

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ГОРЕНИЕ СМЕСЕЙ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ЧЕРНЫЙ ПОРОХ

А. П. Глазкова, Ю. А. Казарова, А. В. Савельев

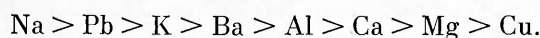
(Москва)

Изучение закономерностей горения стехиометрических смесей на основе нитрата калия представляет интерес как для сопоставления с имеющимися в литературе данными по горению черного [1] и «бессерного» [2] порохов, так и для установления более детального механизма горения смесевых систем. Кроме того, изучение механизма окисления угля важно для понимания процессов, имеющих место при его сжигании в различных промышленных устройствах, при взрывах угольной пыли в шахтах и т. п.

Простейшие смеси угля с нитратами интересны также и тем, что в качестве основного промежуточного продукта при их горении можно ожидать образования только окислов углерода за счет окисления горючего и окислов азота в результате распада нитрата. Подобные смеси можно рассматривать как простейшую модель гетерогенного окисления углерода окислами азота в процессе горения.

Известно, что сера, вводимая в состав черного пороха, оказывает на горение каталитическое действие, так как «бессерный» порошок, по данным [2], горел значительно медленнее. Однако сера одновременно горит, поэтому полная замена угля на серу позволяет выяснить роль природы горючего в процессе горения.

Влияние катализаторов при окислении сажи окислами азота в температурном интервале 323—873 К изучалось в [3]. Каталитическое действие солей щелочных и щелочноземельных металлов оценивалось по снижению температуры начала окисления сажи и увеличению содержания CO_2 в продуктах реакции. В [4] исследовано влияние катализаторов при гетерогенном окислении угля при горении стехиометрических смесей, когда катализатор вводился в виде нитратов различных металлов, выполняя одновременно роль окислителя. Показано, что нитраты металлов при окислении угля располагаются по своей эффективности в ряд:



В качестве катализаторов для смесей на основе нитратов аммония, калия и натрия наиболее эффективными оказались соли шестивалентного хрома, меди, свинца и сера.

В настоящей работе изучено горение стехиометрической смеси серы с нитратом калия: сера выполняла одновременно и роль катализатора. Кроме того, изучалась смесь нитрата калия с углем, к которой добавлялись в качестве катализатора сера (5 %) и хромат свинца. Последний при распаде выделяет окислы хрома и свинца. Свинец, по данным [5], катализирует реакцию окисления углерода окисью азота, по нейтрален в реакции $\text{CO} + \text{NO}$.

Для выяснения механизма горения смесей изучалось влияние плотности на массовую скорость горения, поскольку таким образом можно наиболее просто установить место протекания реакции, определяющей скорость горения. В случае независимости массовой скорости горения от плотности ведущая реакция является газофазной, а если более плотные образцы горят быстрее неуплотненных, ведущая реакция протекает в конденсированной фазе [6]. Для установления наличия корреляции между горением и термическим распадом, последний изучался в неизотермических условиях на дериватографе венгерской фирмы МОМ.

Методика эксперимента

Закономерности горения изучали в бомбе постоянного давления по фотографической методике, разработанной и описанной в [1]. Использовали нитрат калия и хромат свинца марки ч. д. а., уголь марки БАУ (березовый активированный уголь) и серу черенковую. Размер частиц применявшихся веществ был менее 100 мкм. Опыты при плотности образцов, близкой к теоретической, проводили в плексигласовых трубках диаметром 7 мм с толщиной стенок 1 мм, а при малой плотности — в стеклянных трубках тех же размеров. Изучаемые добавки вводили в смеси в количестве 5 % (по массе) сверх 100 %. В качестве критерия оценки каталитического действия добавок аналогично [7] принят коэффициент катализа K , равный отношению массовых скоростей горения катализированной и исходной смеси. Если $K > 1$, добавка катализирует горение, при $K < 1$ ингибирует. Закономерности горения выражались общепринятым уравнением $u = Vr^n$.

Экспериментальные результаты

Горение. Во всем изученном диапазоне давлений образцы смеси KNO_3 с углем малой плотности горели с меньшей скоростью, чем уплотненные, т. е. реакция, определяющая скорость горения этой смеси, протекает в конденсированной фазе (рис. 1). Иная картина наблюдалась при горении стехиометрической смеси нитрата калия с серой: в области $p \leq 15$ МПа значение u не зависит от плотности, т. е. реакция, определяющая скорость горения, газофазная. Однако при более высоких давлениях с большей скоростью горели образцы с малой плотностью, что могло быть обусловлено проникновением горения в глубь образца. Сопоставление кривых показывает, что в области $p \leq 10$ МПа с большей скоростью горит смесь нитрата калия с углем, а с повышением давления — смесь с серой. Так, при $p > 40$ МПа состав с серой горел примерно в 2 раза быстрее, чем с углем.

Если 5 % серы добавить к стехиометрической смеси нитрата калия с углем, то скорость горения во всем изученном диапазоне давлений больше для образцов, спрессованных до плотности, близкой к теоретической, т. е. ведущая реакция в этом случае протекает в конденсированной фазе (рис. 2). Аналогичная картина с протеканием ведущей реакции в к-фазе наблюдалась и при горении смеси нитрата калия с углем (катализатор хромат свинца, см. рис. 2, 2). Характер аналогичных кривых $u(p)$ сохраняется и для смесей с катализатором: большая зависимость $u(p)$ при низких давлениях и меньшая — при высоких.

Количественное сравнение данных по влиянию катализаторов на горение смеси нитрата калия с углем (рис. 3) показывает, что сера значительно эффективнее хромата калия. Каталитическая эффективность изученных добавок с ростом давления возрастает, проходит через максимум при $p = 10 \div 40$ МПа, а затем падает. Максимальное увеличение скорости горения составило 1,8 при добавлении серы и 1,3 при добавлении хромата свинца. Обе добавки практически не влияли на скорость горения при низких (до 2 МПа) и высоких (90—100 МПа) давлениях.

В табл. 1 приведены параметры горения изученных смесей: предельное давление $p_{пр}$, начиная с которого наблюдается устойчивое горение смеси, значения B и v в уравнении горения, интервал давлений, в котором это уравнение выполняется. Из данных табл. 1 и рис. 1, 2 следует, что в том случае, когда ведущая реакция протекает в к-фазе (смеси с углем), увеличение скорости горения (образцы большой плотности) связано с уменьшением B и увеличением v . При добавлении к смеси серы рост u выразился в резком возрастании значения B и снижении v . При этом увеличилась доля реакций, протекающих в к-фазе. Данные для черного пороха из [1] показывают, что повышение содержания

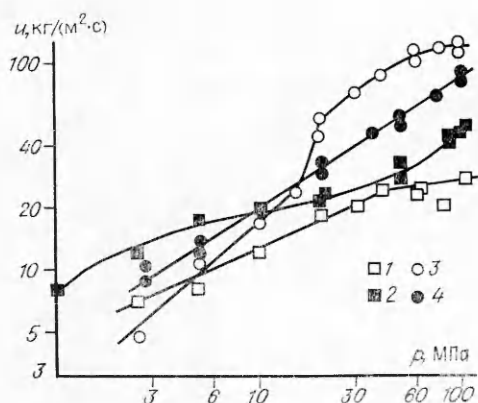


Рис. 1. Зависимость скорости горения от давления стехиометрических смесей нитрата калия с углем (1, 2) и серой (3, 4).

Относительная плотность δ : 1—0,42, 2—0,95, 3—0,55, 4—0,96.

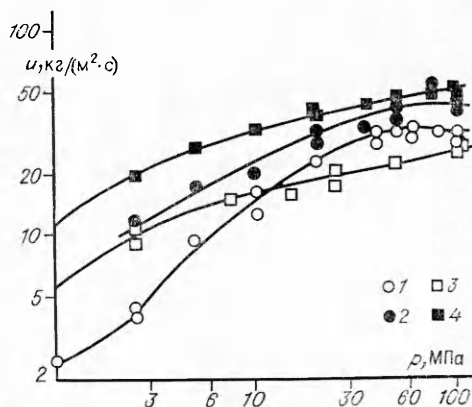


Рис. 2. Влияние катализаторов и плотности на зависимость скорости горения стехиометрической смеси KNO_3 с углем от давления.

1, 2—смесь с PbCrO_4 ; 3, 4—смесь с серой. δ : 1—0,46, 2—0,85, 3—0,56, 4—0,94.

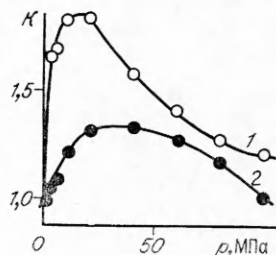
пия серы привело к еще большему росту B , соответственно и скорость горения черного пороха была больше, чем скорость горения смеси с 5 % S.

Термическому разложению щелочных и щелочноземельных металлов посвящены работы [8—10], авторы которых сходятся во мнении, что распад нитратов идет через образование нитритов. По данным [8], при распаде NaNO_3 энергия активации превращения $\text{NaNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_2$ $E = 40,3$ ккал/моль, а последующий распад NaNO_2 с образованием окиси натрия шел с $E = 42,8$ ккал/моль. Установлено также, что распад начинался с заметной скоростью лишь при температурах, на $150\text{—}200^\circ$ превышающих температуру плавления. В настоящей работе изучен распад отдельных компонентов, а также их смеси в стехиометрическом соотношении. Распад нитрата калия и угля изучен ранее [11].

Термическое разложение $\text{KNO}_3 + \text{S}$ представлено термограммой на рис. 4. Видно, что в интервале температур $478\text{—}588$ К убыль массы составляет 20 % и сопровождается слабым эндозффектом, что свидетельствует об удалении всей серы. При $T = 613$ К на кривой ДТА виден эндопик плавления KNO_3 , а начиная с $T = 823$ К происходит распад нитрата калия. Таким образом, в условиях проведения опытов компоненты смеси не взаимодействуют.

При добавлении 5 % PbCrO_4 к смеси KNO_3 с углем сразу же после расплавления KNO_3 ($T = 603$ К) резко убывает масса. Если $T = 623$ К, экзопик достигает максимума, а затем тепловыделение начинает падать и переходит во второй экзопик, достигающий максимума при $T = 678$ К. Наличие двух экзопиков свидетельствует о протекании двух различных реакций, как у смеси KNO_3 с углем без катализатора. По-видимому, и в данном случае нитрат распадается на нитрит с выделением кислорода, который тотчас же окисляет уголь. В свою очередь, и KNO_2 выделяет при распаде кислород, также окисляющий уголь. Присутствие PbCrO_4

Рис. 3. Зависимость каталитической эффективности от давления для смеси нитрата калия с углем.
1—серы; 2—хромат свинца.



Т а б л и ц а 1

Характеристики горения смесей нитрата калия с углем, серой и добавками

| Состав смеси, % | ρ , кг/м ³ | $P_{пр}$, МПа | B | ν | p , МПа |
|---|----------------------------|----------------|--------|--------|-----------|
| KNO ₃ —87, уголь — 13 | 1900 | 0,1 | 0,24 | 0,496 | 2,5—5 |
| | 1900 | 0,1 | 0,80 | 0,179 | 5—20 |
| | 1900 | 0,1 | 0,18 | 0,465 | 20—100 |
| | 842 | — | 0,125 | 0,5 | 2,5—40 |
| | 842 | — | 2,4 | 0 | 40—100 |
| KNO ₃ — 80, серы — 20 | 2000 | — | 0,137 | 0,591 | 2,5—100 |
| | 1150 | — | 0,0105 | 1,083 | 2,5—30 |
| | 1150 | — | 0,225 | 0,61 | 30—60 |
| | 1150 | — | 1,90 | 0,273 | 60—100 |
| KNO ₃ — 87, уголь — 13, серы — 5 | 1820÷1900 | 0,1 | 1,10 | 0,226 | 1—100 |
| | 1111 | 0,1 | 0,457 | 0,25 | 2,5—100 |
| KNO ₃ — 87, уголь — 13, PbCrO ₄ — 5 | 1820—1910 | — | 0,38 | 0,377 | 2,5—100 |
| | 1010 | — | 0,11 | 0,55 | 5—50 |
| | 1010 | — | 10,5 | —0,117 | 50—100 |
| Черный порох: KNO ₃ — 75, уголь — 15, серы — 10 | 2000 | 0,1 | 2,30 | 0,216 | 1—100 |

не сказывается на взаимодействии KNO₃ с углем. Это обусловлено тем, что катализирующие агенты — окислы свинца и хрома не образуются в условиях проведения опыта, поскольку распад хромата свинца начинается лишь при $T = 1117$ К.

На рис. 5 представлены данные по влиянию серы на распад. В интервале $T = 313 \div 343$ К потеря массы составляет 4 %. При $T = 488$ К начинается повторная убыль массы, связанная с удалением серы, как это имело место и при распаде бинарной смеси KNO₃ + S. В этот момент наблюдается поглощение тепла. Когда температура достигает 608 К, происходит плавление KNO₃, а η падает еще на 10 %, т. е. вся

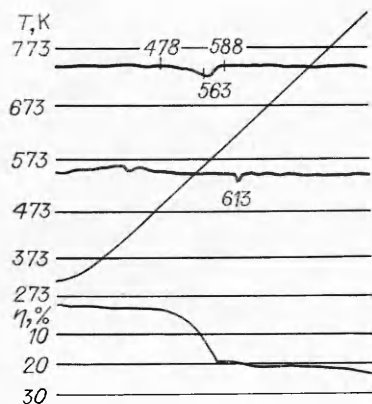


Рис. 4. Дериватограмма распада стехиометрической смеси нитрата калия с серой. Навеска $0,5 \cdot 10^{-6}$ кг, скорость нагрева 6 град/мин. Опыт проведен в атмосфере азота особой чистоты с откачкой образующихся газов.

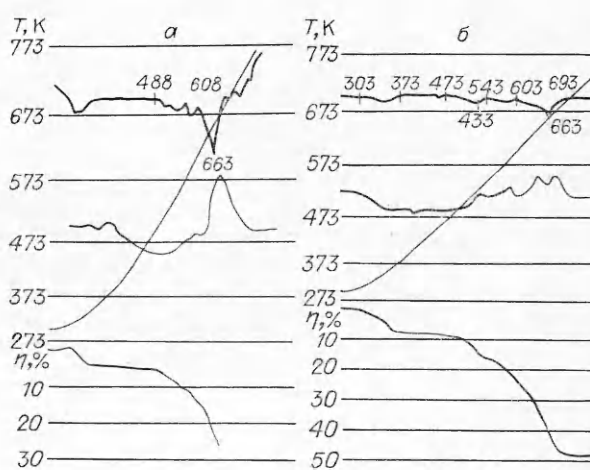


Рис. 5. Дериватограмма распада черного пороха (содержание серы 10 %).

а — скорость нагрева 18 град/мин; б — 6 град/мин.

Т а б л и ц а 2

Характеристики распада смесей на основе нитрата калия

| Состав смеси, % | Стадия распада | T, К | | | Доля распада в конце стадии, % |
|---|----------------|--------|------------|-------|--------------------------------|
| | | Начало | Максимум * | Конец | |
| KNO ₃ — 100, С — 100 | 1 | 818 | 1013 | 1113 | 53,5 |
| | 1 | 303 | 373 | 383 | 9 |
| | 2 | 653 | 853 | 1193 | 91 |
| KNO ₃ — 87, С — 13 | 1 | 613 | 653 | 658 | 20,6 |
| | 2 | 658 | 713 | 733 | 26,6 |
| | 3 | 733 | — | 1033 | 53,0 |
| KNO ₃ — 80, S — 20 | 1 | 478 | 563 | 582 | 20 |
| KNO ₃ — 75, С — 15, S — 10 | 1 | 303 | 363 | 373 | 8 |
| | 2 | 473 | 533 | 543 | 8 |
| | 3 | 603 | 663 | 693 | 50 |
| То же при скорости нагрева 18 град/мин | 1 | 313 | — | 343 | 4 |
| | 2 | 488 | — | 573 | 10 |
| | 3 | 608 | 663 | 693 | — |
| KNO ₃ — 87, С — 13, PbCrO ₄ — 5 | 1 | 603 | 623 | 643 | 31,8 |
| | 2 | 643 | 678 | 693 | |
| KNO ₃ — 87, С — 13, S — 5 | 1 | 303 | — | 603 | 7 |
| | 2 | 613 | 693 | 763 | |

* Температура при максимальной скорости распада.

сера удаляется. После расплавления KNO₃ начинается окисление угля и, когда $T = 663$ К, происходит вспышка. В случае более медленного нагрева (см. рис. 5, б) процесс протекает иначе: в интервале $T = 303 \div 373$ К масса убывает на 8 %, при этом наблюдается поглощение тепла. Начиная с $T = 473$ К происходит новая убыль массы — удаление серы, однако, на кривой ДТА в этот момент записывается экзоэффект. По-видимому, еще не успевает удалиться вся сера, когда расплавляется KNO₃ и начинается окисление угля (603 К), которое для данной скорости нагрева протекает без вспышки и заканчивается при 693 К. Напомним, что для бинарной смеси KNO₃ + С процесс заканчивается, когда $T = 733 \div 743$ К [11].

Изучено также термическое разложение смеси KNO₃ + С + 5 % S (сверх 100 %), скорость нагрева 18 град/мин. В этом опыте к моменту начала плавления нитрата вся сера удалялась (убыль массы 7 %, процесс эндотермичен). Начало окисления угля, вспышка и окончание процесса происходили при $T = 613, 693$ и 763 К соответственно.

Таким образом, опыты показали, что в процессе разложения тройных смесей KNO₃ + С + S при быстром нагревании сера удаляется из зоны реакции до начала плавления KNO₃ и окисления угля. В случае медленного нагрева она не успевает удалиться полностью и оказывает каталитическое влияние на распад, о чем свидетельствует снижение температуры окончания процесса примерно на 50°.

В табл. 2 суммированы результаты опытов по термическому распаду изученных смесей. Там же для сравнения представлены данные для нитрата калия, угля и их стехиометрической смеси, взятые из работы [11] (первые три состава).

Обсуждение результатов

Изученные смеси интересны в том плане, что в них и окислитель и горючее обладают каталитическими свойствами: в нитрате роль катализатора выполняет ион калия, уголь и сера также оказывают каталитическое действие при горении. Например, при горении смесей на основе нитрата аммония уголь выступал в роли катализатора [12]. Сопоставление термохимических параметров со скоростью горения стехиометрических смесей нитрата калия с углем и серой позволяет выяснить влияние серы и угля на горение, когда они выступают в роли горючего (табл. 3). Расчет проведен по методу [13]. Видно, что смесь с углем имеет несколько большую теплоту горения, однако скорость ее горения (см. рис. 1) была больше только при $p \leq 10$ МПа, в области более высоких давлений смесь с серой горела с большей скоростью. Из этого можно заключить, что в соответствии с данными [7], величина u не определяется зачастую тепловыми характеристиками. Рост значения u в данном случае следует объяснить, по-видимому, тем, что при горении может образоваться в качестве промежуточного продукта сульфид калия, который оказывает каталитическое действие.

Ранее показано, что при горении смесей на основе перхлората аммония с сажой сера была менее эффективным катализатором, чем сульфид натрия [7]. Вероятно, по той же причине сера более эффективна в качестве катализатора (за счет образования сульфида калия) при горении смеси нитрата калия с углем. С максимальной скоростью горел черный порох заводского изготовления, в котором содержание серы составляло 10%. Это могло быть обусловлено более тщательным измельчением и смешением компонентов при заводском изготовлении пороха или же тем, что содержание 10% S оптимально. Эти данные находятся в согласии с работой [15], где показано, что скорость горения черного пороха можно регулировать изменением содержания серы.

Для смеси $KNO_3 + S$ значение v в законе горения было наибольшим, не наблюдалось соответствия между v и V_0 , установленном в [16] для дымных порохов: чем больше V_0 , тем больше v . В данном случае для $KNO_3 + S$ и дымного пороха $V_0 = 0,28$ м³/кг, а величина v отличалась более чем в 2 раза и составляла 0,591 и 0,216 соответственно.

Рассмотрим далее, существует ли корреляция между поведением смесей при термическом распаде и горении. Как правило [7], такая корреляция отсутствует в связи с различиями в скоростях нагрева при распаде и в волне горения. Кроме того, при распаде максимально достижимая температура не превышала $T_{max} \leq 773 \div 1073$ К, а при горении $T_{max} \sim 2273$ К и выше.

Т а б л и ц а 3

Расчетные термохимические характеристики горения смесей на основе нитрата калия

| Содержание горючего, % | Уравнение разложения | V_0 , м ³ /кг | Q_V , кДж/кг | T_r , К |
|--------------------------|---|----------------------------|----------------|-----------|
| Уголь — 13 | $KNO_3 + 1,25 C = 0,5 K_2O +$ $+ 1,25 CO_2 + 0,5 N_2$ | 0,34 | 1590 | 2100 |
| Сера — 20 | $KNO_3 + 1,25 S = 0,5 K_2O +$ $+ 1,25 SO_2 + 0,5 N_2$ | 0,28 | 1530 | 2100 |
| Уголь — 15, сера — 10 | $74 KNO_3 + 32 S + 16 C_6H_2O =$ $= 56 CO_2 + 14 CO + 3 CH_4 + 2 H_2S +$ $+ 4 H_2 + 35 N_2 + 19 K_2CO_3 +$ $+ 7 K_2SO_4 + 2 K_2S + 8 K_2S_2O_3 +$ $+ 2 KCNS + (NH_4)_2CO_3 + C + S$ | 0,28 | 2780 | 2653 * |

* По Касту [14].

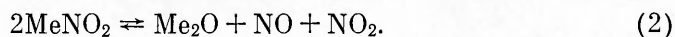
Поскольку дериватографические исследования позволяют выявить (без специальной обработки дериватограмм) лишь качественную картину распада и не дают возможности оценить его скорость количественно, рассмотрим, существует ли параллелизм между поведением смесей при горении и распаде на примере составов с катализаторами. Полученные данные показали, что при горении сера оказывала каталитическое влияние, а в процессе распада она выступает катализатором лишь в тех условиях, когда не успевает испариться.

Хромат свинца оказывал слабое каталитическое действие при горении, при распаде оно не проявлялось, по-видимому, по той причине, что не достигалась температура начала его разложения с выделением катализирующих агентов. Приведенные примеры показывают, что и в данном случае нет полного соответствия между поведением смесей при горении и распаде. Тем не менее следует подчеркнуть, что дериватографические исследования могут помочь выявить природу первичных процессов в конденсированной фазе при горении.

Остановимся, наконец, на возможном химическом механизме горения и влияния на него катализаторов. Считаем, что в обоих случаях на первой стадии происходит превращение нитрата в нитрит с выделением кислорода



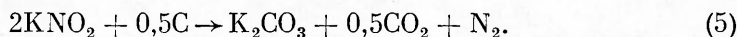
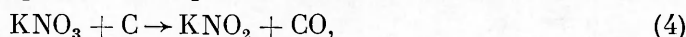
Дальнейший распад также может протекать в к-фазе. Согласно [17], при термическом распаде его первичный этап протекает по схеме



Однако при горении в силу более высоких температур можно ожидать и непосредственного образования K_2O и NO_2 из нитрата по реакции:



из-за усиления поляризующих свойств иона калия с ростом температуры. Кроме того, в к-фазе могут идти реакции взаимодействия углерода с расплавленными нитратами и нитритами калия:

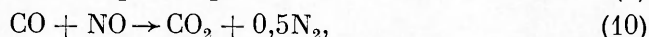


Не исключается и прохождение в к-фазе (точнее, на поверхности горения) реакций



Как отмечалось выше, процессы, определяющие скорость горения смесей KNO_3 с углем, протекают в к-фазе и ими могут быть реакции (1)–(7).

Соответственно в газовой фазе возможно протекание последующих реакций окисления окиси углерода:

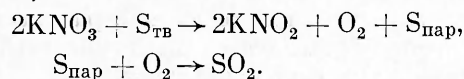


с последующим восстановлением NO в элементарный азот по (10). Реакция (8) при наличии в продуктах распада NO маловероятна, так как скорее пройдет реакция (9).

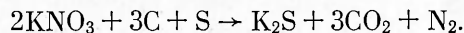
Таким образом, в первом приближении можно считать, что при горении смесей KNO_3 с углем в к-фазе идут главным образом реакции окисления угля продуктами распада окислителя с образованием CO ,

а в газовой фазе — реакции восстановления окислов азота за счет дальнейшего окисления СО в углекислоту.

При горении составов $\text{KNO}_3 + \text{S}$ сера, как и при распаде, по-видимому, сублимирует и затем уже в газовой фазе реагирует с кислородом (или окислами азота):



В случае добавления к смеси нитрата калия с углем небольших количеств серы может иметь место реакция:



Рассмотрим возможный механизм влияния хромата свинца. В процессе горения он может распадаться с образованием окислов свинца и хрома. Поскольку свинец катализирует реакцию $\text{C} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$ [5], его действие будет проявляться скорее всего вблизи поверхности горения. На реакции с участием СО и NO, протекающие в газовой фазе, продукты распада хромата свинца влияния не оказывают, как это не наблюдалось и в условиях окисления угля в области температур $578 \div 723 \text{ K}$ [5]. Добавление к составу $\text{KNO}_3 + \text{C}$ катализаторов, особенно серы, приводит к значительному увеличению значения B в уравнении горения (см. табл. 1), т. е. катализаторы увеличивают долю реакций, протекающих в к-фазе. Эти данные находятся в согласии с полученными для других катализированных систем [7].

Выводы

1. Изучены закономерности и механизм горения стехиометрических смесей нитрата калия с углем и серой в широком диапазоне давлений. Показано, что реакция, определяющая скорость горения смеси с углем, протекает в к-фазе, а с серой — в газовой.

2. Добавление серы и хромата свинца к составу $\text{KNO}_3 + \text{уголь}$ приводит к максимальному увеличению скорости горения в 1,8 и 1,3 раза соответственно.

3. При распаде смесей с углем сера оказывала каталитическое влияние лишь тогда, когда она не успевала испариться, а действие хромата свинца не проявлялось, поскольку не достигалась температура, при которой он разлагался с выделением катализирующих агентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глазкова А. П., Терешкин И. А. ЖФХ, 1961, 35, 7, 1622.
2. Беляев А. Ф., Мазнев С. Ф. Докл. АН СССР, 1960, 131, 4, 887.
3. Pascal, Krieg, Declerck, Perier, Francois. Mem. Poudres, 1953, 35, 335.
4. Глазкова А. П., Казарова Ю. А., Суслев А. В. Archiwum termodynamiki i Spalania, 1978, 9, 4, 591.
5. Watts H. // Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 93.
6. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Оборонгиз, 1957.
7. Глазкова А. П. Катализ горения взрывчатых веществ.— М.: Наука, 1976.
8. Bond V. D., Jacobs P. W. M. J. Chem. Soc., A9 (1966), 1265.
9. Бордюшкова Е. А., Проценко П. И., Венеровская Л. И. ЖПХ, 1967, 40, 7—8, 1438.
10. Алексеев Л. А. // Тр. ТГУ им. В. В. Куйбышева, 1954.— Т. 126, 20—26.
11. Глазкова А. П., Казарова Ю. А. Archiwum Combustionis, 1986, 6, 1, 61.
12. Глазкова А. П. Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1952.
13. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ.— М.: Оборонгиз, 1960.
14. Каст Г. Взрывчатые вещества и средства воспламенения.— М.; Л.: Гос. хим.-техн. изд-во, 1932.
15. Шиллинг И. А. Курс дымных порохов.— М.: Оборонгиз, 1940.
16. Баум Ф. А. Трубочатые пороха и дистанционные составы.— М.: Оборонгиз, 1940.
17. Oza T. M., Patel S. A. J. Indian. Chem. Soc., 1954, 31, 523.

Поступила в редакцию 23/XII 1987,
после доработки — 10/V 1988