

УДК 541.182.64:536.7

## МИКРОЭМУЛЬГИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕИОНОГЕННОГО ПАВ ТВИН-80 ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

М.В. Потешнова, Н.М. Задымова

(кафедра коллоидной химии; [zadyмова@colloid.chem.msu.ru](mailto:zadyмова@colloid.chem.msu.ru))

**На основе трехкомпонентной системы (Твин-80 – вода – толуол) получены микроэмульсии I типа по классификации Винзора, т.е. прямые микроэмульсии, находящиеся в равновесии с избытком масляной фазы. Исследовано влияние температуры на сольубилизационную емкость таких систем и проанализированы термодинамические функции процессов сольубилизации и микроэмульгирования.**

Микроэмульсии как термодинамически устойчивые системы, содержащие надмолекулярные самоорганизованные ансамбли ПАВ, обладают рядом уникальных свойств, исследование которых важно как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Как правило, микроэмульсии содержат не менее четырех компонентов, в то время как трехкомпонентные микроэмульсии образуются довольно редко. Поэтому и данные о термодинамических параметрах образования трехкомпонентных микроэмульсионных систем немногочисленны. Сравнительно недавно опубликованы данные о термодинамических функциях образования ряда трехкомпонентных микроэмульсий, как прямых, так и обратных (но лишь при одной температуре), полученные сочетанием калориметрии и метода определения растворимости сольубilizата [1, 2]. Термодинамический анализ образования прямых трехкомпонентных микроэмульсий на основе температурной зависимости их сольубилизационной емкости не проводился.

Цель нашей работы состояла в получении трехкомпонентных микроэмульсий I типа по классификации Винзора, т.е. прямых микроэмульсий, находящихся в равновесии с избытком масляной фазы, исследовании влияния температуры на сольубилизационную емкость таких систем и анализе термодинамических функций процессов микроэмульгирования и сольубилизации.

### Объекты исследования

В качестве гидрофильного оксиэтилированного неионогенного ПАВ (НПАВ) использовали Твин-80 (сорбитан бис-(полиоксиэтилен)-моноолеат), фирмы *Ferak*, число оксиэтильных групп – 20, ККМ =  $1 \cdot 10^{-5}$  М, ГЛБ = 15 [3]. Данное НПАВ использовалось без дополнительной очистки. Твин-80 является экологически безопасным, биоразлагаемым ПАВ и широко применяется в фармакологии, пищевой и косметической индустрии.

В качестве олеофильной фазы использовали токсичный ароматический углеводород – толуол, собственная растворимость которого в воде ( $S_w$ ) превышает его предельно допустимую концентрацию (ПДК) на три порядка ( $S_w = 6,8 \cdot 10^{-3}$  М [4], ПДК воде =  $5,4 \cdot 10^{-6}$  М [5]). Поэтому исследуемая трехкомпонентная система важна и с экологической точки зрения, поскольку является модельной при разработке коллоидно-химических основ очистки объектов окружающей среды от ароматических загрязнителей с использованием безвредных ультрамикрорегетерогенных дисперсий ПАВ. Толуол марки х.ч. (для спектроскопии) перегоняли, степень очистки определяли методом ГЖХ. Перегонный толуол хранили в эксикаторе с NaOH во избежание насыщения его парами воды.

При приготовлении водных растворов ПАВ использовали трижды дистиллированную воду.

### Методы исследования

Для определения солюбилизационной емкости микроэмульсий использовали рефрактометрический метод. Ранее нами было показано [6], что этот метод, предложенный в [7, 8, 9] для определения солюбилизации жидких углеводов в водных растворах ПАВ, пригоден и для исследования солюбилизационной емкости прямых микроэмульсий на основе Твин-80 и толуола. Неотъемлемой частью рефрактометрии является контроль за насыщением исследуемой системы солюбилизатом для подбора его оптимального количества ( $V_{\text{опт}}$ ). Для обеспечения гарантированного избытка масляной фазы в исследуемой трехкомпонентной системе величина  $V_{\text{опт}}$  несколько превышала минимальное количество углевода, необходимое для насыщения данной системы в условиях равновесия. Показатель преломления ( $n_D$ ) измеряли на термостатируемом рефрактометре ИРФ-23 с точностью  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ . Температурный режим при измерениях поддерживался с точностью  $\pm 0,1$  К.

Для определения размеров частиц дисперсной фазы методом динамического (квазиупругого) рассеяния света использовали гониометр рассеянного света "ALV-5" фирмы "ALV" (Германия) с He-Ne лазером в качестве источника излучения (мощность 25 мВт,  $\lambda = 633$  нм). Измерения проводили при угле рассеяния  $\theta = 30^\circ$ . Обеспыливание исследуемых образцов осуществляли с помощью фильтрации непосредственно в измерительную ячейку через мембранные фильтры "Millipore" с размером пор 0,22 мкм с использованием одноразовых игл и шприцов. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли при помощи 72-канального коррелометра "Фотокорр-М". Значения среднего гидродинамического радиуса  $R_h$  капель микроэмульсии вычисляли по уравнению Стокса–Эйнштейна  $R_h = kT/6\pi\eta D_0$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость дисперсионной среды,  $D_0$  – коэффициент диффузии частиц. Обработку результатов измерений проводили методами кумулянтов [10] и регуляризации по методу Тихонова, описанному в работе [11].

### Экспериментальная часть

Микроэмульсионные системы получали, не перемешивая, в закрытых бюретках при температуре 293 К в условиях взаимного насыщения углеводородной и водной фаз (соотношение объемов фаз составляло 1:10 соответственно). Концентрацию ПАВ в водной фазе варьировали в пределах  $1 \cdot 10^{-3}$  –  $1 \cdot 10^{-2}$  М. Проводили мониторинг содержания толуола в водной фазе и размера частиц дисперсной фазы. В качестве примера в табл. 1 представлены данные для трехкомпонентной системы, где содержание Твин-80 в водной фазе составляло  $3 \cdot 10^{-3}$  М. Из табл. 1 видно, что с течением времени содержание толуола в микроэмульсии ( $S_{\text{тол}}$ ), а также размеры частиц возрастали и лишь приблизительно через 77 сут достигалось равновесие, о чем свидетельствует неизменность исследуемых параметров ( $S_{\text{тол}}$  и  $R_h$ ). Как показано в табл. 1, средний гидродинамический радиус мицелл Твин-80 в отсутствие

солюбилизата составил 3,7 нм, а частицы укрупнились по сравнению с размерами индивидуальных мицелл Твин-80 почти в три раза. При этом их равновесный размер (11,2 нм) соответствовал размеру капель микроэмульсии [12], а водная фаза в условиях равновесия слегка опалесцировала. Аналогичные результаты были получены и для других концентраций ПАВ. Обнаружено высокое содержание толуола (0,01–0,08 М) в водной фазе исследованных трехкомпонентных систем в условиях равновесия, заметно превышающее значения  $S_{\text{тол}}$  при солюбилизации в мицеллах ПАВ в водной среде.

Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод, что в состоянии равновесия исследуемые трехкомпонентные системы являются микроэмульсиями 1 типа по классификации Винзора [13], т.е. прямыми микроэмульсиями, находящимися в равновесии с избытком масляной фазы.

Поскольку при описанном выше способе насыщения микроэмульсионных систем равновесие достигается в течение нескольких месяцев, исследование температурной зависимости солюбилизационной емкости микроэмульсий при таком способе приготовления образцов практически невозможно. Поэтому были предприняты попытки получить равновесные микроэмульсии другими способами, а именно: при непосредственном контакте масляной и водной фаз и очень осторожном перемешивании водной фазы; при оптимальном дозировании толуола и перемешивании обеих фаз; путем массопереноса толуола через газовую фазу в приборе Мак–Бена [14], состоящем из двух колб, соединенных П-образной стеклянной трубкой, в одной из которых находился углеводород, а в другой – раствор ПАВ. Оказалось, что независимо от способа приготовления полученные микроэмульсионные системы в состоянии равновесия опалесцировали. Значения равновесной солюбилизации толуола в ис-

Т а б л и ц а 1

**Зависимость содержания толуола ( $S_{\text{тол}}$ ) и размера частиц дисперсной фазы ( $R_h$ ) от времени для микроэмульсии, полученной при насыщении 0,003 М раствора Твин-80 толуолом в условиях непосредственного контакта двух фаз без перемешивания при 293 К**

$t$ , сут	$S_{\text{тол}} \cdot 10^2$ , М	$R_h$ , нм
0	0	3,7
15	0,19	–
50	1,27	6,7
61	1,95	–
63	2,12	8,0
69	2,61	–
77	2,93	11,2
97	2,93	11,2

Т а б л и ц а 2

**Определение содержания толуола ( $S_{\text{тол}}$ ) в водных растворах Твин-80 различных концентраций, насыщенных разными способами (1–4), рефрактометрическим методом при 293 К: 1 – при дозировании оптимального количества углеводорода и перемешивании обеих фаз, 2 – при непосредственном контакте фаз и очень осторожном перемешивании только водной фазы, 3 – при непосредственном контакте фаз без перемешивания, 4 – в приборе Мак-Бена через газовую фазу**

Способ приготовления	$C_{\text{Твин-80}} \cdot 10^3, \text{ M}$		
	3,0	5,0	7,0
$S_{\text{тол}} \cdot 10^2, \text{ M}$			
1	2,9	4,2	5,6
2	–	–	5,7
3	2,6	3,9	5,3
4	–	–	5,2

следованных микроэмульсионных системах, полученных разными способами при 293 К, представлены в табл. 2, где показано, что значения  $S_{\text{тол}}$  практически не зависят от способа насыщения и поэтому любой из этих способов может быть использован для получения равновесных микроэмульсий. Это также свидетельствует о том, что система действительно находится в равновесном состоянии, так как ее свойства не зависят от способа получения.

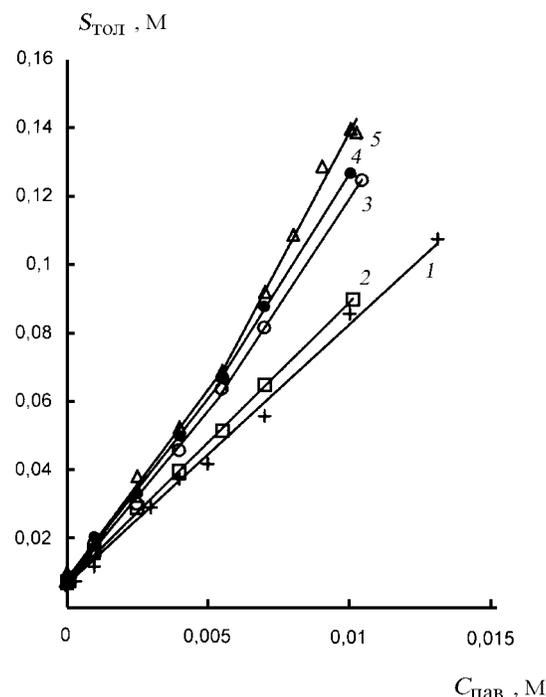
В дальнейшем при систематических исследованиях температурной зависимости солюбилизационной емкости микроэмульсий образцы готовили при оптимальном дозировании толуола и перемешивании обеих фаз. При этом время достижения равновесия сократилось до 4–8 ч. Для предотвращения испарения толуола образцы запаивали в ампулы, которые предварительно охлаждали в жидком азоте. Образцы перемешивали медленными вращательными движениями в течение 30 мин, затем погружали в термостат. Определение значений солюбилизации толуола для каждой концентрации Твин-80 ( $C_{\text{пав}}$ ) было воспроизведено от 2 до 6 раз.

### Обсуждение результатов

Равновесные изотермы солюбилизации толуола в микроэмульсиях на основе Твин-80  $S_{\text{тол}}(C_{\text{пав}})$  при разных температурах (от 293 до 313 К с шагом в 5 К) представлены на рисунке, где показано, что с увеличением концентрации ПАВ количество солюбилизированного толуола в микроэмульсии возрастает. При этом изотермы солюбилизации  $S_{\text{тол}}(C_{\text{пав}})$  линейны при 293 и 298 К во всей исследованной области концентраций Твин-80, а при более высоких температурах (303–313 К) на изотермах солюбилизации при  $C_{\text{пав}} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  наблюдается излом. Линейность участков изотерм солюбилизации свидетельствует, как известно [15], о неизменности формы самоорганизованных ансамблей молекул ПАВ в указанной области концентраций. С увеличением температуры количество солюбилизированного толуола в микроэмульсии

растет, поскольку повышение температуры приводит к дегидратации оксиэтильных звеньев неионогенных ПАВ [16], укрупнению молекулярных агрегатов и увеличению солюбилизационной емкости системы. Солюбилизационную емкость (СЕ) микроэмульсий рассчитывали по аналогии с мицеллярными системами [15], а именно, из тангенса угла наклона линейного участка изотермы солюбилизации в области  $C_{\text{пав}} > \text{ККМ}$ . Численные коэффициенты линейных уравнений, описывающих начальные участки изотерм солюбилизации  $S_{\text{тол}}(C_{\text{пав}})$ , были определены с помощью метода наименьших квадратов. Значения коэффициентов корреляции были не ниже 0,96. Солюбилизационная емкость микроэмульсии выражается числом молекул (или молей) солюбилизата, приходящихся на 1 молекулу (или на 1 моль) ПАВ в капле микроэмульсии [15]. Значения СЕ увеличивались с ростом температуры от 7,7 до 11,1 молекул толуола на 1 молекулу ПАВ в капле микроэмульсии (табл. 3), где показано, что полученные значения СЕ микроэмульсий в несколько раз превышают определенные нами значения солюбилизационной емкости мицелл ионогенных ПАВ (ИПАВ) по отношению к толуолу. Это служит еще одним доказательством, что полученные нами системы действительно являются микроэмульсиями.

На основе полученных значений СЕ для исследованных микроэмульсионных систем были рассчитаны значения мольной доли толуола в капле микроэмульсии ( $X_m$ ) при различных температурах, что позволило оценить парциальные молярные коэффициенты распределения солюбилизата между дисперсионной средой и дисперсной фазой микроэмульсий ( $K_m$ ), а также соответствующие этим коэффициентам значения



Равновесные изотермы солюбилизации толуола в прямых микроэмульсиях на основе Твин-80 при различных температурах (К): 1 – 293,2; 2 – 298,2; 3 – 303,2; 4 – 308,2; 5 – 313,2

свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_s$ ). Расчеты выполнялись по формулам [15, 17]:

$$X_m = N_{\text{тол}} / (N_{\text{тол}} + N_{\text{пав}}) = \text{СЕ} / (1 + \text{СЕ}),$$

где  $N_{\text{тол}}$  и  $N_{\text{пав}}$  – соответственно число молекул толуола и ПАВ в капле микроэмульсии;  $\text{СЕ} = N_{\text{тол}}/N_{\text{пав}}$ ;  $K_m = X_m/X_a$ , где  $X_a$  – мольная доля толуола в водной фазе. Поскольку в пределах ошибки эксперимента растворимость толуола в воде совпадала с растворимостью толуола в растворе Твин-80 при  $C_{\text{пав}} = \text{ККМ}$ , а значение ККМ Твин-80 пренебрежимо мало, значения  $X_a$  вычисляли по формуле:  $X_a = S_w / (S_w + \rho/M)$ , где  $S_w$  – растворимость толуола в чистой воде (моль/л),  $\rho$  – плотность воды при выбранной температуре (г/л),  $M$  – молекулярная масса воды (г/моль);  $\Delta G_s = -RT \ln K_m$ , где  $T$  – абсолютная температура, а  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов представлены в табл. 4, из которой видно, что увеличение температуры приводит к возрастанию значений  $X_m$ ,  $X_a$  и уменьшению значений  $K_m$  и  $\Delta G_s$ . Уменьшение значений  $K_m$  с ростом температуры обусловлено более резким ростом  $X_a$  по сравнению с  $X_m$ . Свободная энергия Гиббса для солюбилизации толуола в микроэмульсии отрицательна, что отражает самопроизвольность процесса и предпочтительность нахождения солюбилизата в каплях микроэмульсии по сравнению с дисперсионной средой. Оказалось, что в исследованном интервале температур  $\Delta G_s$  линейно зависит от  $T$ . Это позволило определить изменения энтропии и энтальпии солюбилизации непосредственно из графика  $\Delta G_s(T)$ . Значения  $\Delta H_s$  и  $\Delta S_s$  соответственно составили  $-5,6$  кДж/моль и  $+55,2$  Дж/моль·К. Таким образом, процесс солюбилизации толуола в микроэмульсии является экзотермическим и имеет энтропийный характер ( $|T\Delta S_s| > |\Delta H_s|$ , как показано в табл. 4), что связано, очевидно, с гидрофобным эффектом [15]. Полученные данные были сопоставлены с

Т а б л и ц а 3

**Значения солюбилизационной емкости (СЕ) микроэмульсий Твин-80 и мицелл ИПАВ и по отношению к толуолу при различных температурах. СЕ выражена числом молекул толуола, приходящихся на 1 молекулу ПАВ в мицелле или капле микроэмульсии**

ПАВ	T, К	СЕ, мол/мол
Микроэмульсии		
Твин-80	293,2	7,7
Твин-80	298,2	8,3
Твин-80	303,2	10,1
Твин-80	308,2	10,6
Твин-80	313,2	11,1
Мицеллы		
Додецилсульфат натрия	298,2	0,5
Цетилпиридинийхлорид	298,2	1,3

Т а б л и ц а 4

**Значения термодинамических параметров ( $\Delta G_s$ ,  $\Delta H_s$ ,  $\Delta S_s$ ) солюбилизации толуола в прямых микроэмульсиях на основе Твин-80 при различных температурах.  $X_m$  и  $X_a$  – соответственно мольная доля толуола в капле микроэмульсии и водной фазе,  $K_m$  – парциальный молярный коэффициент распределения толуола между водной фазой и каплями микроэмульсии,  $\Delta G_s$ ,  $\Delta H_s$ ,  $\Delta S_s$  – свободная энергия Гиббса, энтальпия и энтропия солюбилизации толуола в капле микроэмульсии на основе Твин-80 соответственно**

T, К	293,2	298,2	303,2	308,2	313,2
$X_m$	0,885	0,892	0,910	0,914	0,918
$X_a \cdot 10^4$	1,17	1,28	1,29	1,40	1,41
$K_m \cdot 10^{-3}$	7,57	6,99	7,07	6,55	6,52
$\Delta G_s$ , кДж/моль	-21,8	-21,9	-22,3	-22,5	-22,9
$\Delta H_s$ , кДж/моль	-5,6	-5,6	-5,6	-5,6	-5,6
$\Delta S_s$ , Дж/(моль·К)	55,2	55,2	55,2	55,2	55,2
$T \cdot \Delta S_s$ , кДж/ моль	16,2	16,4	16,7	17,0	17,3

результатами термодинамического анализа солюбилизации ароматических углеводородов в мицеллах ПАВ в водной среде. В качестве примера в табл. 5 представлены результаты наших расчетов по данным Н.З. Костовой [18] для солюбилизации этилбензола в мицеллах лаурата натрия в водной среде. Видно (см. табл. 5), что солюбилизация в мицеллах ИПАВ также экзотермична ( $\Delta H_s^0 < 0$ ), имеет энтропийный характер ( $|T\Delta S_s^0| > |\Delta H_s^0|$ ) и величины термодинамических функций близки к тем значениям, которые мы получили для солюбилизации толуола в микроэмульсиях.

Далее нами были рассчитаны термодинамические функции микроэмульгирования ( $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$ ), характеризующие переход толуола из собственной фазы в ультрадисперсное (микроэмульсионное) состояние в водной среде. Свободную энергию Гиббса при данной концентрации ПАВ ( $\Delta G_m$ ) рассчитывали по формуле  $\Delta G_m = -RT \ln X$ , где  $X = S / (S + C_{\text{пав}} + \rho/18)$  – мольная доля толуола в прямой микроэмульсии при данной концентрации ПАВ, а  $S$ ,  $C_{\text{ПАВ}}$ ,  $\rho/18$  – соответственно число молей толуола, ПАВ и воды в прямой микроэмульсии. Полученные нами для разных концентраций Твин-80 значения  $\Delta G_m$  по знаку и порядку величин согласуются с литературными данными Моулика с соавторами [1, 2]. Экстраполируя зависимость  $\Delta G_m(C_{\text{пав}})$  на область бесконечных разбавлений ( $C_{\text{пав}} - \text{ККМ}) \rightarrow 0$ , получали значение стандартной свободной энергии Гиббса  $\Delta G_m^0$  процесса микроэмульгирования. Результаты представлены в табл. 6, из которой видно, что значения  $\Delta G_m^0$  положительны, т.е. перенос толуола в ультрадисперсное состояние в водной среде требует затраты работы, что отражает предпочтительность нахождения солюбилизата в собственной фазе. Зависимость стандартной свободной энергии Гиббса

Т а б л и ц а 5

Значения стандартных термодинамических функций сольubilизации ( $\Delta G_s^0$ ,  $\Delta H_s^0$ ,  $\Delta S_s^0$ ) этилбензола в мицеллах лаурата натрия в водной среде при разных температурах, рассчитанные нами по данным Н.З. Костовой [18]

T, К	СЕ, МОЛ/МОЛ	$\Delta G_s^0$ , кДж/моль	$\Delta H_s^0$ , кДж/моль	$\Delta S_s^0$ , Дж/моль·К	$T\Delta S_s^0$ , кДж/моль
303,2	0,4	-22,8	-5,9	+56,1	17,0
313,2	0,6	-23,6	-5,9	+56,1	17,6
323,2	0,7	-24,0	-5,9	+56,1	18,1
333,2	0,8	-24,5	-5,9	+56,1	18,7

процесса микроэмульгирования от температуры в координатах  $\Delta G_m^0 / T$  от  $1/T$  в исследованном температурном интервале оказалась линейной с коэффициентом корреляции 0,93. Это позволило оценить значения стандартных энтальпии ( $\Delta H_m^0$ ) и энтропии ( $\Delta S_m^0$ ). Из табл. 6 видно, что процесс микроэмульгирования является эндотермическим ( $\Delta H_m^0 > 0$ ) и идет с уменьшением энтропии. Убыль энтропии системы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 01-03-32408).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Mukherjee K., Mukherjee D.C., Moulik S.P. // J. Colloid Interface Sci. 1997. **187**. № 2. P. 327.
- Mukhopadhyay L., Mitra N., Bhattacharya P.K., Moulik S.P. // J. Colloid Interface Sci. 1997. **186**. № 1. P. 1
- Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. М., 1991. С. 238.
- Vohon R. L., Claussen W.F. // J. Am. Chem. Soc. 1951. **73**. №4. P. 1571.
- Сенявин М.М., Мясоедов Б.Ф. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. М., 1987. С.45.
- Потешнова М.В., Задымова Н.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. №3. С. 185.
- Юрженко А.И. // ЖОХ. 1946. **16**. № 8. С. 1171.
- Перегудова Л.Е., Воюцкий С.С. // Коллоид. журн. 1948. **10**. № 4. С. 309.
- Воюцкий С.С., Зайцева М.А. // Усп. химии. 1947. **16**. № 1. С. 69.

Т а б л и ц а 6

Значения стандартных термодинамических функций микроэмульгирования ( $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$ ,  $\Delta S_m^0$ ) толуола в водных растворах Твин-80 при различных температурах

T, К	$\Delta G_m^0$ , кДж/моль	$\Delta H_m^0$ , кДж/моль	$\Delta S_m^0$ Дж/моль·К
293,2	20,4	2,0	-61,2
298,2	20,5	2,0	-61,2
303,2	20,7	2,0	-61,2
308,2	21,0	2,0	-61,2
313,2	21,4	2,0	-61,2

в процессе микроэмульгирования наблюдалась также в работах [1, 2].

Таким образом, на основе трехкомпонентной системы (Твин-80–вода–толуол) в области концентраций НПАВ  $5,0 \cdot 10^{-5}$ – $1,3 \cdot 10^{-2}$ М были получены микроэмульсии первого типа по классификации Винзора, исследована температурная зависимость их сольubilизационной емкости по отношению к толуолу и оценены термодинамические функции сольubilизации и микроэмульгирования в исследованных системах.

- Koppel D.E. // J. Chem. Phys. 1972. **57**. № 11. P. 4814.
- Stanley E.H. Introduction to phase transitions and critical phenomena. L., 1971.
- Mummel K. Мицеллообразование, сольubilизация и микроэмульсии. М., 1980. Гл.1.
- Winsor P.A. Solvent Properties of Amphiphilic Compounds. L., 1954.
- McBain J.W., O'Connor J.J. // J. Am. Chem. Soc. 1940. **62**. № 10. P. 2855.
- Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. СПб., 1992.
- Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982.
- Edwards D. A., Luthy R. G., Liu Z. // Environ. Sci. Technol. 1991. **25**. № 1. P.127.
- Костова Н.З. Дис. ... канд. хим. наук. М., 1967.

Поступила в редакцию 04.06.02