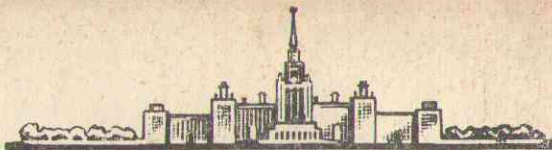


54
А 82



ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра радиохимии

В. И. ИРКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ В ЖИДКИХ
МЕТАЛЛАХ (ЦИНК, ОЛОВО, ИНДИЙ)

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА • 1971

СК

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета МГУ.

Научные руководители: доктор химических наук С. Н. Крюков, кандидат химических наук Е. А. Солдатов.

Официальные оппоненты: доктор химических наук Ю. В. Горюнов, доктор технических наук И. С. Куликов.

Ведущее предприятие — указано в решении Ученого совета.

Автореферат разослан 1971 г.

Защита диссертации состоится на заседании Ученого совета № 1 отделения неорганической и аналитической химии химического факультета МГУ.

О дне и времени защиты будет сообщено в газете «Вечерняя Москва» за 10 дней.

Защита предполагается в 1971 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Ученый секретарь
кандидат химических наук — (Л. А. Кучеренко)

54
A 821

Коэффициенты самодиффузии являются важными характеристиками жидких металлов. Знание этих величин дает возможность судить о структуре жидкостей и механизмах движения атомов в них. Коэффициенты самодиффузии можно использовать для оценки вязкости жидких металлов. Экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии могут быть полезны для решения различных технологических задач, связанных с использованием металлов в жидком состоянии.

Обзор литературных данных по самодиффузии жидких металлов показывает, что она изучена лишь для немногих металлов, причем исследования обычно проведены в узких интервалах температур. Недостаток экспериментальных данных не позволяет сделать определенного вывода об общем виде уравнения температурной зависимости коэффициента самодиффузии в жидких металлах. Остается также нерешенным вопрос о механизме диффузии атомов в жидких металлах.

Не установлено до сих пор однозначной связи между коэффициентом самодиффузии и вязкостью. Существует несколько уравнений, связывающих коэффициент самодиффузии и вязкость, полученных исходя из различных представлений о движении атомов в жидкости. Эти уравнения, однако, пригодны лишь для оценки коэффициентов самодиффузии в жидких металлах.

Обзор методов измерения коэффициентов самодиффузии в жидких металлах показывает, что обычно применяемые методы сложны в экспериментальном отношении и не обеспечивают хорошего выполнения граничных условий. Наиболее распространенным является метод, предложенный Андерсоном и Саддингтоном в 1948 году. Суть метода заключается в следующем. Запаянный с одного конца капилляр, заполненный металлом с введенным в него радиоактивным изотопом, погружается открытым концом в сосуд с нерадиоактивным металлом. Металл в сосуде обычно перемешивают, например, продуванием инертного газа. Для определения коэффициента самодиффузии изучают распределение радиоактивного изотопа в системе после изотермической выдержки. Существенным недостатком метода является возможность вымывания радиоактивного металла из капилляра при перемешивании. Из изложенного сле-

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Кыргызской ССР

дует необходимость разработки новых простых методов измерения коэффициентов самодиффузии в жидких металлах, а также проведение исследований в возможно более широких температурных границах.

Для определения коэффициентов самодиффузии в жидких металлах предложен метод, основанный на изотопном обмене через газовую фазу. Он представляет собой модифицированный применительно к жидким металлам вариант метода изотопного обмена, развитого в работах Несмеянова, Хуховицкого, Куликова. Для определения коэффициента самодиффузии в жидких металлах с малым давлением пара предложен метод диффузии в капилляре, основанный на диффузии радиоактивного вещества из тонкого слоя в полубесконечный образец. Методом изотопного обмена исследована температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидком цинке. Самодиффузия жидких олова и индия исследована методом диффузии в капилляре.

ТЕОРИЯ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФфуЗИИ В ЖИДКИХ МЕТАЛЛАХ

В методе изотопного обмена эксперимент ставится следующим образом. Два образца жидкого металла, в один из которых введен радиоактивный изотоп, нагреваются в закрытой ячейке. Нерадиоактивный образец металла (акцептор) заливается в кварцевый капилляр, что предотвращает конвекцию в нем и обеспечивает необходимую длину образца. Радиоактивный образец (донор) помещают в ванну. Обменная площадь и объем акцептора значительно меньше обменной площади и объема донора.

Кинетика изотопного обмена определяется тремя процессами — конденсацией на обменной поверхности акцептора, испарением с поверхности и диффузией с поверхности вглубь образца. Краевые и начальные условия для этого случая имеют вид:

$$-D \frac{\partial c_a(x, t)}{\partial x} = \kappa \varepsilon [c_0 - c_a(x, t)];$$

$$c_a(x, 0) = 0; \quad S_d \gg S_a; \quad \text{здесь}$$

- S_d, S_a — обменные площади донора и акцептора, см^2 ;
- c_a — концентрация радиоактивных атомов в акцепторе, $\text{ат}/\text{см}^3$;
- c_0 — концентрация радиоактивных атомов в доноре, $\text{ат}/\text{см}^3$;
- D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$;
- ε — скорость испарения, $\text{см}/\text{сек}$;
- x — координата, см ;
- κ — коэффициент сопротивления потоку пара от донора к акцептору.

Решение диффузионного уравнения с такими крайними и начальными условиями выглядит следующим образом:

$$c_a/c_0 = \text{erfc} \xi - \exp(2\xi\sqrt{\tau} + \tau) \text{erfc}(\xi + \sqrt{\tau}),$$

где $\xi = x/2\sqrt{Dt}$; $\tau = \kappa^2 \varepsilon^2 t / D$; $\text{erfc} \xi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-t^2} dt$.

Общее количество вещества (Q), перешедшего из донора в акцептор, находится интегрированием уравнения распределения концентрации.

$$Q/c_0 S_a = \left[\kappa \varepsilon t / D \right] (\exp \tau \text{erfc} \sqrt{\tau} + 2\sqrt{\tau/\pi} - 1).$$

Для большинства жидких металлов обычно величина $\tau \sim 10^2$, что позволяет для этого случая представить величины $\text{erfc} \xi$ и $\text{erfc}(\xi + \sqrt{\tau})$ в виде асимптотического ряда.

$$\text{erfc}(\sqrt{\tau}) = \left[\exp(-\tau) / \sqrt{\tau/\pi} \right] (1 - 1/2\tau + 1/3^2 \tau^2 - \dots).$$

Ошибка разложения оказывается меньше последнего взятого члена, ограничившись первыми членами разложения, получим

$$c_a/c_0 = \text{erfc} \xi - \exp(-\xi^2) / (\sqrt{\tau/\pi} + \sqrt{\pi} \xi),$$

$$Q/c_0 S_a = 2\sqrt{D\varepsilon/\pi} (1 + 1/2\tau - \sqrt{\pi}/2\sqrt{\tau}).$$

Относительная ошибка первого уравнения меньше $\exp(-\xi^2) / (\sqrt{\tau/\pi} + \sqrt{\pi} \xi)$, второго — меньше $\kappa \varepsilon t / \sqrt{\pi D}$.

Очевидно, что с увеличением времени отжига величины ошибок уменьшаются.

При достаточно больших τ последние уравнения принимают вид

$$C_a/C_0 = \alpha k \xi,$$

$$Q/C_0 S_a = 2\sqrt{Dt/\pi} - \theta/\alpha \epsilon.$$

Проверку выполнимости этих уравнений в эксперименте можно проводить по графикам $\xi_{\text{исп}} = f(x)$ и $\theta/C_0 S_a = f(\sqrt{\epsilon})$.

Таким образом, при достаточно больших скоростях испарения (и, следовательно, больших τ) кинетика изотопного обмена мало зависит от параметров испарения (ϵ и κ) и определяется в основном коэффициентом диффузии.

Коэффициенты самодиффузии определяют по тангенсам углов наклона графиков зависимости ξ от x или $Q/C_0 S_a$ от $\sqrt{\epsilon}$.

Описанный метод определения коэффициентов самодиффузии жидких металлов прост в экспериментальном отношении, позволяет определять коэффициенты самодиффузии с хорошей точностью при надежном выполнении граничных условий, а также дает возможность работать в достаточно широких температурных границах. Коэффициент самодиффузии можно определять как после однократной изотермической выдержки с последующим изучением распределения концентрации радиоактивных атомов в акцепторе, так и методом многократных изотермических выдержек, после каждой из которых измеряется интегральная активность акцептора. Следует также отметить такое преимущество метода, как возможность определения коэффициентов самодиффузии без предварительного определения скорости испарения и коэффициента сопротивления потоку пара.

Коэффициенты самодиффузии в жидких металлах, имеющих небольшие давления пара в нужном температурном интервале, неудобно измерять методом изотопного обмена через газовую фазу. Понаблюдались бы слишком большие времена отжига и слишком большие длины образцов-акцепторов, чтобы удовлетворить условию больших τ и условию полубесконечности образца. В этом случае коэффициенты самодиффузии можно определять методом диффузии

в капилляре. Эксперимент ставится следующим образом.

На один из торцов залитого в кварцевый капилляр металла наносится тонкий слой этого же металла, содержащий радиоактивный изотоп. Решение второго уравнения Фика для диффузии из тонкого слоя в полубесконечный образец выражается уравнением:

$$C_x = \left(Q/S\sqrt{\pi Dt} \right) \exp(-x^2/4Dt).$$

Здесь

Q — количество радиоактивного изотопа в нанесенном слое, ат;

C_x — концентрация радиоактивных атомов в образце на глубине x см, ат/см³;

D — коэффициент самодиффузии, см²/сек;

t — время изотермической выдержки, сек;

S — площадь поперечного сечения образца, см².

Если измерит удельную активность образца (i) на глубине x и интегральную активность нанесенного слоя I_0 , то

$$i = \left[I_0/S\sqrt{\pi Dt} \right] \exp(-x^2/4Dt).$$

Коэффициент самодиффузии определяют обычно по тангенсу угла наклона графика $\lg i$ от x^2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения коэффициента самодиффузии в жидком цинке проводили методом изотопного обмена через газовую фазу. Методика эксперимента заключается в следующем. Два образца металла — донор и акцептор — загрузали в кварцевую ячейку с сухим шлифом объемом около двух см³. Ячейка помещалась в соединенную с вакуумной системой кварцевую трубу, вставленную в печь. Особым манипулятором сухой шлиф ячейки можно было открывать и закрывать внутри кварцевой трубы, не нарушая вакуума. Рядом с обменной ячейкой была смонтирована платинородиевая термомпара для измерения температуры. Измерение и регулировка

температуры осуществлялись с точностью $\pm 0,1^\circ$. В работе использовались цинк чистоты 99,99% и радиоактивный изотоп цинка Zn -65 удельной активности 145 мк/г.

Донором служил затятый в кварцевую пробирку цинк общим весом 5,4 и активностью 600 микрокири. Акцептор был изготовлен в виде затятого в кварцевый капилляр нерадиоактивного металла. Внутренний диаметр капилляра составлял 0,6-0,7 мм, длина - 25-30 миллиметров. Для того, чтобы цинк из капилляра при изотермической выдержке не выливался, капилляр погружался одним концом в тонкую кварцевую трубку, заполненную порошком молибдена. В отдельных случаях капилляру придавалась U-образная форма. Общая длина капилляра в этом случае доходила до 70 мм. У верхнего конца капилляра оставалось небольшое незаполненное металлом пространство длиной 1-3 миллиметра, что предотвращало вытекание металла вследствие увеличения его объема при плавлении и нагревании.

Следует отметить, что очень важно правильно заполнить капилляр металлом. Заливаемый в капилляр металл должен быть тщательно очищен от растворенных в нем газов, следов окислов и веществ, способных при нагревании давать газообразные продукты, так как при плавлении газы выделяются и разрывают столбик металла в капилляре. Для очистки металл нагревали в атмосфере водорода в течение 10 часов при температуре $450^\circ C$ и затем подвергали серии кристаллизации и плавлений в вакууме до полного прекращения выделения газов.

Заливка капилляров проводилась следующим образом. Чистый металл расплавляли в тигле в атмосфере аргона. Капилляр подсоединяли к вакуумной системе и некоторое время промывали горячим аргоном. Одновременно капилляр нагревали до температуры, примерно равной температуре плавления металла. Расплавленный металл засасывали в разогретый капилляр и охлаждали в атмосфере аргона. Кончик капилляра освобождали от металла стравливанием соляной кислотой. В отдельных случаях капилляры заполняли металлом в вакууме. Для опытов отбирали капилляры, видимая поверхность металла в которых не имела никаких дефектов и плотно прилежала к внутренней поверхности кварца.

Кварцевую ячейку с донором и акцептором помещали в вакуумную систему и откачивали до давления 10^{-5} тор. Затем в

систему напускали очищенный от кислорода и паров воды аргон. После напуска аргона сухой шпиль закрывали и проводили отжиг. При температурах до $700^\circ C$ время изотермической выдержки составляло 1 час, выше $700^\circ C$ - 40 минут.

После изотермической выдержки для определения коэффициента самодиффузии изучалось распределение радиоактивного металла в капилляре методом снятия слоев. Столбик радиоактивного металла извлекали из капилляра и срезали слои толщиной около одного миллиметра. Толщину снятых слоев измеряли на металлографическом микроскопе с точностью до 10^{-3} см. Измерение радиоактивности слоев проводилось на сцинтилляционном счетчике. Для расчета коэффициентов самодиффузии по экспериментальной кривой распределения находили отношения концентраций на глубинах, отличающихся в два раза $C_x/C_{2x} = \text{erfc } \xi / \text{erfc } 2\xi$. По специально оставленной таблице зависимости величины $\text{erfc } \xi / \text{erfc } 2\xi$ от ξ находили ξ . Значения коэффициентов самодиффузии вычислялись по уравнению $D = (\xi^2/t)^2 \cdot 1/4t$.

Исследования коэффициентов самодиффузии в жидких сплавах и индия были проведены методом диффузии в капилляре. Образец металла (99,99%), предварительно очищенный многократным плавлением в вакууме, заливали в кварцевый капилляр. Заполнение капилляра проводилось описанным выше методом. В одном из концов капилляра оставляли незаполненное металлом пространство длиной около 3 мм. С этой стороны в капилляр помещали кусочек олова, который содержал радиоактивный изотоп (I_n-113, I_n-114) активностью примерно 0,1 микрокири. Образец подвергался изотермической выдержке, после чего снималось распределение радиоактивных атомов по глубине. Время изотермической выдержки менялось от одного часа при низких температурах до 12 минут при температуре $1250^\circ C$. Регулировка температуры проводилась с точностью до $0,1^\circ$ при температурах до $801^\circ C$ и с точностью до 5° при температурах выше $801^\circ C$. Коэффициент самодиффузии рассчитывали методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона линейного участка графика $\lg C_x = \text{const} - 0,434 x^2/4Dt$. Распределение радиоактивных атомов по глубине образца исследовалось аналогичным описанному для цинка методом.

Для выявления возможной зависимости результатов экспе-

риента от диаметра использованных капилляров было проведено исследование влияния диаметра капилляра на коэффициент самодиффузии для жидких цинка, олова и индия. Коэффициент самодиффузии резко возрастает при диаметрах капилляров, больших 1,5–2 мм. Если диаметры капилляров меньше 0,9 мм, то результаты эксперимента практически не зависят от диаметра. Для олова при температуре 357°C при увеличении диаметра капилляра с 0,47 мм до 0,92 мм коэффициент самодиффузии возрастает всего на 3%, что гораздо меньше реальной среднеквадратичной ошибки отдельного измерения при исследовании температурной зависимости.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

а) температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого цинка

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого цинка была изучена в интервале 430–808°C. В этом интервале получено девять точек температурной зависимости коэффициента самодиффузии, каждая из которых является средним 5–10 точек, полученных из одной кривой распределения. Полученные результаты представлены в таблице № 1. Среднеквадратичные ошибки точек для доверительной вероятности 0,95 составляют 5–10%.

Таблица 1.

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого цинка

t°C	D · 10 ⁵ см ² /сек.	t°C	D · 10 ⁵ см ² /сек.
430	1,97	677	6,16
485	2,82	720	7,22
543	3,61	765	8,41
589	4,67	808	9,13
634	5,11		

Из данных, приведенных в таблице, методом наименьших квадратов рассчитаны энергия активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении для температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого цинка:

$$D = (1,60 \pm 0,28) \cdot 10^{-3} \exp[-(6135 \pm 240)/RT] \text{ см}^2/\text{сек} \cdot \text{Е кал/моль.}$$

Ошибки в уравнении приведены для доверительной вероятности 0,95.

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого цинка исследовалась в работах Ланге с сотрудниками и Нахтриба с сотрудниками. В каждой из работ было получено по 6 экспериментальных точек. Исследованные интервалы температур – 420–600 и 445–600°C. В обеих работах был использован метод Андерсона и Саддингтона. Из полученных данных рассчитаны уравнения температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого цинка:

$$D = 1,2 \cdot 10^{-3} \exp(-5600/RT) \text{ см}^2/\text{сек};$$

$$D = 0,82 \cdot 10^{-3} \exp(-5090/RT) \text{ см}^2/\text{сек}.$$

Экспериментальные точки, полученные в этих работах, примерно соответствуют результатам нашей работы. В целом наши данные можно считать более надежными, так как число экспериментальных точек больше и исследования проведены в более широких температурных границах. Результаты эксперимента подтверждают простоту и надежность определения коэффициентов самодиффузии в жидких металлах методом изотопного обмена через газовую фазу, благодаря чему удалось получить данные по самодиффузии жидкого цинка при температурах выше 600°C.

б) температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого олова

Измерения коэффициентов самодиффузии жидкого олова были проведены в интервале температур 251–1250°C. Было получено 16 точек температурной зависимости коэффициента самодиффузии (таблица № 2), каждая из которых является средним 10–15 точек,

полученных из кривой распределения радиоактивных атомов для одного образца. Средние квадратичные ошибки приведенных в таблице № 2 данных для доверительной вероятности 0,95 составляют примерно 5%.

Таблица 2.

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидком олове

Т°С	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек.}$	Т°С	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек.}$	Т°С	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек.}$
251	1,88	435	4,87	801	11,55
273	2,28	466	5,33	920	16,07
298	2,63	508	6,63	1050	17,30
324	3,37	568	7,71	1250	19,80
357	3,47	640	9,91		
385	4,29	727	10,95		

При анализе полученных данных оказалось, что зависимость коэффициента самодиффузии жидкого олова от $1/T^\circ\text{K}$ хорошо аппроксимируется прямой линией. Методом наименьших квадратов рассчитаны параметры уравнения температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого олова.

$$D = (0,73 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \exp [-(3780 \pm 134)/RT] \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Ошибки в уравнении указаны для доверительной вероятности 0,95. Работы по определению коэффициента самодиффузии жидкого олова, имевшиеся в литературе (Каррери с сотрудниками, Ма и Свелина), выполнены методом Андерсена и Саддингтона. Результаты работы Каррери с сотрудниками соответствуют уравнению $D = D_0 \exp(-E/RT)$:

$$D = 0,324 \cdot 10^{-3} \exp(-2768/RT) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Исследования проведены в интервале температур 267–683°С. В работе Ма и Свелина, исследовавших самодиффузию жидкого олова при температурах от 253 до 940°С, была получена нели-

нейная зависимость D от $1/T$:

$$D = 0,8 \cdot 10^{-5} T^{1/2} \exp(-9150/RT) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

В отличие от этой работы наши данные подтверждают экспоненциальную зависимость коэффициента самодиффузии жидкого олова от $1/T$. Следует отметить, что в нашей работе исследование проведено в более широких температурных границах. Кроме того, в работе Ма и Свелина использовались капилляры с диаметром 1 миллиметр. При высоких температурах вязкость жидкого металла сильно уменьшается, вследствие чего возрастает опасность конвекции, особенно при больших диаметрах капилляров.

в) температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого индия

Исследование температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого индия было проведено в интервале температур от 476 до 876°С. Было получено семь точек температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Все расчеты проводили также, как для олова. Полученные данные представлены в таблице № 3.

Таблица 3.

Температурная зависимость коэффициента самодиффузии жидкого индия.

Т°С	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек.}$	Т°С	$D \cdot 10^5 \text{ см}^2/\text{сек.}$
467	5,32	717	8,95
527	5,53	792	8,97
588	6,76	876	9,24
660	7,53		

Из полученных данных было рассчитано уравнение температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого индия.

$$D = (0,32 \pm 0,13) \cdot 10^{-3} \exp[-(2710 \pm 710)/RT] \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Ошибки указаны для доверительной вероятности 0,95. Эти результаты близки к результатам работы Каррери с сотрудниками, в которой было проведено исследование температурной зависимости коэффициента самодиффузии жидкого индия при температурах от 234 до 628°C.

$$D = 0,334 \cdot 10^{-3} \exp(-2554/RT) \text{ см}^2/\text{сек.}$$

Полученные нами при более высоких температурах данные подтверждают, что зависимость коэффициента самодиффузии жидкого индия от температуры в широком интервале температур не отклоняется от уравнения Аррениуса.

В целом результаты измерения коэффициентов самодиффузии жидких олова и индия подтверждают простоту и надежность метода диффузии в капилляре, благодаря чему удалось расширить исследованные области температур для самодиффузии жидких олова и индия.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод определения коэффициентов самодиффузии жидких металлов, основанный на изотопном обмене через газовую фазу.

2. Предложено использовать метод диффузии радиоактивных атомов из тонкого слоя для определения коэффициентов самодиффузии жидких металлов с малым давлением пара.

3. Проведена экспериментальная проверка предложенных методов.

4. Получены новые данные по самодиффузии жидких цинка, олова, индия в широких интервалах температур.

5. Показано, что температурные зависимости коэффициентов самодиффузии жидких цинка, олова, индия в широких интервалах температур строго подчиняются уравнению Аррениуса.

По материалам диссертации имеются следующие публикации.

1. С.Н.Крыков, Е.А.Солдатов, В.И.Ирков. Определение коэффициентов самодиффузии в жидких металлах методом изотопного обмена через газовую фазу, "Вестник Московского Университета", Химия, 12, № 2, 246, 1971.
2. С.Н.Крыков, Е.А.Солдатов, В.И.Ирков. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии в жидком олове, "Вестник Московского Университета", Химия, 12, № 3, 376, 1971.
3. В.И.Ирков. "Определение коэффициентов самодиффузии в жидких металлах", Сборник докладов на Юбилейной конференции молодых ученых МГУ 1970 г. "Современные проблемы химии", апрель 1970 г.

ПОДП. К ПЕЧАТИ 28/ХП-70 Г. Л-53853. Ф. 60х90/18
ФИЗ.П.Л. 1.0. ЗАКАЗ 2024. ТИРАЖ 200 ЭКЗ.

ОТПЕЧАТАНО НА РОТАПРИНТАХ В ТИП. ИЗД. МГУ
МОСКВА, ЛЕНГОРЫ.