

54
A15

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ им. проф. В. Ф. ЛУГИНИНА

На правах рукописи

М. М. АММАР

Термохимическое исследование некоторых борорганических соединений

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
кандидат химических наук
Г. Л. Гальченко,
профессор, доктор химических наук
С. М. Скуратов

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1965

54
A15

СК

ВВЕДЕНИЕ

Химия органических соединений бора в последние 15 лет развивается чрезвычайно интенсивно; за этот короткий срок синтезировано и описано очень большое количество борорганических соединений.

Ввиду многочисленности и разнообразия синтезированных борорганических веществ весьма важной задачей является разработка достаточно общего метода определения их теплот образования.

Наиболее общим методом определений теплот образования органических веществ является метод теплот сгорания. Попытки применения этого метода к борорганическим соединениям были сделаны лишь недавно; всего этим методом до настоящего времени исследовано только 13 таких веществ. Причины малочисленности работ по теплотам сгорания борорганических соединений следующие: при первых же попытках их сожжений в калориметрической бомбе выявилось, что они не сгорают нацело; как правило, остаются некоторые количества твердых продуктов неполного сгорания. В связи с этим такие авторитетные термохимики, как Прозен (США) и Скиннер (Англия) [1, 2], высказали даже сомнение по поводу возможности получения надежных данных по теплотам образования борорганических веществ методом теплот сгорания. Выявились также затруднения в учете тепловых эффектов побочных реакций. Образующаяся при сгорании борорганического вещества окись бора гидратируется. При проведении калориметрического определения необходимо установить, что гидратация закончилась в течение главного периода опыта. Конечный продукт гидратации — борная кислота частично растворяется в воде, имеющейся в бомбе. Необходимо оценить, какая часть борной кислоты переходит в раствор и какова концентрация раствора.

Следует отметить, что до недавнего времени не было надежных данных по теплотам образования окиси бора и борной кислоты, т. е. соединений, являющихся конечными продуктами сгорания. Таким образом, метод теплот сгорания не мог служить для получения данных по теплотам образования борорганических веществ.

В настоящее время последняя из перечисленных причин отпала: значения теплот образования окиси бора и борной кислоты установлены надежно и с достаточной точностью. Таким образом,

1 Зак. 458

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

254637

1

от преодоления остальных приведенных выше трудностей зависит возможность использования метода теплот сгорания, как достаточно общего метода определений теплот образования борорганических соединений.

В термохимической лаборатории им. Лугинина в МГУ в течение ряда лет проводятся работы по применению метода теплот сгорания к борорганическим соединениям. В результате этих работ [3, 4, 5] на примере сожжений боралкилов и эфиров алкилборных кислот была доказана возможность учета в результатах опытов некоторой неполноты сгорания (по-видимому, обычной в случае борорганических соединений) и тепловых эффектов побочных процессов между продуктами сгорания (гидратация окиси бора и частичное растворение борной кислоты).

Настоящая работа является продолжением проводимых в лаборатории работ с целью дальнейшего выявления возможностей применения метода теплот сгорания для других классов борорганических соединений. Объектами исследования в диссертации являлись *n*-трибутилборат $(n-C_4H_9O)_3B$, ангидрид ди-*n*-бутилборной кислоты $(n-C_4H_9)_2B-O-B(n-C_4H_9)_2$, *n*-дibuтил(амино)бор $(n-C_4H_9)_2BNH_2$ и *n*-дibuтил(*n*-бутиламино)бор $(n-C_4H_9)_2BNH(n-C_4H_9)$.

Текст диссертации состоит из четырех глав и приложения. В 1-й главе критически рассмотрены все предшествующие работы по определению теплот сгорания борорганических веществ, причем особое внимание обращалось на решение в этих работах методических вопросов. Во 2-й главе диссертации изложены основы метода теплот сгорания; глава написана на основе изучения важнейших литературных источников по этому вопросу. В 3-й главе описаны аппаратура и экспериментальные методики, применявшиеся в диссертационной работе при определении теплот сгорания исследовавшихся соединений. Приведено подробное описание калориметрической установки и описание аппаратуры и методик химического анализа продуктов сгорания борорганических веществ в бомбе. В 4-й главе помещены сведения о синтезе и очистке исследовавшихся веществ, описан способ отбора порций для сожжений (учитывая высокую реакционную способность этих веществ) и методика проведения сожжений; приведены подробные сведения о результатах опытов, а также их обсуждение.

В приложении к диссертации изложены метод расчета поправок на переход от значений теплот сгорания борорганических веществ в условиях сожжения к стандартным теплотам сгорания (поправки Уошберна). Вычислены теплоты некоторых реакций, протекающих с участием исследовавшихся соединений, а также реакций, используемых для синтеза этих веществ, критически рассмотрены работы по определению теплот образования алкилборатов и пересчитаны приведенные в них значения ΔH_f^0 с использованием более надежных и точных вспомогательных данных.

Выводы из обзора литературы по теплотам сгорания борорганических веществ

1. Борорганические вещества, как правило, не сгорают нацело в калориметрической бомбе.

Выбором благоприятных условий сожжения, по-видимому, можно для многих борорганических веществ достигнуть высокой степени сгорания ($\approx 99\%$ по бору и углероду) без употребления вспомогательных горючих веществ (кроме небольшого количества железной проволоки, посредством которой инициируют горение).

2. В случае достижения высокой степени сгорания твердые продукты неполного сгорания имеют простой состав и состоят главным образом из углерода (графита, реже аморфного), карбида бора и свободного бора; в газовой фазе при этом обычно отсутствует окись углерода.

В связи с простотой состава продуктов неполного сгорания возможен расчет поправки на неполноту сгорания.

3. Длительность главного периода опыта порядка 20—25 мин обычно достаточна для протекания в бомбе побочных процессов гидратации окиси бора до борной кислоты и частичного растворения этой кислоты в воде, имеющейся в бомбе.

4. Сведения о условиях сожжения азотсодержащих соединений бора в калориметрической бомбе крайне ограничены; до настоящей работы были определены теплоты сгорания только трех таких соединений; нет каких-либо рекомендаций по методике сожжений этих соединений.

5. Определение теплот сгорания борорганических веществ во вращающейся бомбе с использованием вспомогательных фторсодержащих горючих веществ и растворением продуктов сгорания в плавиковой кислоте [6] методически сложно. Такая методика была использована только для одного борорганического вещества. Главная трудность в ее применении — подбор подходящего вспомогательного горючего вещества и состава сжигаемой смеси, при котором достигается полнота сгорания. В случае неполноты сгорания при применении этой методики расчет поправки на неполноту сгорания едва ли возможен из-за сложности состава веществ, находящихся в бомбе после проведения сожжения.

6. Применение метода теплот сгорания без использования вспомогательных горючих веществ и проведение сожжений в статической бомбе [3, 4, 5] является более простым и при условии достижения высокой степени сгорания обеспечивает получение данных по теплотам сгорания борорганических веществ с точностью, лучшей 0,1%.

Аппаратура и экспериментальные методики

Определения теплот сгорания производились в прецизионном водяном калориметре с изотермической оболочкой. Употреблялась самоуплотняющаяся калориметрическая бомба с двумя вентилями

для ввода и выпуска газов; емкость бомбы $\approx 280 \text{ см}^3$. Кислород, использовавшийся для сжиганий, очищался от горючих примесей и двуокиси углерода.

Подъем температуры калориметра в опыте измерялся ртутным калориметрическим термометром палочного типа с точностью $0,0003^\circ$ термометра (1° термометра $\approx 0,67^\circ \text{C}$). При проведении температурных измерений были приняты меры для полного исключения ошибок за счет неравноделенности термометра и неточности поправок на калибр. Мешалка в калориметрическом сосуде приводилась в движение синхронным мотором (550 об/мин), что обеспечивало постоянство тепловыделения за счет трения ее о воду.

Исследуемое вещество в бомбе зажигалось от накаленной электрическим током железной проволоки. Энергия зажигания во всех опытах была постоянной. Для этого использовалось одно и то же количество проволоки ($d=0,1 \text{ мм}$, $l=10,0 \text{ см}$) и одно и то же питающее напряжение. О постоянстве энергии зажигания при этих условиях можно было судить по воспроизводимости времени зажигания ($0,05 \pm 0,01 \text{ сек}$), измеряющемуся электрическим секундомером ПВ-53-Л.

Температура воды в изотермической оболочке калориметра поддерживалась автоматически с точностью $\pm 0,003^\circ$ посредством электрического нагревателя, управляемого высокочувствительным контактным термометром и электронным реле.

Все сжигания проводились при 30 атм давления кислорода. Подъем температуры в опытах составлял $\approx 2^\circ$ термометра и исправлялся поправками на теплообмен и на выступающий столбик ртути термометра.

Начальная температура главного периода во всех опытах была $25,0^\circ$, продолжительность главного периода — от 20 до 25 мин. При такой продолжительности главного периода величина температурного хода в конечном периоде опыта была равной ходу в соответствующих опытах по определению теплового значения системы, что свидетельствовало о завершении побочных процессов гидратации окиси бора и частичного растворения борной кислоты в течение главного периода опыта.

Взвешивание объектов сжиганий производилось на весах ВМ-20 с чувствительностью $1 \cdot 10^{-5} \text{ г}$ прокалированным разновесом.

Тепловое значение калориметрической системы определялось сжиганием эталонной бензойной кислоты (теплота горения $6318,1 \text{ кал/г}$; $1 \text{ кал}=4,1840 \text{ Джоулей}$); точность определений составляла $0,02\%$ (в сериях из 7—8 опытов).

После проведения каждого сжигания исследуемого вещества производился количественный анализ содержащихся в бомбе двуокиси углерода и борной кислоты. Двуокись углерода определялась весовым методом по методике, описанной Россини (поглощение CO_2 аскаритом); взвешивание адсорбционных трубок про-

изводилось на весах АДВ-200 с употреблением противовеса для исключения поправки на потерю веса в воздухе. Точность определений составляла $0,0003 \text{ г}$ (установлено в серии опытов по определению двуокиси углерода после сжигания эталонной бензойной кислоты).

После определения двуокиси углерода бомбу вскрывали, внутреннюю ее часть обмывали теплой водой и в промывных водах оттитровывали щелочью сначала небольшое количество азотной кислоты, а затем после добавления маннита борную кислоту. Точность анализа составляла около $0,1\%$.

Небольшие количества твердых продуктов неполного сгорания, собранных из нескольких опытов, исследовались рентгенографически (фазовый анализ).

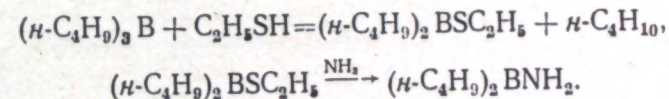
Образцы веществ и результаты определений их теплот сгорания

Образцы использовавшихся борорганических веществ были синтезированы в ИОХ АН СССР специально для термохимических определений из тщательно очищенных исходных веществ. Пути синтеза были выбраны так, чтобы синтезируемые вещества можно было надежно отделить перегонкой в вакууме от всех других веществ.

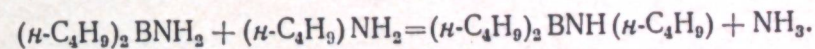
n-Трибутилборат был синтезирован из борной кислоты и *n*-бутилового спирта (брался в избытке); образующаяся по реакции вода удалялась в виде азеотропной смеси с бутиловым спиртом [7].

Ангидрид ди-*n*-бутилборной кислоты был получен исходя из препарата *n*-трибутилбора высокой степени чистоты взаимодействием его с водой [8].

Путь синтеза *n*-бутил(амино)бора можно представить следующей схемой реакций [9]:



Ди-*n*-бутил(бутиламино)бор был получен из ди-*n*-бутил(амино)бора по реакции переаминирования [8]:



Синтезированные вещества очищались многократным фракционированием в вакууме с применением насадки Гемпеля до достижения постоянного показателя преломления.

Очищенные образцы веществ имели следующие физико-химические характеристики:

1) *n*-трибутилборат $t_{\text{кип}} 59^\circ$ при 1 мм рт. ст. ; $n_D^{20} 1,4091$; $d_4^{20} 0,8560 \text{ г/см}^3$;

2) ангидрид ди-*n*-бутилборной к-ты $t_{\text{кип}} 103,3^\circ$ при 1,5 мм рт. ст.; $n_D^{20} 1,4287$; $d_4^{20} 0,7903$ г/см³;

3) (*n*-C₄H₉)₂BNH₂ $t_{\text{кип}} 61,5$ при 14 мм рт. ст.; $n_D^{20} 1,4271$; $d_4^{20} 0,7655$ г/см³;

4) (*n*-C₄H₉)₂BNH(*n*-C₄H₉) $t_{\text{кип}} 82,5$ при 3,5 мм рт. ст.; $n_D^{20} 1,4339$; $d_4^{20} 0,7762$ г/см³.

Предназначенные для сжигания навески веществ (по 0,3—0,4г) находились в запаянных шаровидных ампулах из стекла пирекс. Наполнение ампул производилось с помощью специально сконструированного прибора [5].

Поскольку исследовавшиеся вещества легко гидролизуются и склонны к окислению, наполнение ампул производилось в атмосфере чистого сухого аргона при пониженном его давлении.

Сгорание исследуемых веществ в бомбе происходило без взрыва. Во всех опытах были найдены лишь очень небольшие количества твердых продуктов неполного сгорания. Рентгенографический фазовый анализ этих продуктов показал, что они в случае сжиганий *n*-трибутилбората и ангидрида ди-*n*-бутилборной кислоты состоят из углерода (графита), карбида бора и бора. На рентгенограммах оставались неидентифицированными только несколько очень слабых линий. В случае сжиганий двух остальных азотсодержащих веществ рентгенофазовый анализ дал менее отчетливые результаты, так как продукты неполного их сгорания оказались не достаточно хорошо закристаллизованными. Вполне отчетливо в них удалось выявить наличие углерода (графита), менее отчетливо был идентифицирован кристаллический бор (следы); присутствие карбида и нитрида бора не было достоверно установлено. На рентгенограммах имелось больше, чем для первых двух сжигающихся соединений, очень слабых линий, которые не удалось идентифицировать. Степень сгорания по бору и углероду можно выразить отношениями количеств соответственно борной кислоты и двуокиси углерода, найденных в продуктах сгорания, к рассчитанным по навескам исследовавшихся веществ. В проведенных опытах степень сгорания составляла:

	$\frac{H_3BO_3_{\text{найд}}}{H_3BO_3_{\text{звмч}}}$	$\frac{CO_{2\text{найд}}}{CO_{2\text{звмч}}}$
	<i>n</i> -Трибутилборат	от 0,9740 до 0,9987
Ангидрид ди- <i>n</i> -бутилборной к-ты	от 0,9641 до 0,9939	от 0,9863 до 0,9936;
Ди- <i>n</i> -бутил (амино) бор	от 0,9682 до 0,9947	от 0,9899 до 0,9953;
Ди- <i>n</i> -бутил (бутиламино) бор	от 0,9770 до 0,9907	от 0,9924 до 0,9983.

Теплота сгорания каждого из исследовавшихся веществ была определена в серии из 6—8 опытов.

Теплота сгорания 1 г вещества при постоянном объеме и 25°С вычислялась по формуле:

$$-\Delta U_R = \frac{Q_{\text{общ}} - q_{\text{Fe}} - q_{\text{HNO}_3} + q_B + q_C + q_{\text{раств}} - q_w}{m}$$

где $Q_{\text{общ}}$ — общее количество тепла, выделившегося в калориметре, равное произведению из теплового значения на исправленный подъем температуры в опыте, q_{Fe} , q_{HNO_3} , q_B , q_C , $q_{\text{раств}}$ и q_w — поправки на сгорание железной проволоки, образование раствора азотной кислоты, на неполноту сгорания по бору и углероду, на частичное растворение борной кислоты и на приведение начальных и конечных веществ в бомбе к стандартным состояниям (поправки Уошберна).

Для иллюстрации роли всех поправочных величин ниже приведены их значения, а также величина $Q_{\text{общ}}$, для одного из опытов с *n*-трибутилборатом:

$Q_{\text{общ}} = 36\,011,1$ кал, $q_{\text{Fe}} = 11,3$ кал, $q_{\text{HNO}_3} = 1,0$ кал, $q_B = 1,9$ кал, $q_C = 5,3$ кал, $q_{\text{раств}} = 2,2$ кал, $q_w = 0,9$ кал. Таким образом, суммарная поправка на неполноту сгорания ($q_B + q_C$) составляет около 0,2% от общего количества тепла, выделившегося в опыте; поправка на растворение борной кислоты $q_{\text{раств}}$ — менее 0,1% от $Q_{\text{общ}}$. Следовательно, эти поправки можно находить грубо, например с точностью 10—15%.

Этот пример наглядно показывает, что некоторая неполнота сгорания борорганических соединений, если установлен состав продуктов неполного сгорания, не является препятствием для точного (лучше 0,1%) определения их теплот сгорания.

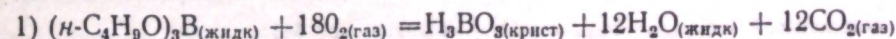
Полученные данные по теплотам сгорания исследовавшихся соединений и вычисленные значения их стандартных теплот образования приведены в табл. 1.

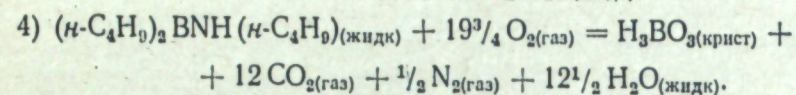
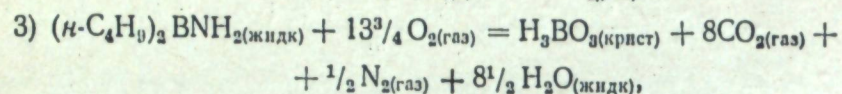
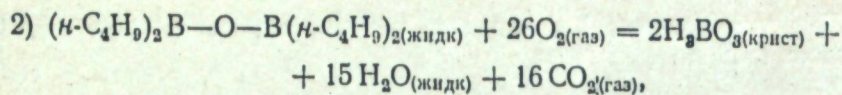
Таблица 1

Стандартные теплоты сгорания и теплоты образования исследованных борорганических соединений в жидком состоянии

№ п/п		$\Delta H_c^\circ(25^\circ\text{C})$ ккал/моль	Число определений	$\Delta H_f^\circ(25^\circ\text{C})$ ккал/моль
1	(<i>n</i> -C ₄ H ₉ O) ₃ B	-1925,2 ± 1,2	8	-284,7 ± 1,3
2	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ B—O—B(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂	-2839,7 ± 1,1	8	-212,8 ± 1,3
3	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ BNH ₂	-1499,4 ± 0,8	7	-95,2 ± 0,8
4	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₂ BNH(<i>n</i> -C ₄ H ₉)	-2136,0 ± 1,2	6	-108,1 ± 1,3

Значения ΔH_c° , приведенные в табл. 1, относятся к следующим уравнениям горения:





Погрешности величин ΔH_c^0 (табл. 1) выражены удвоенной квадратичной ошибкой среднего результата.

Используя полученные величины ΔH_c^0 и литературные данные по теплотам образования $H_2O(жидк)$ — 68,3149 ккал/моль, $CO_2(газ)$ — 94,0517 ккал/моль и $H_3BO_3(крист)$ — 261,5 ± 0,2 ккал/моль* (из $V(крист)$) были вычислены значения ΔH_c^0 , приведенные в табл. 1).

Молекулярные веса всех соединений вычислялись по международным атомным весам 1961 года.

Обсуждение полученных результатов

При сжиганиях всех 4-х веществ достигалась высокая степень сгорания, близкая в среднем к 99% по бору и углероду. При расчете поправки на неполноту сгорания было принято, что продукты неполного сгорания состоят только из бора и углерода, т. е. игнорировалось наличие в них карбида бора. Это упрощение не приводило к существенной ошибке, поскольку теплота образования карбида бора мала.

Фазовый состав продуктов неполного сгорания двух азотсодержащих веществ был установлен менее точно, ввиду их недостаточно хорошей закристаллизованности. Возможно, что в них сохранился помимо бора также и нитрид бора. Если допустить, что бор, не найденный в продуктах сгорания в виде H_3BO_3 , содержался в продуктах неполного сгорания только как нитрид бора, то значения ΔH_c^0 для $(n-C_4H_9)_2BNH(n-C_4H_9)$ и $(n-C_4H_9)_2BNH_2$ понизятся соответственно на 0,04 и 0,07%, т. е. изменятся в пределах их погрешностей.

После введения поправок на неполноту сгорания разброс результатов опытов во всех случаях заметно уменьшался, что можно рассматривать, как подтверждение правильности учета неполноты сгорания исследовавшихся веществ.

Представляет интерес сопоставление данных по теплотам образования борорганических веществ, найденных в диссертационной работе методом теплот сгорания и полученных другими методами.

* Вычислено на основании работ [6, 10, 11] и оцененного значения теплоты превращения $V(аморф) = V(крист)$, $\Delta H = -1,0$ ккал/г ат бора.

Теплота образования $(n-C_4H_9O)_3B(жидк)$ была получена в работе [12] из определений теплоты гидролиза этого соединения с использованием некоторых вспомогательных величин. Если результат работы [12] пересчитать, используя более достоверные значения теплот образования $n-C_4H_9OH$ — 78,09 ккал/моль и H_3BO_3 — 261,5 ккал/моль, то получим для теплоты образования $(n-C_4H_9O)_3B(жидк)$ $\Delta H_f^0 = -286,3 \pm 1,5$ ккал/моль. Это значение, по-видимому, требует некоторого уточнения, поскольку для его вычисления необходимо было использовать недостаточно надежные величины теплот растворения *n*-бутилового спирта (полученные в 1907 г.).

Нами методом теплот сгорания получено $\Delta H_f^0 = -284,7 \pm 1,3$ ккал/моль. Расхождение двух этих результатов 1,6 ккал/моль почти равно погрешности каждого из обоих определений.

Следует отметить, что при условии достижения достаточно высокой степени сгорания поправочные величины, используемые при расчете теплот сгорания борорганических соединений, оказывают меньшее влияние на конечный результат, чем вспомогательные величины, необходимые при определениях теплот гидролиза (теплоты растворения продуктов гидролиза и др.). Таким образом, применение метода теплот сгорания (при высокой степени сгорания и надежной идентификации продуктов неполного сгорания) является предпочтительным для определений теплот образования борорганических веществ по сравнению с методом определений теплот гидролиза.

Выводы

1. Критически рассмотрены вопросы методики определений теплот сгорания борорганических соединений во всех опубликованных работах.

2. На примере исследовавшихся борорганических соединений, содержащих кислород и азот, подтверждена возможность использования метода теплот сгорания и употреблявшейся методики для получения точных данных по теплотам образования борорганических соединений.

3. Определены теплоты сгорания и вычислены стандартные теплоты образования следующих соединений в жидком состоянии $(n-C_4H_9O)_3B$, $(n-C_4H_9)_2B-O-B(n-C_4H_9)_2$, $(n-C_4H_9)_2BNH_2$, $(n-C_4H_9)_2BNH(n-C_4H_9)$.

Точность определений теплот сгорания составляет 0,04—0,06%.

Полученное значение теплоты образования $(n-C_4H_9O)_3B$ совпадает в пределах погрешностей с результатом, полученным из определений теплоты гидролиза этого соединения. Данные по теплотам сгорания и теплотам образования трех остальных соединений получены впервые.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Johnson W. H., Jaffe J., Prosen E. J. «J. Res. Natl. Bur. Stand», 65A, 71, 1961.
2. Skinner H. A. Modern aspects of thermochemistry. Lect. Monogr. and Repts. Roy. Inst. Chem. № 3, 52, 1958.
3. Гальченко Г. Л., Варущенко Р. М., Бубнов Ю. Н., Михайлов Б. М. ЖОХ, 32, 284, 1962.
4. Гальченко Г. Л., Варущенко Р. М., Бубнов Ю. Н., Михайлов Б. М. ЖОХ, 32, 2405, 1962.
5. Гальченко Г. Л., Варущенко Р. М. ЖФХ, 37, 2513, 1963.
6. Good W. D., Månsson M., McCullough J. P. Symposium on Thermochemistry and Thermodynamics. Lund, Sweden, July, 1963.
7. Lappert M. F. «Chem. Revs.», 56, 959, 1956.
8. Михайлов Б. М., Вавер В. А., Бубнов Ю. Н. ДАН СССР, 126, 575, 1959.
9. Михайлов Б. М., Бубнов Ю. Н. «Изв. АН СССР», ОХН, 10, 1872, 1960.
10. Гальченко Г. Л., Корнилов А. Н., Тимофеев Б. И., Скуратов С. М. ДАН СССР, 127, 1016, 1959.
11. Prosen E. J., Johnson W. H., Pergiel F. Y. «J. Res. Natl. Bur. Stand.», 62, 43, 1959.
12. Charnley T., Skinner H. A., Smith N. B. «J. Chem. Soc.», № 6, 2288, 1952.

Работы по материалам диссертации

1. Гальченко Г. Л., Аммар М. М., Скуратов С. М., Бубнов Ю. Н., Михайлов Б. М. «Вести. Моск. ун-та», сер. хим., № 2, 1965 (в печати).
2. Гальченко, Г. Л., Аммар М. М., Скуратов С. М., Бубнов Ю. Н., Михайлов Б. М. «Вести. Моск. ун-та», сер. хим., № 3, 1965 (в печати).

254637

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

Л-49048.

Заказ 458.

Подписано в печать 18/1 1965 г.

Объем 0,75 печ. л.

Формат 60×90/16

Тираж 200 экз.

Типография Изд-ва МГУ. Москва, Ленинские горы

211