

J. TEDER, H. OJA, N. VINK, L. LAHE

**THE INTERACTION OF AMMONIA  
FROM DECOMPOSITION OF HEXAMETHYLENE TETRAMINE  
WITH KUKERSITE OIL SHALE**

Ю. Т. ТЕДЕР, Х. П. ОЯ, Н. П. ВИНК, Л. А. ЛАХЕ

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ  
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА СО СЛАНЦЕМ-  
КУКЕРСИТОМ**

During some last years a number of papers dealing with an extraction of low-rank and brown coals, as well as of hard and soft woods with dense ammonia or supercritical amines were published [1—4]. Those nitrogen-containing compounds are proved to be very useful in developing a low-severity liquefaction of solid fuels. For instance, due to a cleavage of hydrogen or ether bonds in a macromolecule, dense ammonia and *n*-propylamine or *i*-butylamine provide a high (> 90 %) conversion of the fuel's organic matter (OM) [3, 4].

There are three papers [5—7] available on the thermal degradation and liquefaction of the kukersite oil shale in contact with selected nitrogen-containing compounds, such as ammonia, urea and some ammonium salts. In [5], it is reported that by the thermolysis at 360 °C, urea or the ammonium carbonate present contribute to a significant increase in the nitrogen content of the extract. That suggests the ammonolysis of the kukersite structural elements leading to a formation of aliphatic amines.

In the paper [6] dealing with semicoking of the kukersite OM (kerogen) in contact with ammonium halides, it is established that ammonium by itself has no influence upon the yield and content of the produced shale oil. But, the halogen acids formed via the chemical decomposition of ammonium chloride, bromide or iodide catalyze the cleavage of the ether bonds existing in kerogen.

In [7] there is described the study of the ammonolysis of kukersite with dense ammonia (0.8 of the critical density) and with a water/ammonia mixture at 320 and 350 °C. A remarkable consumption of ammonia under these conditions was established as well. It was found that the benzene extract from the ammonolysis product contains 1-alkenes and 5-alkyl-resorcinols, i.e. compounds that are very typical of the kukersite thermal degradation. A high-polar group with a high nitrogen content was also present. The supposition was made that in such temperature conditions, several concurrent processes take place: acylation between ammonia and some functional groups that are present in a macromolecule of kerogen, transformation of resorcinol precursors into alkylresorcinols, as well as the thermal degradation of kerogen.

**Experimental**

To carry out the ammonolysis more conveniently and at lower temperatures, we used hexamethylene tetramine (methenamine) instead of

liquid ammonia. A 440 cm<sup>3</sup> autoclave was used. The methenamine's ability of carbonizing above 260 °C with evolving ammonia was used in generating the dense ammonia atmosphere over the beneficiated (93 % OM) kukersite powder. So, at 270—280 °C the "low-temperature" ammonolysis of kerogen is possible.

The aim of the present paper is to verify the above statement and to give an insight into this process. For this purpose it was required first to separate the nitrogen-containing compounds from the solid ammonolysis product and then to identify them.

50 g (46.5 g OM) kukersite and 90.5 g methenamine (chemically pure) were introduced into the autoclave on two layers, separated by a glass silk disk. The lower layer was the reagent, the upper one oil shale. Ultimate analysis data for kukersite oil shale are given in Table 1.

Table 1. Analysis of the solid ammonolysis product and the beneficiated kukersite fines (particle size 0.02—0.2), wt.-%

Таблица 1. Результаты анализа твердого продукта аммонолиза и мелкозернистого кукерсита (размер частиц 0,02—0,2 мм), %

| Indices  | Ammonolysis product | Kukersite |
|--|---------------------|-----------|
| Ultimate analysis  |                     |           |
| Moisture   | 20.0                | 1.5       |
| Ash, dry basis   | 4.9                 | 5.0       |
| C, d.a.f. basis  | 71.8                | 76.7      |
| H  | 9.6                 | 9.7       |
| N  | 9.6                 | 0.3       |
| O + S (diff.)  | 9.0                 | 13.3      |
| Solubility at the ambient temperature, d.a.f. basis, in: |                     |           |
| Benzene  | 34.2                |           |
| Chloroform   | 50.6                |           |

The reactor was heated at a rate of 16 deg/min to (270±5)°C. The duration of the process was 5 hr. and the pressure of ammonia at this temperature 20.0 MPa, but its density (calculated) was only 50 % of the critical. After cooling down the autoclave, the upper layer in the autoclave, i.e. the ammonia-treated kukersite, was carefully removed from the reactor avoiding any mixing with the carbonized residue from the reagent. Next, the ammonolysis product was washed with benzene or chloroform at an ambient temperature. The "cold" extracts were subjected to i.r. and <sup>1</sup>H n.m.r. spectroscopy by *Specord IR-70* and *Tesla BC 567*, 100 MHz spectrometers and separated into groups or parts on silica gel. On separation, there was used hexane to distribute the groups over the adsorbent layer. The procedure has been thoroughly described in [8]. As a drawback, 60—70 % of the extract, the most polar group, does not elute staying at a "startline" during separation. To decrease the analytical problems emerging with the retarded "startline", the chloroform extract was split in half: one that was adsorbed on silica gel and the other that was not adsorbed on it (silica gel L 100/60 μm Chemapol). The former was washed out with a 1 : 1 methanol/diethyl ether mixture. The groups separated on silica gel were analysed by a gas chromatography using a *Chrom 4* chromatograph equipped with columns (3.5 m × 3 mm i.d.) filled with the liquid phase E-301 on *Chromaton-N-AW-HDMS* (particle size 0.125—0.160 mm). Elemental analyses were carried out with the aid of a *Hewlett-Packard CHN Analyser*.

## Results and Discussion

The yield of the dry solid ammonolysis product was 99 %, kerogen basis; the general characterization of the product is given in Table 1.

Attention must be paid to increased moisture and nitrogen contents in the ammonolysis product. The moisture content exceeds its initial level in the kukersite powder by the factor of 13; and that of water evolving during kukersite thermal destruction at 275 °C exceeds the initial content tens times the latter being 0.34 % according to [9]. Undoubtedly, such a great value is caused by a certain amount of physically adsorbed ammonia desorbing at the temperature of the moisture determination (105 °C). The ammonolysis product becomes easily soluble in organic solvents; that was never achieved on short-term heating of kerogen to 300 °C, but it has been realized by using some reagents (AlBr<sub>3</sub>) in determining the functional groups of kerogen [10].

Table 2. The group composition of the extracts and the part from the chloroform extract, wt.-%

Таблица 2. Групповой состав экстрактов и неадсорбирующейся части хлороформенного экстракта, %

| Group                               | Benzene extracts from           |                | Chloroform extract | Unadsorbed on silica gel part of the chloroform extract |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------------|--------------------|---|
|                                     | liquefaction in benzene, by [5] | ammonolysis    |                    |   |
| Hydrocarbons:                       |                                 |                |                    |   |
| nonaromatics                        | 7.2                             | 11.3           | 9.5                | 24.8  |
| arenes:                             |                                 |                |                    |   |
| alkylbenzenes                       | 2.4                             | 3.1            | 2.5                | 10.5  |
| polycyclic aromatics                | 4.2                             | 4.5            | 8.0                | 10.1  |
| Phenols                             | not determined                  | not determined | 0.5                | 0.0   |
| Neutral oxygen containing compounds | 10.2                            | 6.1            | 10.1               | 3.3   |
| High-polar compounds                | 83.0                            | 75.0           | 69.4               | 51.3  |

So, ultimate analysis provides a preliminary information on the preceding reactions. The group composition of the extracts is shown in Table 2, the elemental composition of the chloroform extract and its parts is presented in Table 3. The yield of unadsorbed and adsorbed parts was 62.1 % and 37.8 % respectively. It was found that the group composition of both extracts was very close to that of the liquid product obtained from the kukersite liquefaction with supercritical benzene as an inert medium at 300–370 °C [11, 12]. All the extracts are charac-

Table 3. Elemental composition of the chloroform extract, its unadsorbed and adsorbed parts and the high-polar group from the unadsorbed part (in brackets), wt.-%

Таблица 3. Элементный состав хлороформенного экстракта, его адсорбирующейся и неадсорбирующейся частей и высокополярной группы из неадсорбирующейся части (в скобках), %

| Element       | Chloroform extract | Unadsorbed part 62.1 % | Adsorbed part 37.8 % |
|---------------|--------------------|------------------------|----------------------|
| C             | 71.4               | 75.3 (68.5)            | 60.6                 |
| H             | 7.8                | 8.6 ( 6.9)             | 7.6                  |
| N             | 12.0               | 9.2 ( 8.4)             | 16.7                 |
| O + S (diff.) | 8.8                | 6.9 (16.2)             | 15.1                 |

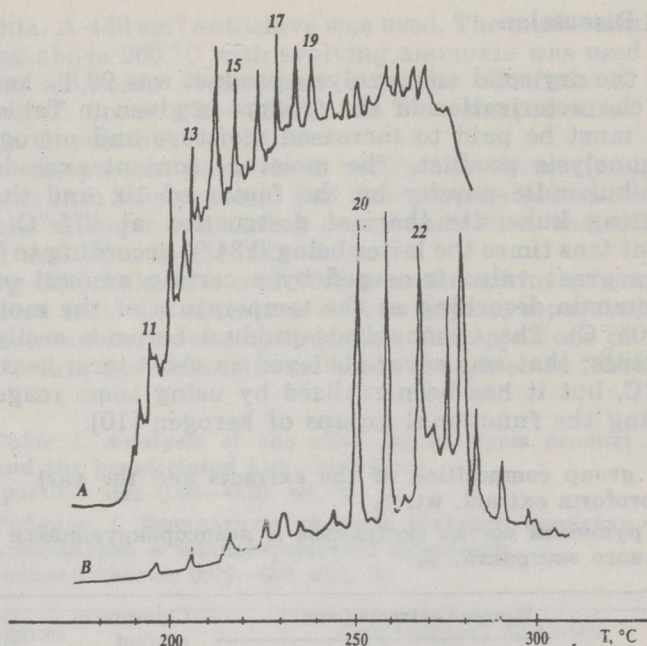


Fig. 1. Gas chromatograms of ketones in chloroform extract (A) and in the part of this extract unadsorbed on silica-gel (B). The number at the peak top indicates the carbon chainlength

Рис. 1. Хроматограммы кетонов хлороформенного экстракта (A) и неадсорбирующей на силикаты части (B). Цифры указывают число атомов углерода в молекуле кетона

terized by an increased content of high-polar compounds, but in the case of ammonolysis, the high polar compounds as well as the extracts or their parts are rich in nitrogen (Table 3). Using gas chromatography, no differences were observed in the distribution of nonaromatic and aromatic hydrocarbons, as well as neutral oxygen-containing compounds (ketones) in the extracts from kerogen liquefaction with the fluid-phase benzene and "cold" extraction with chloroform from the kerogen ammonolysis product. The long-carbon-chain ketones are concentrated in the part of the chloroform extract not adsorbed on the silica gel (Fig. 1B).

The i.r. and  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra of the extracts are given on Figs. 2 and 3. On that ground it was established that the nitrogen-containing compounds in the extracts are represented mostly by primary and N-substituted shorter-chain amides because the absorbances at frequencies 3350, 3180 (both are influenced by the OH-group), 1665, 1560 and 1410  $\text{cm}^{-1}$  predominate, but to certain extent the nitriles are also present (2220  $\text{cm}^{-1}$ ). The absorbances at these wave numbers, except the 2200  $\text{cm}^{-1}$  region, are observed in the i.r. spectrum of the adsorbed part of the chloroform extract (Fig. 2). The stretch vibrations between the C—N atoms in primary amides (1410  $\text{cm}^{-1}$ ) are absent in the spectra of the extracts from the product of kukersite ammonolysis at 350 °C with a water-ammonia mixture [7]. Somewhat surprising is the existence of the non-shoulder-free band at 3400  $\text{cm}^{-1}$  and the band at 2630  $\text{cm}^{-1}$  in the i.r. of the unadsorbed part (Fig. 2, spectrum 4). Probably, they belong to the secondary alcohol dimers. Taking into account the intensive band at 1620  $\text{cm}^{-1}$  and the elemental composition of this part, we are of the opinion that these characteristic bands may appear as a result of the enolization of the compounds with the polycarbonyl group. To the existence of these com-

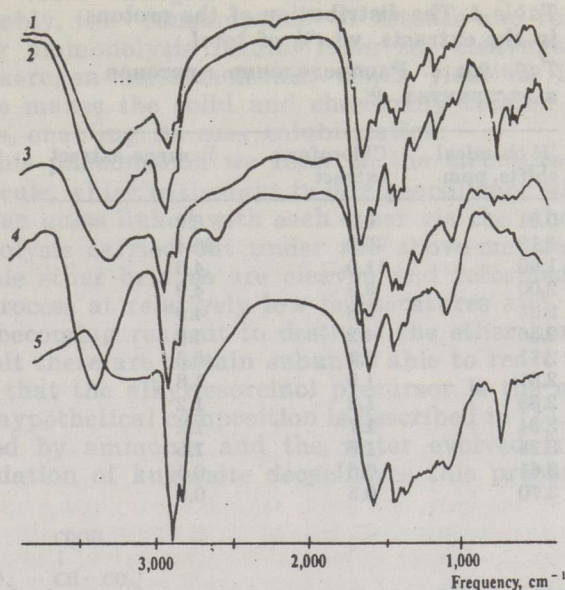


Fig. 2. I.r. spectra of extracts from kukersite ammonolysis product: 1 — benzene extract, 2 — chloroform extract, 3 and 4 — the adsorbed and unadsorbed on silica-gel parts of chloroform extracts respectively, 5 — the high-polar group of chloroform extract

Рис. 2. ИК-спектры экстрактов ПА: 1 — бензольный экстракт, 2 — хлороформенный экстракт, 3 и 4 — адсорбирующаяся и неадсорбирующаяся части хлороформенного экстракта, 5 — высокополярная группа хлороформенного экстракта

pounds indicates also the i.r. spectrum, of a high-polar group from the unadsorbed part (Fig. 2, spectrum 5). It is supposed that the high-polar group contains a compound with a formal brutto formula evaluated by the elemental composition, i.e.  $C_{11}H_{18}O_2N$ , and containing structural units  $-CO-NH-$  and  $=CH-CO-R$ . The alkoxy group is also supposed to be existing in the extracts and their parts. That can be concluded from the stretching vibrations at frequencies  $1070-1140\text{ cm}^{-1}$ .

Table 4 gives the proton distribution calculated from an integral curve of the  $^1H$  n.m.r. spectrum. The conditions for taking the spectra were following: internal standard hexamethylene disiloxane (HMDSO); solvent  $CDCl_3$ ; sample temperature  $32^\circ C$ ; acquisition time  $7\ \mu\text{sec.}$ ; flip angle  $90^\circ$ ; pulse delay 6 s, number of scans 200.

The distribution of protons shows that:

- (1) the average chain length of the alkyl group in the compounds can be 7—9 C atoms;
- (2) the resonance signal of about 10 % of protons is influenced by the nitrogen-containing substituents (chemical shifts at 2.00—2.71 ppm);
- (3) the content of structural units with a double bond between the C atoms in the chloroform extract is twice as in the benzene extract (chemical shift at 1.90 ppm). There are also protons with the vicinity to the ether bond (chemical shifts at 3.28—3.70 ppm). Thus, the analysis of  $^1H$  n.m.r. spectra confirms the conclusions made in interpreting the i.r. spectra.

It is established that the ammonolysis product is highly soluble in some organic solvents. For instance, comparing the group composition of two benzene extracts, it can be seen that the ketones content in the benzene extract from the ammonolysis product is 1.5 times lower and that of nonaromatic hydrocarbons 1.5 times higher than that in the

Table 4. The distribution of the protons in the extracts, wt.-% of total

Таблица 4. Распределение протонов в экстрактах, %

| $^1\text{H}$ chemical shifts, ppm | Chloroform extract | Benzene extract |
|-----------------------------------|--------------------|-----------------|
| 0.81                              | 6.6                | 8.6             |
| 1.19                              | 36.8               | 36.4            |
| 1.90                              | 11.0               | 4.6             |
| 2.00                              | 3.8                | 4.9             |
| 2.23                              | 6.6                | 4.9             |
| 2.56                              | 4.2                | 4.6             |
| 2.71                              | 6.1                | 5.6             |
| 2.81                              | 1.9                | 1.8             |
| 2.88                              | 1.2                | 1.2             |
| 2.94                              | 1.7                | 1.2             |
| 3.28                              | 1.6                | 1.5             |
| 3.61                              | 0.6                | 0.5             |
| 3.70                              | 0.5                | 0.3             |

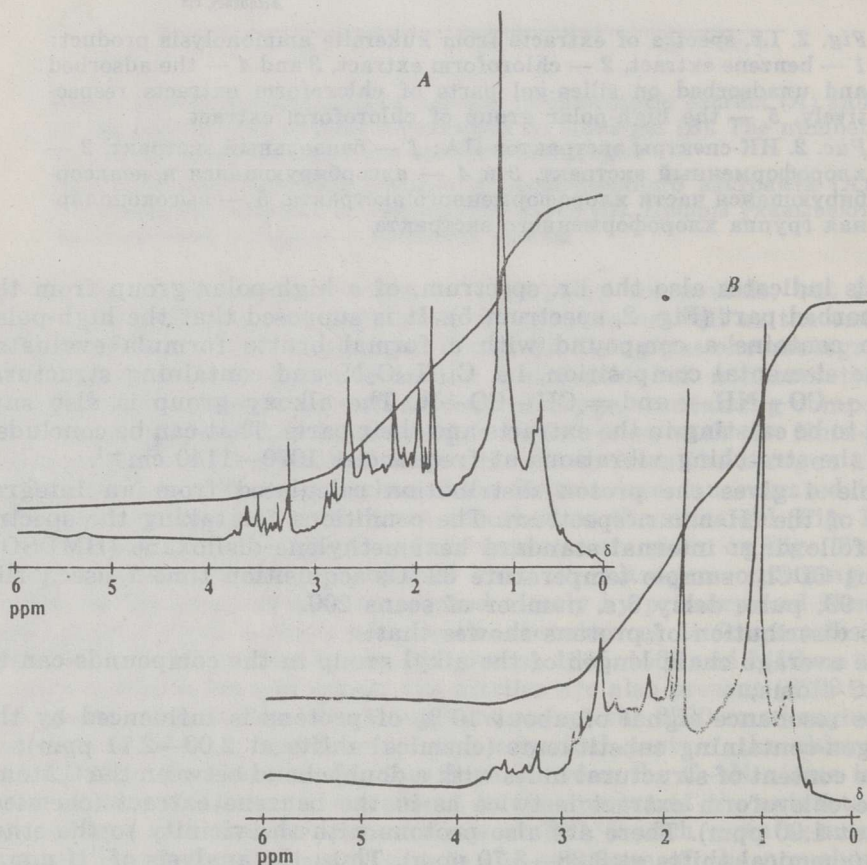
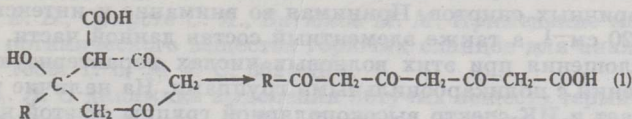


Fig. 3.  $^1\text{H}$  n.m.r. spectra of benzene (1) and chloroform (2) extracts from kukersite ammonolysis product

Рис. 3.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры бензольного (1) и хлороформенного (2) экстрактов ПА

liquid product from kerogen treatment with supercritical benzene (Table 2). Probably, the "consumption" of ketones and release of hydrocarbons during ammonolysis results from the cleavage of particular bonds in the kerogen macromolecule, which yield no liquid product, but the process makes the solid and chemically treated kerogen sensitive to solvents, enabling its easy solubilization.

Discussing this phenomenon we refer to the structure of the kukersite macromolecule, which is thought to be a geopolymer with a number of so-called kerogen units linked with each other via the ether bridges [13]. In the ammonolysis carried out under the above-mentioned conditions not all available ether bridges are cleaven and reformed, because it is a short-term process at relatively low temperatures and, also, ammonia itself is an unbecoming reagent to destruct the ether bonds. But inside the kerogen unit there are certain subunits able to react with ammonia. It is supposed that the alkylresorcinol precursor is the available structural unit; its hypothetical composition is described in [14, 15]. The alkali medium created by ammonia and the water evolved from short-term thermal degradation of kukersite decyclizes this precursor on ammonolysis:



The result is the formation of long straight-chain polyalkanones. The acylation of ammonia with that polyalkanone takes place and N- and O-rich high-polar compounds having the above-mentioned structural units are formed. We suppose that the formation of the compounds containing carbonyl and NH-groups is accompanied by the cleavage of H- and some polarized bonds. The reduction of the carbonyl group by Kizhner-Wolf- or Klemmensen-type reaction is supposed to be negligible. Thus, the cleavage of several types of bonds promoted by the acylation of ammonia with an alkylresorcinol precursor is considered to be the main feature of kukersite low-temperature ammonolysis. The process takes place inside the kerogen unit preserving most ether bridges between them.

Ю. Т. ТЕДЕР, Х. П. ОЯ, Н. П. ВИНК, Л. А. ЛАХЕ

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ГЕКСА- МЕТИЛЕНТЕТРАМИНА СО СЛАНЦЕМ-КУКЕРСИТОМ

#### Резюме

Изучены возможности осуществления аммонолиза концентрата сланца-кукерсита (93 % органического вещества (ОВ)) при 270 °С. Аммиак, образующийся в ходе пятичасового эксперимента при обуглероживании 90,5 г гексаметилентетрамина, создал внутри автоклава емкостью 440 см<sup>3</sup> давление 20,0 МПа. Продукт аммонолиза (ПА) с выходом 99 % на ОВ представляет собой твердое сыпучее вещество (результаты технического анализа ПА представлены в табл. 1).

Обнаружена хорошая растворимость ПА в бензоле и хлороформе. Оба экстракта исследовали ИК- и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопическими методами.

Хлороформенный и бензольный экстракты дополнительно разделили на группы соединений методом тонкослойной хроматографии. Поскольку при разделении хлороформенного экстракта около 70 % не перемещается пото-

ком *n*-гексана на слое силикагеля марки L (размер зерен 60—100 мкм), то для установления азотсодержащих соединений данный экстракт был дополнительно разделен на адсорбирующуюся и не адсорбирующуюся на силикагеле части.

Элементный состав исходного хлороформенного экстракта и этих двух частей, а также их количество даны в табл. 3. Особенно много азота в хлороформенном экстракте и в той его части, которая адсорбируется на силикагеле, но вымывается смесью метанол-диэтиловый эфир (1 : 1). По групповому составу экстракты различаются мало и похожи на жидкий продукт, полученный со сверхкритическим бензолом (табл. 2). Газожидкостный хроматографический анализ не обнаружил различий в составе неароматических и ароматических углеводородов и кетонов в экстрактах (табл. 2). Исключением являются кетоны в не адсорбирующейся части хлороформенного экстракта — они отличаются длиной углеродной цепи, в которой более 20 атомов углерода (рис. 1B).

ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры экстрактов ПА представлены на рисунках 2 и 3. На ИК-спектрах доминируют поглощения при волновых числах, характерных для амидов. Однако на ИК-спектрах неадсорбирующейся части хлороформенного экстракта (рис. 2, спектр 4) имеются полосы поглощения при 3400 и 2630  $\text{см}^{-1}$ , которые, по всей вероятности, относятся к ОН-группе в димерах вторичных спиртов. Принимая во внимание и интенсивное поглощение при 1620  $\text{см}^{-1}$ , а также элементный состав данной части, авторы считают, что поглощения при этих волновых числах характеризуют енольную форму соединений с поликарбонильными группами. На наличие таких соединений указывает и ИК-спектр высокополярной группы от этой части (рис. 2, спектр 5). Предполагается, что в высокополярной группе с брутто-формулой  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$  содержатся такие структурные единицы, как  $-\text{CO}-\text{NH}-$  и  $=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$ . В дополнение к ним, для всех экстрактов и их частей свойственны поглощения, характеризующие алкокси-группы.

В таблице 4 представлено распределение протонов по химическим сдвигам в соединениях, находящихся в экстрактах. Заметно, что:

- 1) средняя длина углеродной цепи в алкильном радикале составляет 7—9 атомов углерода;
- 2) на резонансный сигнал около 10 % протонов влияют структурные единицы, содержащие атом азота;
- 3) в хлороформенном экстракте содержание структурных единиц с двойной связью между атомами углерода вдвое больше, чем в бензольном. В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах обнаруживаются и резонансные сигналы протонов (3,28—3,70 м.д.), находящихся в соседстве с эфирными связями.

При сравнении группового состава бензольных экстрактов аммонолиза и термоллиза в среде сверхплотного бензола видно, что в экстракте термоллиза содержание кетонов в 1,5 раза больше, а неароматических углеводородов — во столько же раз меньше, чем в экстрактах ПА. Очевидно, такое «потребление» кетонов и «выделение» неароматических углеводородов при «низкотемпературном» аммонолизе связано с разрывом определенных связей в макромолекуле керогена кукерсита. Результат этого разрыва — легкая растворимость твердого ПА в органических растворителях.

Предполагается, что аммиак атакует не эфирные связи между макроструктурными единицами в макромолекуле керогена, а «предшественников» алкилрезорцинов, которые находятся внутри этих макроструктурных единиц. В частности, аммиак и вода, выделяющиеся под влиянием температуры, создают щелочную среду, способствующую дедикализации «предшественника» и образованию линейного полиалканона. Затем имеет место реакция между аммиаком и полиалканоном с образованием кислородсодержащих соединений, богатых азотом. Предполагается, что восстановление карбонильных групп в линейных полиалканонах по Кижнеру-Вольфу и Клемменсену из-за отсутствия подходящих условий не протекает.



## REFERENCE

1. Чехонина Г. А. Суперкритическая экстракция колорадских горючих сланцев // Сланцевая промышленность. 1990. № 6. С. 12—14.
2. Oussa A. R., Evans D. G. The interaction of ammonia with brown coal. 1. Physical interaction // Fuel. 1989. Vol. 68, No. 11. P. 1363—1367.
3. Weimer P. J., Chou Y-C. T., Weston W. M., Chase D. B. Effect of supercritical ammonia on the physical and chemical structure of ground wood // 8th Symp. on Biotechnology for Fuels and Chemicals : Abstr. Amsterdam, 1990. P. 5—18.
4. Kershaw J. R., Bagnell L. J. Extraction of brown coals with supercritical fluid mixtures: implication for coal structure // Fuel. 1987. Vol. 66, No. 12. P. 1739—1741.
5. Луйк Х., Лахе Лилья, Клесмент И. Ожижение концентрата кукерсита в автоклаве в присутствии  $\text{HCOONa}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  // Изв. АН ЭССР. Хим. 1989. Т. 38, № 6. С. 70—77.
6. Уров К. Э. Термическое разложение керогена кукерсита в присутствии галогенидов аммония // Химия тв. топлива. 1978. № 1. С. 27—31.
7. Тедер Ю. Т., Кадарник В. Р., Оя Х. П. Обработка керогена кукерсита водным и безводным аммиаком при 320 и 350 °С // Горючие сланцы. 1990. Т. 7, № 1. С. 66—75.
8. Бондарь Е. Б., Салусти С. Я., Бигюков М. М. Применение методики исследования органического вещества горючих сланцев для анализа нефтей // Там же. 1989. Т. 6, № 4. С. 362—374.
9. Аарна А. Я. О динамике выделения летучих веществ термического разложения горючего сланца // Тр. Таллинн. политех. ин-та. Сер. А, 1955. № 63 С. 65—81.
10. Аарна А. Я., Липпмаа Э. Т. О структуре керогена прибалтийского горючего сланца // Там же. С. 3—50.
11. Луйк Х., Клесмент И. Ожижение концентрата кукерсита при 330—370 °С в перегретых растворителях // Изв. АН ЭССР. Хим. 1985. Т. 34, № 4. С. 253—263.
12. Тедер Ю. Т., Клесмент И. Р., Измествев Ю. В., Якимова Е. Е. Ожижение концентрата кукерсита растворителями в сверхкритических условиях // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 96—105.
13. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского сланца-кукерсита // Химия тв. топлива. 1973. № 3. С.112—118.
14. Klesment Ilmar, Nappa Li. Investigation of the structure of Estonian oil shale kukersite by conversion in aqueous suspension // Fuel. 1980. Vol. 59, No. 2. P. 117—122.
15. О механизме образования алкилрезорцинов при термоллизе керогена сланца-кукерсита / Ю. Э. Лилле // Процессы переработки и продукты термического разложения горючих сланцев : Тр./НИИсланцев. 1975. Вып. 20. С. 122—130.

Institute of Chemistry  
Estonian Academy of Sciences,  
Tallinn

Tallinn Technical University  
Estonia

Институт химии  
Академии наук Эстонии  
г. Таллинн

Таллиннский технический  
университет  
Эстония

Received  
October 14, 1991

Поступила в редакцию  
14.10.91