температура ($25 \pm 0,1$)°C поддерживалась с помощью воздушного термостата. Время выдерживания растворов в диализаторе составляло 7 сут. Определение pH растворов проводили на иономере И-150 через 7 сут после приготовления.

Для исследования гидролиза служили методы pH-метрического титрования и диализа. Для измерения pH использовали иономер И-160 с термостатируемой pH-метрической ячейкой. Интегральная и дифференциальная кривые потенциометрического титрования раствора $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ представлены на рис. 1.

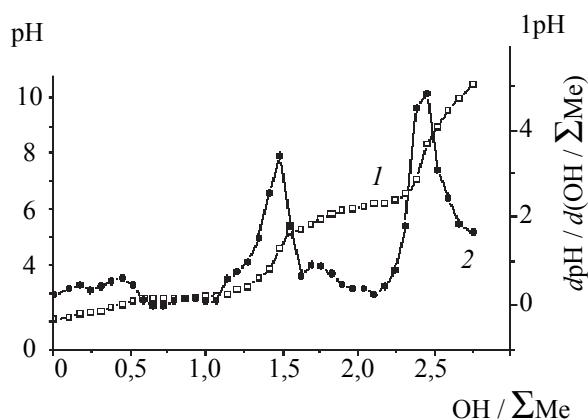


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$: 1 – интегральная; 2 – дифференциальная

Кривая титрования раствора $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ (рис. 1) содержит две области. Первая область в интервале $\text{pH} = 1,0 - 2,5$ отвечает титрованию азотной кислоты. В связи с тем, что она не представляет интереса, эта часть кривой не рассматривается. Вторая область кривой титрования отвечает титрованию кислотных форм железа (III) и кобальта (II) и характеризуется наличием двух скачков. Первый из них при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 1,5$ соответствует нейтрализации железа (III). Следующий происходит при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} = 2,5$. Судя по величине pH, его можно отнести к нейтрализации ионов кобальта (II). Скачков, отвечающих нейтрализации каких-либо других гидроксоформ, не обнаружено.

Таким образом, метод потенциометрического титрования не позволил для систем $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ выявить взаимодействие

между ионами. Однако это не может быть доказательством отсутствия взаимодействия, так как дифференцированное потенциометрическое титрование различных гидроксоформ возможно только при достаточном различии в их константах диссоциации.

Исследования диализа индивидуальных ионов не проводились, так как состояние ионов железа (III) и кобальта (II) методом диализа изучалось ранее [3–5].

В таблице приведены коэффициенты диализа железа (III) и кобальта (II) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, равновесные pH растворов.

pH растворов и коэффициенты диализа железа (III) и кобальта (II) в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$

OH / ΣMe	pH	d (железа)	d (кобальта)
1,0	1,51	1,0	1,0
0,5	1,62	1,0	1,0
0	1,80	0,68	1,0
0,25	1,96	0,50	1,0
0,5	1,98	0,36	1,0
0,75	2,02	0,16	1,0
1,0	2,15	0,07	1,0
1,25	2,40	0,05	1,0

Коэффициенты диализа были рассчитаны по формуле

$$d = \frac{c_{\text{ф}}}{c_{\text{р}}}, \quad (1)$$

где $c_{\text{ф}}$ и $c_{\text{р}}$ – концентрации иона металла.

Определяли концентрацию моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм.

Разделив числитель и знаменатель в этой формуле на общую концентрацию металла в системе, можно найти молярную долю данной формы в растворе ω . Поскольку $\omega_{\text{м}} + \omega_{\text{п}} = 1$, то доля полиядерных форм в растворе равна

$$\omega_{\text{п}} = \frac{1-d}{1+d}. \quad (2)$$

Молярные концентрации моноядерных ($c_{\text{м}}$) и полиядерных ($c_{\text{п}}$) форм рассчитывали по уравнению [3]:

$$d = \frac{0,5c_{\text{м}}}{c_{\text{п}} + 0,5c_{\text{м}}}, \quad (3)$$

где d – коэффициент диализа; $c_{\text{м}} + c_{\text{п}} = 0,01$ моль/л.

Как следует из приведенных данных, в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при увеличении отношения OH / Me коэффициенты диализа железа (III) при отношении $\text{OH} / \Sigma\text{Me} > 0$ снижаются.

Это свидетельствует об образовании в изученной области полиядерных гидроксокомплексов железа (III). Коэффициенты диализа кобальта (II) в изученном интервале рН постоянны и равны 1. Это указывает на присутствие в изученной области только полиядерных гидроксокомплексов железа (III).

Уравнения для ступенчатых констант моноядерного гидролиза

$$K_{1r} = \frac{C_{\text{MOH}^{(z-1)+}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{M}^{z+}}}, \quad (4)$$

$$K_{2r} = \frac{C_{\text{MOH}^{(z-2)+}} C_{\text{H}^+}}{C_{\text{M}^{(z-1)+}}}, \quad (5)$$

выраженные через доли гидроксоформ в растворе, принимают вид

$$K_{1r} = \frac{w_1 C_{\text{H}^+}}{w_0}, \quad (6)$$

$$K_{2r} = \frac{w_2 C_{\text{H}^+}}{w_1}, \quad (7)$$

где w_0 , w_1 и w_2 – доли акваионов моногидроксоформы и дигидроксоформы соответственно.

Сумма всех форм данного металла в растворе равна 1, т. е.

$$w_0 + w_1 + w_2 + w_{\text{II}} = 1. \quad (8)$$

Решение системы уравнений (4)–(8) позволяет найти доли различных форм в растворе в зависимости от равновесного значения рН. С учетом условий проведения эксперимента (величина ионной силы, фоновый электролит, температура) для расчетов взяты следующие константы гидролиза: $pK_1 = 2,2$, $pK_2 = 3,47$, $pK_3 = 6,33$ для железа (III) и $pK_1 = 9,4$, $pK_2 = 9,6$ для кобальта (II) [6]. Результаты представлены на рис. 2.

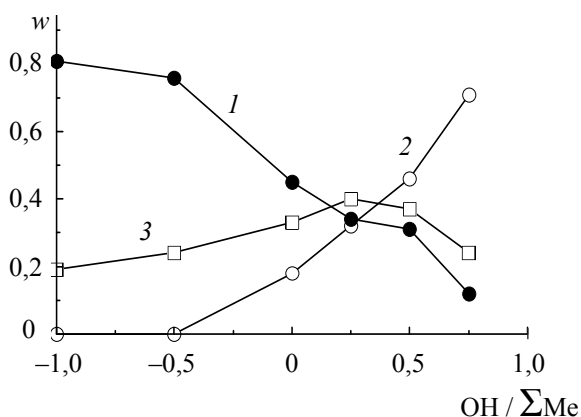


Рис. 2. Распределение комплексных форм в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$:

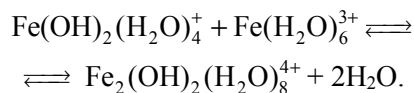
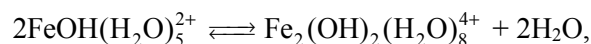
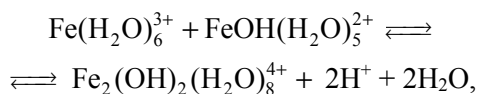
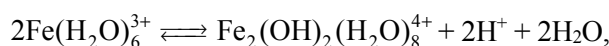
1 – $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$; 2 – полиядерные комплексы Fe^{3+} ;
3 – $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$

При расчете диаграммы принимались следующие допущения. Гидролиз железа по второй и третьей ступеням не учитывали. При таких значениях рН, когда гидролиз по второй и третьей ступеням еще не протекает, практически все железо, содержащееся в растворе, включается в состав гидроксокомплексов. Под полимерными формами подразумеваются все полимерные формы независимо от их ядерности, что, однако, не влияет на кривые распределения аквакомплексов и моноядерных гидроксокомплексов. Фазовый переход полиядерных форм в осадок не учитывали, так как этот процесс не влияет на распределение моноядерных гидроксокомплексов в состоянии равновесия.

При увеличении отношения $\text{OH} / \Sigma\text{Me}$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов железа (III). Доля моноядерных гидроксоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%.

Таким образом, кривые распределения различных форм железа (III) соответствуют экспериментальным данным.

В [7] показано, что начальной стадией полимеризации является объединение моноядерных форм с образованием димеров. На кривой распределения полиядерных форм Fe (III) (рис. 2, кривая 3) при рН = 2,0 наблюдается излом, причем доля железа (III) в составе полимеров не превышает 20%. Очевидно, до этого значения рН протекает стадия полимеризации. Димеры имеют формулу $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$. С учетом этого димеризация может идти по следующим уравнениям:



Рассмотрим данную систему при рН = 2,0, когда в растворе присутствуют моно-, дигидроксоформы и акваионы железа (III), причем доля полиядерных форм составляет 20%. Как уже указывалось, при этих условиях моноядерные формы объединяются в димеры. Однако объединение моноядерных форм в полимеры с одновременным отщеплением протона термодинамически, значительно менее выгодно, чем непосредственное образование полимерных форм из моноядерных гидроксокомплексов.

Приведенная схема хорошо согласуется с данными, полученными другими авторами. В работе [8] методами ЯМР и ЭПР было показано, что процесс полимеризации ионов железа (III) можно разделить на ряд стадий: образование димеров, формирование линейных полимеров из димеров, образование плоских полимеров, которые взаимодействуют между собой с образованием объемных частиц.

Расчеты показали, что в условиях эксперимента доля моноядерных комплексов кобальта (II) пренебрежимо мала по сравнению с долей аквакомплексов, поэтому на рис. 2 приведены только результаты расчетов для железа (III). При увеличении отношения $\text{OH}^- / \sum \text{Me}$ происходит постепенное снижение доли аквакомплексов железа (III). Доля моноядерных гидрохсоформ вначале возрастает, а затем уменьшается. Доля полиядерных форм быстро увеличивается и доходит до 70%, что совпадает с результатами работ [9–13].

На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ при гидролизе образуются только

полиядерные комплексы железа (III), а ионы Co^{2+} в реакцию с полиядерными комплексами железа (III) не вступают и гетерополиядерных гидрохсокомплексов не образуют.

Таким образом, в рамках одной методики изучено шесть систем, включающих ионы железа (III) с двухзарядными катионами. Это системы $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [9], $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [10], $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [11], $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Mn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [12] и система $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ [13]. В трех из них $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ установлено образование гетерополиядерных гидрохсокомплексов. В трех других, напротив, в процессе гидролиза образовывались только полиядерные формы железа (III).

Заключение. Методами диализа и потенциометрического титрования установлено, что в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ образуются полиядерные гидрохсокомплексы железа (III), а гетерополиядерные гидрохсокомплексы железа (III) и кобальта (II) не образуются.

Список литературы

1. Бакеев Т. Б. Очистка воды от ионов ртути (II): автореф. дис. ... канд. хим. наук. Караганда, 1993. 24 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
3. Копылович М. Н., Радион Е. В., Баев А. К. Схема процесса гетероядерного гидрохсокомплексобразования в системах $\text{Al}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{III}) - \text{Fe}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖНХ. 1995. Т. 40, вып. 6. С. 1037–1041.
4. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование в системе $\text{Fe}(\text{III}) - \text{Cr}(\text{III}) - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Вес. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 4. С. 5–8.
5. Радион Е. В., Залевская Т. Л., Баев А. К. Гетероядерное гидроксильное комплексообразование алюминия (III) с железом (III) // Вес. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. 1994. № 3. С. 9–14.
6. Давыдов Ю. П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск: Наука и техника, 1978. 223 с.
7. Бурков К. А., Лилич Л. С. Проблемы современной химии координационных соединений. Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. 134 с.
8. Криворученко О. П., Буянов Р. А., Федотов М. А. Особенности полимеризации аквакомплексов железа (III) // Термодинамика и структура гидрохсокомплексов в растворах: тезисы докл. II Всесоюз. совещания. Л., 1983. С. 18.
9. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидрохсокомплексобразование в системах $\text{Al}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{Pb}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2008. Вып. XVI. С. 14–16.
10. Соколовский А. Е., Радион Е. В., Рудаков Д. А. Гидрохсокомплексобразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Hg}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. 2002. Т. 75, вып. 11. С. 1780–1783.
11. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидрохсокомплексобразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cd}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // ЖПХ. 2003. Т. 76, вып. 3. С. 379–382.
12. Соколовский А. Е., Радион Е. В. Гидрохсокомплексобразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Zn}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Труды БГТУ. Сер. III, Химия и технология неорган. в-в. 2010. Вып. XVIII. С. 115–117.
13. Соколовский А. Е. Гидрохсокомплексобразование в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{Cu}^{2+} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ // Труды БГТУ. 2015. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 93–96.

References

1. Bakeev T. B. *Ochistka vody ot ionov rtuti (II). Avtoref. dis. kand. khim. nauk* [Water purification from mercury (II) ions. Abstract of thesis cand. of chem. sci.]. Karaganda, 1993. 24 p.
2. Shvartsenbakh G., Flashka G. *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 360 p.

3. Kopylovich M. N., Radion E. V., Bayev A. K. Scheme of the process of heteronuclear hydroxocomplex formation in the Al (III) – Cr (III) – NO₃⁻ – H₂O and Al (III) – Fe (III) – NO₃⁻ – H₂O. *ZhNKh* [Journal of Inorganic Chemistry], 1995, vol. 40, issue 6, pp. 1037–1041 (In Russian).
4. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Bayev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation in the Fe (III) – Cr (III) – NO₃⁻ – H₂O system. *Vesti akademii nauk Belarusi. Ser. khim. nauk* [News from the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series], 1994, no. 4, pp. 5–8 (In Russian).
5. Radion E. V., Zalevskaya T. L., Bayev A. K. Heteronuclear hydroxyl complexation of aluminum (III) with iron (III). *Vesti akademii nauk Belarusi. Ser. khim. nauk* [News from the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series], 1994, no. 3, pp. 9–14 (In Russian).
6. Davydov Yu. P. *Sostoyaniye radionuklidov v rastvorakh* [The state of radionuclides in solutions]. Minsk, Nauka i tekhnika Publ., 1978. 223 p.
7. Burkov K. A., Lilich L. S. *Problemy sovremennoy khimii koordinatsionnykh soedineniy* [Problems of modern chemistry of coordination compounds]. Leningrad, Izdatel'stvo LGU Publ., 1968. 134 p.
8. Krivoruchenko O. P., Buyanov R. A., Fedotov M. A. Features of polymerization of iron (III) aqua complexes. *Tezisy dokladov II Vsesoyuznogo soveshchaniya "Termodinamika i struktura gidroksokompleksov v rastvore"* [Abstracts of reports of II All-union meeting "Thermodynamics and structure of hydroxocomplexes in solutions"]. Leningrad, 1983, p. 18 (In Russian).
9. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplex formation in the Al³⁺ – Pb²⁺ – NO₃⁻ – H₂O and Fe³⁺ – Pb²⁺ – NO₃⁻ – H₂O systems. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2008, issue XVI, pp. 14–16 (In Russian).
10. Sokolovsky A. E., Radion E. V., Rudakov D. A. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Hg²⁺ – NO₃⁻ – H₂O system. *ZhPKh* [Journal of Applied Chemistry], 2002, vol. 75, issue 11, pp. 1780–1783 (In Russian).
11. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Cd²⁺ – NO₃⁻ – H₂O system. *ZhPKh* [Journal of Applied Chemistry], 2003, vol. 76, issue 3, pp. 379–382 (In Russian).
12. Sokolovsky A. E., Radion E. V. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Zn²⁺ – NO₃⁻ – H₂O system. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], series III, Chemistry and Technology of Inorganic Substances, 2010, issue XVIII, pp. 115–117 (In Russian).
13. Sokolovsky A. E. Hydroxocomplex formation in the Fe³⁺ – Cu²⁺ – NO₃⁻ – H₂O. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2015, no. 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances, pp. 93–96 (In Russian).

Информация об авторе

Соколовский Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: vecfmme@tut.by

Information about the author

Sokolovsky Aleksandr Evgen'yevich – PhD (Chemistry), Assistant Professor, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vecfmme@tut.by

Поступила 05.11.2020