

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

12

НОВОСИБИРСК

1960

17.167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

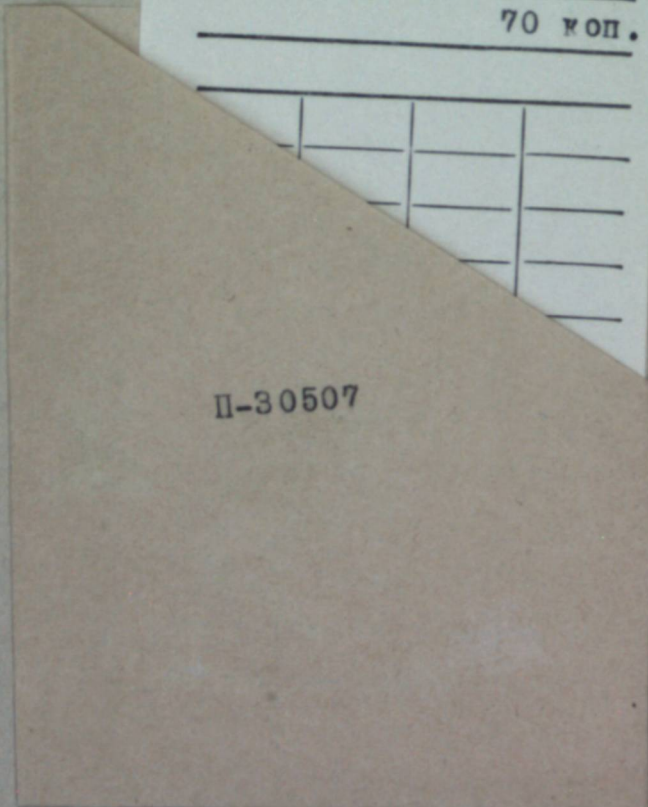
ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

12

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1960

П-30507

1960	Изнестия Сибирск
№ 12	отд.АН СССР
70 коп.	



И. П. КРАПЧИН

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ УГОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ВОСТОЧНОЙ СИБИРИ

Быстрый рост промышленного производства в Восточной Сибири вызовет значительное увеличение потребности в различных видах топлива и в первую очередь угля как одного из наиболее экономичных видов топлива для условий Сибири.

По предварительным подсчетам потребность в угле всеми отраслями народного хозяйства Восточной Сибири в перспективе на 20 лет составит около 200 млн. т в год против 30 млн. т в настоящее время.

Это вытекает из того, что в экономике получают дальнейшее развитие такие отрасли промышленности, как черная и цветная металлургия, теплоэнергетика, химическая промышленность, производство строительных материалов и др., являющиеся крупными потребителями топлива.

Указанная потребность определяется, в основном, расходом на энергетические цели и может быть удовлетворена за счет добычи углей на месторождениях Красноярского края, Иркутской, Читинской и Тувинской областей, Бурятской и Якутской АССР.

Каждый экономический район Восточной Сибири располагает достаточными запасами углей для удовлетворения внутренних нужд как в настоящее время, так и в перспективе. При этом большинство разведанных месторождений имеет благоприятные горногеологические и экономические условия для открытой добычи.

По данным Центрогипрошахта, технически возможные масштабы добычи открытым способом могут составить более 200 млн. т в год*. Из этого количества свыше 90% приходится на бурые и каменные угли, качественная характеристика которых позволяет использовать их в основном для энергетических целей, и лишь небольшая доля может быть направлена в шихту для коксования.

Следовательно, основную часть запасов углей Восточной Сибири необходимо рассматривать как местное энергетическое топливо, а размеры угледобычи в экономических районах должны определяться размером потребности каждого района в данном виде топлива. В пользу этого положения говорит и тот факт, что перевозка энергетических углей из одной области в другую является почти для всех углей экономически нецелесообразной. Как правило, себестоимость привозного топлива с учетом транспортных расходов выше себестоимости эквивалентного по теплу количества угля, добываемого на месте.

В соответствии с перспективной потребностью ниже обосновывается очередность освоения угольных месторождений, устанавливается объем добычи на них и намечаются экономически целесообразные источники углеснабжения отдельных промышленных районов.

* Перспективы открытой добычи угля в СССР. Углетехиздат, М., 1958.

ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А. Н. КИРГИЗСКОЙ ССР

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Д-р хим. наук В. Т. Быков, член-корр. Т. Ф. Горбачев (зам. главного редактора), д-р физ.-мат. наук Л. В. Киренский, д-р техн. наук К. Н. Коржавин, проф. В. А. Кротов, д-р биол. наук Г. В. Крылов, член-корр. А. В. Николаев, член-корр. И. И. Новиков, член-корр. Г. А. Пруденский, акад. С. Л. Соболев (главный редактор), д-р биол. наук К. А. Соболевская.

Адрес редакции: г. Новосибирск, ул. Советская, 20, комн. 225.



Красноярский край. Специализация народного хозяйства Красноярского края в значительной степени определяется скоплением на его территории огромных энергетических ресурсов. Наличие дешевой энергии и топлива способствует формированию в крае прежде всего энергоемких и топливоекких производств. Намечаемое развитие промышленности края потребует в перспективный период свыше 100 млн. т угля в год.

Производственные мощности существующих угольных предприятий ныне разрабатываемых месторождений будут недостаточными для покрытия растущей потребности в этом виде топлива.

Таблица 1

Районное размещение потребности в углях в Красноярском крае*

Промышленные районы	Млн. т	В % к итогу	В том числе по отраслям, млн. т		
			энергетика	промышленность	прочие
Нижне-Ангарский	13,9	13,2	4,3	9,3	0,3
Красноярский	19,8	18,2	12,8	4,0	3,0
Канский	24,0	22,7	22,1	0,3	1,6
Ачинский	33,5	31,8	20,7	11,2	1,6
Южно-Красноярский	14,3	14,1	8,2	4,4	1,7
	105,5	100,0	68,1	29,2	8,2

* В случае положительного решения вопроса о передаче электроэнергии на Запад, потребность в угле электростанций, специально построенных для этих целей, увеличится на 40—45 млн. т. В таком случае общая потребность Красноярского края, включая район Норильска, составит примерно 150 млн. т.

Нижне-Ангарский промышленный район располагает крупными запасами каменных углей Тунгусского бассейна, которые, однако, находятся на значительном удалении от путей сообщения. Намечаемое строительство железной дороги Ачинск — Абалаково — Усово позволяет ставить вопрос об освоении Кокуйского месторождения, где возможна добыча угля открытым способом до 8 млн. т в год. По предварительным расчетам, удельные капиталовложения на строительство Кокуйского карьера составят примерно 50—60 руб., а себестоимость добычи 13—15 руб. за 1 т условного топлива. Но несмотря на это, обеспечение топливом Нижне-Ангарского района до строительства Северной железнодорожной магистрали следует ориентировать на привозной уголь. Ниже сопоставляются технико-экономические показатели возможных вариантов топливоснабжения Нижне-Ангарского района (табл. 2).

Использование назаровских углей в Нижне-Ангарском районе по технико-экономическим показателям наиболее экономично. Однако следует учитывать, что Назаровское месторождение имеет ограниченные запасы и, кроме того, на снабжение этими углями уже ориентирован ряд строящихся и проектируемых промышленных предприятий. В этих условиях оно не сможет служить энергетической базой Нижне-Ангарского промышленного района. Из двух других месторождений, как вероятных источников углеснабжения, по капитальным затратам преимущества остаются на стороне боготольских углей, по эксплуатационным расходам — ирша-бородинских. Что касается вывоза углей этих месторождений в другие промышленные узлы и районы, то имеющиеся у них воз-

можности далеко не одинаковы. Наиболее перспективно в этом отношении Боготольское месторождение.

Изложенные соображения позволяют ориентировать Нижне-Ангарский район на боготольские угли. При освоении Кокуйского месторождения их следует рассматривать как дополнение к местным углям.

Перспективная потребность в энергетическом топливе Красноярского и Канского промышленных узлов, т. е. предприятий, находящихся в рациональной зоне перевозки ирша-бородинских углей, составит более 40 млн. т, а с учетом расходов Братско-Тайшетского промышленного узла, где они также являются наиболее дешевыми по сравнению с углями других месторождений, она увеличится почти до 50 млн. т в год.

Таблица 2

Капитальные и эксплуатационные затраты в руб. на 1 т условного топлива

Источник углеснабжения (месторождение)	Капитальные затраты			Эксплуатационные затраты		
	добыча	транспорт	всего	добыча	транспорт	всего
Ирша-Бородинское	62,0	214,0	276,0	8,8	22,0	30,8
Назаровское	80,0	130,0	210,0	13,7	16,3	30,0
Боготольское	85,0	133,0	218,0	26,4	15,5	41,9

Технически возможные пределы экономической добычи углей на этом месторождении дают возможность ориентировать в перспективе Красноярский и Канский промышленные узлы на снабжение ирша-бородинскими углями. Горнотехнические условия Ирша-Бородинского месторождения позволяют произвести реконструкцию существующего карьера, увеличив угледобычу до 25 млн. т в год, и построить второй карьер, такой же производственной мощности. Таким образом, полностью исчерпываются технические возможности добычи на этом месторождении, а следовательно, дальнейшее строительство топливоекких промышленных предприятий в Канском и Красноярском промышленных узлах с ориентацией их на снабжение углем Ирша-Бородинского месторождения, равно как и обеспечение Нижне-Ангарского промышленного района этими углями, не представляется возможным.

Наиболее вероятными месторождениями для дальнейшего развития угледобычи в восточной части Канско-Ачинского бассейна могут служить Абанское и Балайское. Они одинаково удалены от Транссибирской железнодорожной магистрали (35—40 км), и затраты на транспорт будут примерно одинаковыми.

Капитальные и эксплуатационные затраты на добычу углей по расчетам Центрогипрошахта будут несколько ниже на Балайском месторождении. Удельные капиталовложения на 1 т годовой добычи на первоочередных карьерах Балайского месторождения составляют 29 руб., а себестоимость добычи 1 т угля — 7,2 руб.; на Абанском месторождении эти показатели соответственно составят 36,2 руб. и 9,2 руб. Строительство угольных предприятий на Саяно-Партизанском месторождении следует поставить в зависимость от времени сооружения Красноярского и Тайшетского металлургических заводов, где эти угли могут быть использованы в шихту для коксования в размере 15% от общего расхода угля на производство кокса.

Освоение других месторождений в восточной части Канско-Ачинского бассейна (Казанского, Урало-Ключевского и др.), запасы которых или

незначительны, или расположены вдали от железной дороги, может быть осуществлено в более отдаленной перспективе.

Назаровское и Боготольское месторождения, находящиеся в западной части Канско-Ачинского бассейна, в будущем должны стать энергетической базой Ачинского промышленного узла и Нижне-Ангарского района, хотя ни одно из них, взятое в отдельности, не в состоянии обеспечить растущую потребность этих районов в топливе.

Сейчас потребности Ачинского района удовлетворяются за счет добычи углей на карьере Назаровского месторождения, производственная мощность которого к 1965 г. будет увеличена с 4 до 8 млн. т в год.

Сопоставляя возможный объем добычи на Назаровском карьере с потребностью Ачинского узла и Нижне-Ангарского района на 1965 г., можно видеть, что потребность их в угле выше возможной добычи его этим карьером на 4 млн. т. Дефицит в углях для этого периода может быть покрыт либо строительством второго карьера на Назаровском месторождении, либо освоением Боготольского месторождения.

Для выяснения экономического преимущества одного пути перед другим следует иметь в виду, что, в случае строительства второго карьера на Назаровском месторождении, в район Боготола на расстоянии 120 км необходимо перевезти примерно 0,6 млн. т углей. Ежегодный объем перевозок составит 72 млн. т/км, а эксплуатационные расходы транспорта — 870 тыс. руб. или 1 руб. 45 коп. на 1 т углей. Себестоимость тонны назаровских углей у потребителя в районе Боготола будет равняться 7 руб. 50 коп.

При осуществлении второго пути (освоение к 1965 г. Боготольского месторождения) в район Ачинска, где сосредоточены основные потребители, ежегодно потребуется перевезти 3,5 млн. т углей, на расстояние 68 км. Транспортные расходы при этом составят 3570 тыс. руб. или 1 руб. на 1 т перевезенных углей, а себестоимость боготольского угля у потребителя будет равна 12 руб. 70 коп.

Снабжение Боготольского района в текущем семилетии углями Назаровского месторождения позволит получить ежегодную экономию на издержках более 25 млн. руб., в том числе 22,7 млн. руб. — на добыче и 2,7 млн. руб. — на транспорте.

Для удовлетворения потребностей Ачинского промышленного узла необходимо к 1965 г. построить второй карьер на Назаровском месторождении на 4 млн. т с дальнейшим увеличением добычи на нем до 8 млн. т углей в 1970 г. Если же учесть, что к этому времени необходимо обеспечить Нижне-Ангарский район в размере 0,5 млн. т в год, где назаровские угли намного дешевле боготольских, а также более быстрый рост потребности к 1970 г. в районе Ачинска, а не Боготола, то первоочередность строительства второго Назаровского карьера становится очевидной.

Освоение же Боготольского месторождения целесообразно начать после 1965 г., т. е. когда технические возможности увеличения добычи на Назаровском месторождении будут исчерпаны.

Удовлетворение перспективной потребности Ачинского узла и Нижне-Ангарского района может экономично достигаться путем максимального развития добычи углей на Назаровском месторождении и последующего освоения Боготольского месторождения, на котором добыча углей в рассматриваемый перспективный период составит примерно 25 млн. т в год.

Запасы углей Минусинского месторождения позволяют организовать добычу в размерах потребности существующих и проектируемых предприятий на юге края.

Удовлетворение потребности в энергетическом топливе в будущем должно идти путем строительства угольных предприятий открытой добычи. На месторождениях Минусинского бассейна под открытые работы могут быть выделены поля с запасами 650 млн. т, на которых возможна закладка 6 карьеров с суммарной годовой добычей 17 млн. т углей*. Наиболее благоприятные условия для открытой добычи в Минусинском бассейне представляет Черногорское месторождение, на участках детальной разведки которого возможно строительство двух карьеров с общей добычей 12 млн. т в год. Такое увеличение добычи целесообразно предусмотреть в связи с необходимостью сооружения ТЭЦ при промышленных предприятиях, а также расходом этих углей для технологических целей в глиноземном и цементном производствах, проектируемых на юге края.

Разработка Бейского и Изыхского месторождений сопряжена с некоторыми трудностями, а поэтому целесообразна лишь после соответствующего развития добычи углей на Черногорском месторождении.

Тувинская автономная область. Одним из основных препятствий к освоению природных богатств Тувы является отсутствие железнодорожных связей и водных путей сообщения. Развитие промышленности в области настоятельно требует строительства железной дороги Абакан — Слюдянка и ветки от нее Систи́г-Хем — Кызыл. Прокладка железнодорожной ветки дает возможность, наряду с разработкой других полезных ископаемых, использовать коксующиеся угли Тувы для черной металлургии Восточной Сибири. В этой связи необходимо усилить геологическое изучение месторождений коксующихся углей, выяснить горнотехнические условия их разработок, уточнить технологические свойства углей и т. д.

Использование тувинских коксующихся углей позволит ослабить напряженное положение, которое уже сейчас создается в Кузбассе с добычей углей марки «К».

Иркутская область. Развитие Иркутского административного экономического района в рассматриваемой перспективе должно идти в направлении строительства тепловых и гидравлических электростанций, развития на их базе тяжелой индустрии с преобладанием энергоемких и топливеемких производств. В связи с этим будет расти и потребность в угольном топливе (табл. 3).

Как видно из табл. 3, перспективная потребность области в угле (включая привозные угли для коксования) составит около 30 млн. т против 8 млн. т 1958 г. и может быть, в основном, удовлетворена за счет углей эксплуатируемых и вновь осваиваемых месторождений Иркутского бассейна. Из них наиболее разведанным и освоенным в промышленном отношении является Черемховское месторождение каменного угля.

В настоящее время черемховскими углями полностью удовлетворяется потребность Иркутской области. Из общего количества добываемого угля примерно 50% вывозится в другие области, где он используется на энергетические нужды. Нецелесообразность такого положения подтверждается тем, что все области, ввозящие черемховские угли, имеют свое более дешевое энергетическое топливо. Отсюда следует, что в перспективе черемховский уголь должен использоваться преимущественно на внутренние нужды области и в первую очередь Иркутско-Черемховского промышленного района.

Черемховское месторождение в течение ближайшего периода будет почти полностью освоено и не будет иметь свободных и экономически выгодных участков для дальнейшего увеличения объема добычи. Воз-

* Перспективы открытой добычи угля в СССР. Углетехиздат, 1958.

можная производственная мощность угольных предприятий в перспективе составит здесь примерно 12 млн. т в год.

Ограниченность запасов Черемховского месторождения, пригодных к отработке с хорошими технико-экономическими показателями, и рост потребности в углях вызывают необходимость вовлечения в эксплуатацию новых месторождений угля. Первоочередной интерес для дальнейшего освоения представляют Азейское, Ново-Метелкинское и Каранцайское месторождения. Особенно первое из них — наиболее разведанное, выгодно расположенное в географическом отношении и пригодное для открытой добычи с хорошими технико-экономическими показателями.

Таблица 3

Районное размещение потребности в углях в Иркутской области

Промышленные районы	Млн. т	В % к итогу	В том числе по отраслям, млн. т		
			энергетика	промышленность	прочие
Иркутско-Черемховский	12,6	43,0	6,8	5,6	0,2
Братско-Тайшетский*	16,6	57,0	10,4	5,2	1,0
Итого	29,2	100,0	17,2	10,8	1,2

* Включая промышленность г. Тулуна.

Исходя из потребности в углях и учитывая рациональные зоны перевозки азейских углей, целесообразно в рассматриваемой перспективе в дополнение к 12 млн. т черемховских углей организовать добычу 8 млн. т на Азейском месторождении.

Что касается снабжения энергетическим топливом промышленных предприятий Тайшета и Братска, то их лучше ориентировать на привозной ирша-бородинский уголь, который обойдется для них дешевле иркутских углей.

Себестоимость тонны условного топлива азейских углей в районе Тайшета составит 22,9 руб., в районе Братска — 35,8 руб., а ирша-бородинских углей, также с учетом транспортных расходов, соответственно 16,7 и 30,8 руб.

Таким образом, Иркутско-Черемховский промышленный район необходимо ориентировать на уголь Черемховского месторождения, а Братско-Тайшетский район, включая г. Тулун, на азейский и ирша-бородинский угли. Потребность черной металлургии будет удовлетворяться привозными кузнецкими углями.

При дальнейшем росте потребности в энергетическом топливе следует приступить к освоению Каранцайского месторождения, но это уже за пределами рассматриваемой перспективы.

Разработку Ново-Метелкинского каменноугольного месторождения следует поставить в зависимость от изыскания путей использования его углей в шихте для коксования.

Читинская область и Бурятская АССР. В рассматриваемой перспективе, наряду с дальнейшим развитием горнодобывающих отраслей, должны получить новое развитие энергетика, черная металлургия, химия, нефтепереработка и другие отрасли народного хозяйства. Намечаемые изменения промышленного развития окажут заметное влияние на развитие и размещение угольной промышленности Забайкалья. Размещение запасов угля в Читинской области характеризуется большой

концентрацией. Основные запасы приходятся на два месторождения: на Харанорском бурогольном месторождении сосредоточено 62% разведанных запасов угля области и на Хараузском — 18%. Остальные 20% составляют Букачачинское, Тарбагатайское, Арбагарское и Кутинское угольные месторождения.

Харанорское и Хараузское месторождения выделяются не только величиной разведанных запасов, благоприятным расположением у железных дорог, но и, главным образом, лучшими условиями для развития добычи угля дешевым открытым способом, благодаря чему угли этих месторождений являются наиболее экономичными в Забайкалье (табл. 4).

Таблица 4

Себестоимость углей по видам и пунктам потребления Читинской области в руб. за 1 т. у.г.

Виды углей	Себестоимость на месте добычи	Районы и пункты потребления				
		Восточный, г. Борзя	Северный, г. Букачача	Центральный, г. Чита	Западный, г. Петровск-Забайкальский	Бурятский, г. Улан-Удэ
Харанорские	20,0	20,0	41,4	37,0	58,0	—
Букачачинские	72,0	—	72,0	—	—	—
Черновские	66,0	—	—	66,0	—	—
Арбагарские	100,0	—	—	106,9	—	—
Тарбагатайские	48,0	—	—	—	48,0	—
Хараузские	28,0	—	47,0	37,0	28,0	30,7
Угли Бурятии	35,0	—	—	—	—	41,6
Иркутские	21,3	—	—	—	35,5	32,7

В соответствии с намечившимися перспективами развития отраслей хозяйства Читинской области и Бурятии общая потребность в углях составит 24 млн. т (табл. 5).

Наибольший удельный вес в потреблении угля в Читинской области займет Восточный (Хараноро-Шерловский) район, где намечается большое развитие промышленности цветных металлов, строительство Харановской ГРЭС.

Исходя из наличия угольных запасов в этом районе, а также предъявляемых требований к топливу со стороны перечисленных выше потребителей, топливной базой этого района могут быть угли Харанорского и Арбагаро-Холбонского месторождений.

Наибольший промышленный интерес с точки зрения запасов и экономических показателей представляет Харанорское месторождение. Горногеологические условия позволяют строить на нем разрезы с годовой производственной мощностью 5 млн. т и более. По имеющимся проектным материалам удельные капиталовложения на карьерах Харанорского месторождения составят примерно 80 руб., а себестоимость добычи — 10 руб. за 1 т натурального топлива. Как уже указывалось, уголь этого месторождения является самым дешевым не только на месте добычи, но и у большинства потребителей Читинской области. Поэтому имеются все основания для превращения Харанорского бурогольного месторождения в основную топливную базу Читинской области.

Северный район с предполагаемым комплексом металлургического и коксохимического производства займет второе место в потреблении

угля по Забайкалью. На территории этого района находится Букачачинское месторождение углей. Сейчас на этом месторождении работают две шахты, добывающие до 1 млн. т угля в год. Максимально возможная добыча на Букачачинском месторождении в перспективе может составить не выше 1 млн. т. Основным потребителем букачачинских углей в настоящее время является железнодорожный транспорт, хотя, как показали лабораторные испытания в ИГИ АН СССР, он может быть использован для получения металлургического кокса. При добавлении 25—40% букачачинских углей к южнокутским можно получить кокс хорошего качества.

Таблица 5
Районное размещение потребности в углях в Забайкалье

Промышленные районы	Млн. т	В % к итогу	В т. ч. по отраслям, млн. т		
			энергетика	промышленность	прочие
А. Читинская область					
Восточный	8,3	34,3	7,3	0,9	0,1
Северный	4,9	20,3	0,4	4,4	0,1
Центральный	4,1	17,0	2,7	1,3	0,1
Западный	1,1	4,4	0,5	0,5	0,1
Итого	18,4	76,0	10,9	7,1	0,4
Б. Бурятская АССР					
Улан-Удэнский	1,0	4,0	0,9	—	0,9
Другие районы	4,8	20,0	4,5	—	0,3
Итого	5,8	24,0	5,4	—	0,4
Всего	24,2	100,0	16,3	7,1	0,8

В связи с возможностью использования букачачинских углей в шихте для коксования и ограниченностью их запасов следует воздержаться от дальнейшего расходования этих углей в качестве энергетического топлива. Снабжение Северного района энергетическими углями необходимо ориентировать на привозной уголь Харанорского месторождения, себестоимость которого почти в 2 раза ниже местного букачачинского.

Центральный район, имеющий наиболее благоприятные условия для развития машиностроения и металлообрабатывающей промышленности, займет третье место в потреблении угля по области. Основное направление использования углей в этом районе — энергетическое. Для этих целей как сейчас, так и в перспективе следует использовать угли Черновского месторождения, расположенного в 20 км от Читы. В настоящее время Черновское месторождение разрабатывается интенсивно и является основным районом добычи угля в Читинской области. Ежегодная добыча угля на нем составляет 1,7 млн. т. Резервы увеличения добычи угля на Черновском месторождении ограничены и выражаются наличием одного участка под открытые работы мощностью 400 тыс. т. В связи с ограниченностью запасов углей Черновского месторождения топливная база Центрального района может быть расширена за счет снабжения хараузским и харанорским углями.

В пределах Западного района находится Тарбагатайское месторождение бурых углей и Хараузское месторождение каменных углей. Пер-

вое из них из-за незначительности своих запасов и сложности горногеологических условий не может рассматриваться топливной базой этого района на будущее.

Наиболее перспективно Хараузское месторождение каменных углей, его промышленное освоение будет иметь большое значение для обеспечения хорошим энергетическим топливом Петровск-Забайкальского промышленного комплекса и восточных районов Бурятской АССР.

На разведанных участках возможно строительство двух разрезов мощностью 3 млн. т угля в год. Этого количества будет достаточно не только для удовлетворения внутренних нужд Западного района (1 млн. т), но и покрытия полной потребности Улан-Удэнского промышленного района (1 млн. т), где хараузский уголь экономичнее гусиноозер-

Таблица 6
Перспективный баланс добычи и потребления углей Восточной Сибири

Экономические районы потребления	Потребность, млн. т	Источник покрытия потребности (наименование углей)	Млн. т	Примечание
1. Красноярский край*		Назаровский	16,0	Кроме того, 4,6 млн. т добывается для Братско-Тайшетского района
		Ирша-бородинский	43,8*	
		Боготольский	25,3	
		Черногорский	14,3	
		Кузнецкий (коксующийся)	6,1	
Итого	105,5		105,5	
2. Тувинская АО	0,5	Тувинский	0,5	
		Итого	0,5	
3. Иркутская область		Черемховский	12,0	
		Азейский	8,0	
		Ирша-бородинский	4,6	
		Кузнецкий (коксующийся)	4,6	
		Итого	29,2	
4. Читинская область		Харанорский	11,0	Кроме того, 1 млн. т добывается для Бурятии
		Хараузский	2,0*	
		Черновский	1,4	
		Букачачинский	1,0	
		Якутский (коксующийся)	3,0	
Итого	18,4	18,4		
5. Бурятская АССР		Гусиноозерский	4,8	
		Хараузский	1,0	
Итого	5,8	5,8		
6. Якутская АССР		Якутский	1,0*	Кроме того, 3 млн. т добывается для черной металлургии Читинской области
		Итого	1,0	
Всего	160,4		160,4	

* Без учета расхода углей электростанциями, которые будут вырабатывать электроэнергию для передачи на Запад, если это осуществится.

ского и черемховского, а также частичного удовлетворения (1 млн. т) потребности Центрального района.

Бурятская АССР. Основным потребителем углей в Бурятском экономическом районе будет энергетика. При общем расходе этого вида топлива в 5,8 млн. т в год на энергетические цели будет использовано примерно 90%.

Основной топливной базой Бурятии является Гусиноозерское месторождение, располагающее благоприятными условиями для развития добычи углей открытым способом. Наиболее перспективным является Холбольджинский участок, себестоимость добычи угля на котором составит 15 руб. при средней себестоимости добычи по Гусиноозерскому месторождению в 20 руб. за 1 т.

Для полного удовлетворения потребности республики в углях необходимо будет завозить 3 млн. т коксующихся южнокутских углей.

Сводный баланс добычи и потребности углей по всем экономическим районам Восточной Сибири приводится в табл. 6.

Выводы

1. Все экономические районы Восточной Сибири располагают значительными запасами углей, пригодных к отработке открытым способом, который должен стать здесь преобладающим.

2. Качественная характеристика углей большинства месторождений позволяет отнести их к углям местного значения. Поэтому развитие угледобычи в экономических районах должно быть рассчитано, в основном, на удовлетворение их собственных нужд. Исключением может быть добыча углей для крупных ГРЭС, вырабатывающих энергию для районов, не входящих в Восточную Сибирь.

3. Для бесперебойной работы существующих и проектируемых промышленных предприятий, а также с целью достижения наименьших затрат на добычу и транспорт углей к потребителям следует развивать добычу до технически возможных пределов на следующих месторождениях.

Красноярский край. Наиболее экономичными месторождениями являются Ирша-Бородинское, Назаровское, Боготольское, Черногорское, Абаканское и Балайское. Что касается Кокуйского месторождения, то его освоение будет зависеть, главным образом, от решения транспортной проблемы этого района.

Иркутская область. Наряду с добычей углей на Черемховском месторождении следует ориентировать снабжение области углем Азейского месторождения, а также на привозной ирша-бородинский уголь для Братско-Тайшетского промышленного района.

Читинская область и Бурятская АССР. Топливно-энергетической базой Читинской области должны стать Харанорское и Хараузское месторождения углей, в Бурятии — Гусиноозерское месторождение.

4. Предлагаемая в работе последовательность освоения угольных месторождений Восточной Сибири позволит получить значительную экономии овещественного и живого труда по сравнению с другими вариантами углеснабжения.

СОПС АН СССР

Поступила в редакцию
29/IV 1960

А. А. ЗЫКОВ

ФУНКЦИИ ОТ ГРАФОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫЕ ЛИНЕЙНЫМИ УРАВНЕНИЯМИ

Сообщение 3*

§ 8. Примеры реберных и обобщенных реберных функций; связь с вершинными функциями

28. Пусть K_n — граф, состоящий из n ребер без общих вершин; H_n — граф, состоящий из n ребер с одной общей вершиной (рис. 11).

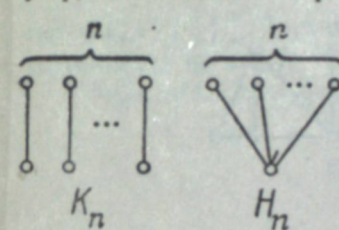


Рис. 11.

Поскольку графы типа K_n и только они, удовлетворяют условию $d_1(L) = 2d_2(L)$, задача о нахождении количества реберных подграфов типа K у заданного графа L равносильна задаче отыскания числа $\nu_n(L)$, которая, в свою очередь, является частью задачи вычисления многочлена $\nu(L)$. Желая, однако, избежать появления вспомогательных величин, мы можем для многочлена

$$k(L) = k_1(L) \cdot z + k_2(L) \cdot z^2 + \dots,$$

где $k_i(L) = \nu_{2i,1}(L)$, написать уравнение

$$k(L) = k(L_{\bar{a}b}) + z \cdot k(L_{ab}) + z$$

и начальные условия

$$k(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Графы типа H_n удовлетворяют условию $d_1(L) = d_2(L) + 1$, но этим свойством обладают не только они**, поэтому задача о нахождении количества $h_i(L)$ реберных подграфов типа H_i у L непосредственно не содержится в задаче вычисления $\nu(L)$. Однако легко видеть, что многочлен

$$h(L) = h_1(L) \cdot z + h_2(L) \cdot z^2 + \dots$$

удовлетворяет условиям

$$h(L) = h(L_{\bar{a}b}) + z [h(L_{\underline{a}}) + h(L_{\underline{b}})] + z,$$

$$h(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

поэтому, в силу пп. 21 и 22 § 5, $h(L)$ однозначно определяется общим выражением реберной функции $\Phi(L)$, т. е. совокупностью чисел $\nu_{ij}(L)$.

Заметим, что с помощью вершинных функций числа $k_i(L)$ и $h_i(L)$

* См. Известия Сибирского отд. АН СССР № 5 (1959), стр. 3—19 и № 9 (1960), стр. 17—33.

** Например, это соотношение выполняется для всех деревьев.

можно определить, вообще говоря, только для $i < 2$. Действительно, с одной стороны,

$$k_1(L) = d_2(L), \quad k_2(L) = C_{a_1(L)}^2 - v(L) - 3d_3(L), \\ h_1(L) = d_2(L), \quad h_2(L) = 3d_3(L) + v(L),$$

с другой стороны, пример двух графов рисунка 12 ($n > 0$) показывает, что при $i > 2$ значения $k_i(L)$ не определяются вершинной функцией, а пример рисунка 13 иллюстрирует аналогичное обстоятельство для (L) .

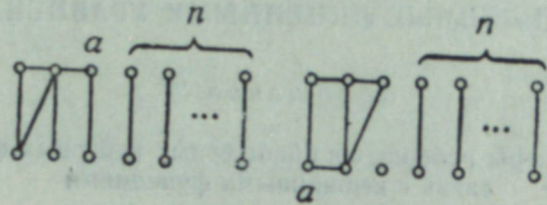


Рис. 12.

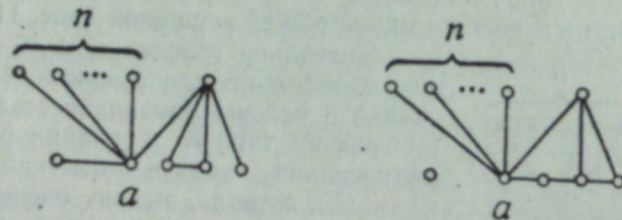


Рис. 13.

29. Обозначим через $\sigma_i(L)$ количество таких вершин a_j графа L , для которых $s(L, a_j) = i$, и рассмотрим многочлен

$$\sigma'(L) = \sigma_0(L) + \sigma_1(L) \cdot z + \sigma_2(L) \cdot z^2 + \dots = \sum_{j=1}^{d_1(L)} z^{s(L, a_j)}.$$

Так как $\sigma_0(L) + \sigma_1(L) + \dots = d_1(L)$, то для нахождения $\sigma'(L)$ достаточно знать число $d_1(L)$ и многочлен

$$\sigma(L) = \sigma_1(L) \cdot (z-1) + \sigma_2(L) \cdot (z^2-1) + \dots = \sum_{j=1}^{d_1(L)} [z^{s(L, a_j)} - 1].$$

Имеем, очевидно,

$$\sigma(L) = \sigma(L_{\bar{ab}}) + [z^{s(L, a)} - 1] + [z^{s(L, b)} - 1] - [z^{s(L, a)} - 1 - 1] - \\ - [z^{s(L, b)} - 1 - 1] = \sigma(L_{\bar{ab}}) + (z-1) \{ [z^{s(L, a)} - 1] + \\ + [z^{s(L, b)} - 1] \} + 2(z-1),$$

причем

$$z^{s(L, a)} - 1 - 1 = \sigma(L_a) - (z-1)[s(L, a) - 1],$$

$$z^{s(L, b)} - 1 - 1 = \sigma(L_b) - (z-1)[s(L, b) - 1],$$

$$s(L, a) - 1 = d_2(L_a),$$

$$s(L, b) - 1 = d_2(L_b),$$

$$d_2(L) = d_2(L_{\bar{ab}}) + 1;$$

кроме того,

$$\sigma(E_n) = 0,$$

$$d_2(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

поэтому многочлен $\sigma(L)$ и вспомогательная функция $d_2(L)$ удовлетворяют системе двух линейных уравнений

$$\sigma(L) = \sigma(L_{\bar{ab}}) + (z-1) [\sigma(L_a) + \sigma(L_b)] - \\ - (z-1)^2 [d_2(L_a) + d_2(L_b)] + 2(z-1),$$

$$d_2(L) = d_2(L_{\bar{ab}}) + 1,$$

которую, вместе с начальными условиями, можно записать в матричной форме:

$$\Phi(L) = \Phi(L_{\bar{ab}}) + \begin{vmatrix} z^{-1} & -(z_0^{-1})^p \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \cdot [\Phi(L_a) + \Phi(L_b)] + \begin{vmatrix} z_1^{-1} \\ 0 \end{vmatrix},$$

$$\Phi(E_n) = \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

где $\Phi(L) = \begin{vmatrix} \sigma(L) \\ d_2(L) \end{vmatrix}$. Отсюда следует, что многочлен $\sigma(L)$ однозначно определяется по $v(L)$.

Зная $\sigma(L)$, мы можем найти также все величины

$$s_i(L) = \sum_{j=1}^{d_1(L)} s^i(L, a_j),$$

которые посредством вершинных функций определяются (см. п. 18 § 4), вообще говоря, только при $i \leq 2$, ибо для графов рис. 3 (§ 3) имеем соответственно $s_i = 3^i + 2^i + 3 \cdot 1^i$ и $s_i = 4 \cdot 2^i + 0^i$, но $3^i + 2^i + 3 - 4 \cdot 2^i = 3(3^i - 1 - 2^i + 1) > 0$ при $i > 2$.

30. Как видно из общего выражения реберной функции (п. 27 § 7) и из примеров пп. 28 и 29, информация о графах, даваемая реберными функциями, в принципе должна быть гораздо богаче информацией, которую способны дать вершинные функции. В то же время по общему выражению реберной функции $\Phi(L)$ не всегда можно определить числа $\bar{d}_i(L)$, в частности число $d_1(L)$, ибо граф L и графы, возникающие в процессе нахождения $\Phi(L)$, могут иметь изолированные вершины, которые реберными функциями не учитываются. Мы покажем, что потеря информации, вызванная отказом от различения почти изоморфных графов, целиком восполняется знанием величины $d_1(L)$ и что все числа $d_i(L)$, $\bar{d}_i(L)$ и $v(L)$ полностью определяются многочленом $v(L)$ и числом $d_1(L)$.

Пусть L — произвольный непустой граф, ab — одно из его ребер. Несколько изменяя операции (1)–(4) п. 19 § 5, будем толковать теперь символы $L_{\bar{ab}}$, L_a , L_b и L_{ab} следующим образом:

$L_{\bar{ab}}$ — граф, получаемый из L удалением ребра ab ;

L_a — граф, получаемый из L удалением вершины a ;

L_b — граф, получаемый из L удалением вершины b ;

L_{ab} — граф, получаемый из L удалением обеих вершин a и b .

При этом удаление вершины сопровождается удалением всех смежных с ней ребер, но удаление ребра не влечет за собой удаления вершин (даже если последние оказываются изолированными).

Пусть, далее, \mathbf{H} — произвольное множество; f — функция, отображающая \mathbf{H}^4 в \mathbf{H} ; $\Phi(L)$ — функция от упорядоченных графов, которая принимает значения в \mathbf{H} и удовлетворяет условиям

$$\Phi(L) = f(\Phi(L_{ab}), \Phi(L_a), \Phi(L_b), \Phi(L_{ab})), \quad (55)$$

$$\Phi(E_n) = \Phi_n \in \mathbf{H}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (56)$$

С помощью метода линеаризации (п. 13 § 4) задача нахождения общего выражения $\Phi(L)$ в терминах f и Φ_n сводится к аналогичной задаче для функции $\Psi(L)$, определяемой равенствами:

$$\Psi(L) = u\Psi(L_{ab}) + v[\Psi(L_a) + \Psi(L_b)] + w\Psi(L_{ab}), \quad (57)$$

$$\Psi(E_n) = \Psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (58)$$

где $u, v, w, \Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$ — образующие свободного кольца \mathbf{K} , на котором $\Psi(L)$ принимает свои значения.

Для каждого L соответствующее выражение $\Psi(L)$ представляет собой сумму одночленов вида

$$l \cdot u^{\alpha_1} v^{\beta_1} w^{\gamma_1} u^{\alpha_2} v^{\beta_2} w^{\gamma_2} \dots u^{\alpha_p} v^{\beta_p} w^{\gamma_p} \cdot \Psi_n,$$

где $l, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i, n$ — целые неотрицательные числа. Но

$$d_1(L_{ab}) = d_1(L), \quad d_1(L_a) = d_1(L_b) = d_1(L) - 1, \quad d_1(L_{ab}) = d_1(L) - 2,$$

поэтому

$$\beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_p + 2(\gamma_1 + \gamma_2 + \dots + \gamma_p) + n = d_1(L). \quad (59)$$

Наряду с $\Psi(L)$, рассмотрим также функцию $\Psi'(L)$, определяемую уравнением

$$\Psi'(L) = u\Psi'(L_{ab}) + v[\Psi'(L_a) + \Psi'(L_b)] + w\Psi'(L_{ab}) \quad (60)$$

и начальными условиями

$$\Psi'(E_n) = e, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (61)$$

(кольцо \mathbf{K} прежнее, e — единица \mathbf{K}); выражение $\Psi'(L)$, очевидно, получается из $\Psi(L)$ заменой всех Ψ_n на e ; зная $d_1(L)$, мы можем из (59) определить для каждого одночлена свое число n и, таким образом, восстановить $\Psi(L)$ по $\Psi'(L)^*$.

Допустим теперь, что на образующие кольца \mathbf{K} наложена система соотношений Ω , в силу которой функция $\Psi(L)$, определяемая из (57) и (58), принимает на изоморфных графах одинаковые значения; тогда система Ω' , полученная из Ω заменой Ψ_n на e , выражает достаточное условие для того, чтобы функция $\Psi'(L)$, определяемая из (60) и (61), принимала одинаковые значения на почти изоморфных графах; это легко доказывается индукцией по числу ребер графа L . Но графы L_{ab}, L_a, L_b, L_{ab} почти изоморфны графам п. 19 § 5, обозначаемым точно так же; поэтому функция $\Psi'(L)$, определяемая из (60) и (61) при условиях Ω' , является обобщенной реберной. В силу пп. 21, 22 § 5 и п. 27 § 7, значение $\Psi'(L)$ однозначно определяется многочленом $v(L)$.

Таким образом, значение любой функции $\Phi(L)$, удовлетворяющей условиям (55), (56) и не различающей изоморфных графов, полностью определяется многочленом $v(L)$ и числом $d_1(L)$ для заданного L .

* Переход от $\Psi(L)$ к $\Psi'(L)$ есть гомоморфизм $u \rightarrow u, v \rightarrow v, w \rightarrow w, \Psi_n \rightarrow e (n = 0, 1, 2, \dots)$ кольца \mathbf{K} в себя; задание $d_1(L)$ определяет выбор элемента $\Psi(L)$ из полного прообраза соответствующего ему элемента $\Psi'(L)$.

При $i > 1$ все полные i -вершинные подграфы, и только они, служат такими (i, j) -подграфами L , для которых $j = \frac{1}{2}i(i-1)$; поэтому размерный многочлен $D(L) = 1 + d_1(L) \cdot t + d_2(L) \cdot t^2 + \dots$ однозначно определяется по $v(L)$ и $d_1(L)$. Количество подграфов-вилок графа L находится сразу: $v(L) = v_{32}(L)$. Наконец, многочлен $\bar{D}(L) = 1 + \bar{d}_1(L) \cdot t + \bar{d}_2(L) \cdot t^2 + \dots$, рассматриваемый как функция от L , удовлетворяет условиям

$$\bar{D}(L) = \bar{D}(L_a) + \bar{D}(L_b) - \bar{D}(L_{ab}),$$

$$\bar{D}(E_n) = (1+t)^n, \quad n = 0, 1, 2, \dots;$$

поэтому, в силу сказанного выше, $\bar{D}(L)$ полностью определяется многочленом $v(L)$ и числом $d_1(L)$. Следовательно, набор чисел $v_{ij}(L)$ и $d_1(L)$ содержит такую информацию о графе L , которая, в частности, включает всю информацию, даваемую любыми (обобщенными) вершинными функциями от L .

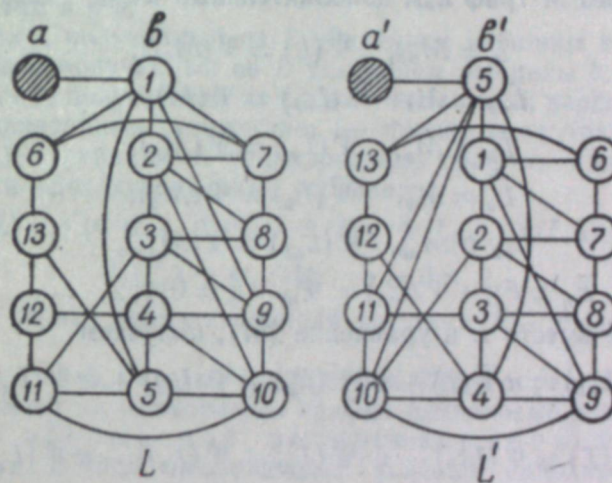


Рис. 14.

31. Ясно, что реберные функции обладают гораздо большей «разрешающей способностью», чем вершинные. Но и у реберных функций эта способность не является абсолютной: так, графы L и L' (рис. 14) не изоморфны, хотя любая реберная функция принимает на них одинаковые значения, поскольку

$$L_{ab} \sim L'_{ab}, \quad L_a \sim L'_a, \quad L_b \sim L'_b, \quad L_{ab} \sim L'_{ab};$$

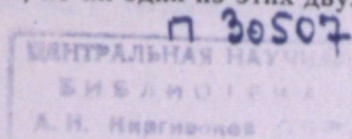
первые два изоморфных соответствия указаны одинаковой нумерацией сходственных вершин, вторые два — одинаковым расположением сходственных вершин; если бы, кроме того, существовало изоморфное соответствие \sim между вершинами графов L и L' , то необходимо было бы:

$a \sim a'$, так как L и L' не имеют других вершин, смежных только с одной вершиной;

$b \sim b'$, так как только вершины b и b' смежны соответственно с a и a' ;

$6 \sim 13'$, так как среди вершин, смежных с b , соответственно b' , только эти имеют по три смежных;

$7 \sim 6'$, $13 \sim 12'$, или $7 \sim 12'$, $13 \sim 6'$, так как только эти вершины смежны с 6 , соответственно, с $13'$, но ни один из этих вариантов не-



возможен, ибо в L одна из вершин, смежных с b , смежна с четырьмя вершинами, а в L' среди вершин, смежных с $13'$, нет таких, которые имели бы ровно четыре смежных.

32. Пусть \bar{L} , как прежде, обозначает граф, дополнительный к L (п. 1 § 1).

Для вершинных функций Φ задача нахождения $\Phi(L)$ по общему выражению $\Phi(L)$ не представляет труда: в силу принципа двойственности (п. 5 § 2), достаточно в выражении $\Phi(L)$ в терминах p, q, r, S поменять ролями p и q . В случае реберных функций такая симметрия отсутствует; однако, как мы докажем, знание величин $v_{ij}(L)$ и $d_1(L)$ достаточно для определения значения любой (обобщенной) реберной функции от графа \bar{L} .

Пусть Ψ — функция, определяемая условиями (57) и (58) п. 30; положим

$$\bar{\Psi}(L) = \Psi(\bar{L}), \quad \bar{\Psi}_n = \Psi(F_n), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

Обозначим через M граф $\bar{L}_{\bar{a}b}$, дополнительный к $L_{\bar{a}b}$; тогда

$$\begin{aligned} \bar{L} &= M_{\bar{a}b}, & \bar{\Psi}(L) &= \Psi(M_{\bar{a}b}), \\ \bar{L}_{\bar{a}b} &= M, & \bar{\Psi}(L_{\bar{a}b}) &= \Psi(M), \\ \bar{L}_a &= M_a, & \bar{\Psi}(L_a) &= \Psi(M_a), \\ \bar{L}_b &= M_b, & \bar{\Psi}(L_b) &= \Psi(M_b), \\ \bar{L}_{ab} &= M_{ab}, & \bar{\Psi}(L_{ab}) &= \Psi(M_{ab}), \\ \bar{E}_n &= F_n, & \bar{\Psi}(E_n) &= \bar{\Psi}_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

Подставляя M вместо L в уравнение (57), получаем

$$\bar{\Psi}(L_{\bar{a}b}) = u \bar{\Psi}(L) + v [\bar{\Psi}(L_a) + \bar{\Psi}(L_b)] + w \bar{\Psi}(L_{ab}),$$

или

$$u \bar{\Psi}(L) = \bar{\Psi}(L_{\bar{a}b}) - v [\bar{\Psi}(L_a) + \bar{\Psi}(L_b)] - w \bar{\Psi}(L_{ab}). \quad (62)$$

Построим кольцо \bar{K} , добавляя к K новый образующий элемент \bar{u} , подчиненный условию $\bar{u}\bar{u} = e$. Так как $K \subset \bar{K}$, то все слагаемые в (62) принадлежат K ; умножая обе части этого уравнения слева на \bar{u} , получим:

$$\bar{\Psi}(L) = \bar{u} \bar{\Psi}(L_{\bar{a}b}) - \bar{u}v [\bar{\Psi}(L_a) + \bar{\Psi}(L_b)] - \bar{u}w \bar{\Psi}(L_{ab}). \quad (62')$$

Кроме того,

$$\bar{\Psi}(E_n) = \bar{\Psi}_n = \Psi(F_n), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (63)$$

Таким образом, соотношения (57) и (58) переводятся в определяющее уравнение и начальные условия для функции $\Psi(L)$ заменой

$$\begin{aligned} u &\rightarrow \bar{u}, \\ v &\rightarrow -\bar{u}v, \\ w &\rightarrow -\bar{u}w, \\ \Psi_n &\rightarrow \bar{\Psi}_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots \end{aligned}$$

поэтому для получения $\bar{\Psi}(L)$ из $\Psi(L)$ надо в выражении $\Psi(L)$ произвести указанную замену, после чего избавиться от элементов $\bar{u}, \bar{\Psi}_0, \bar{\Psi}_1, \dots$, пользуясь соотношениями $\bar{u}\bar{u} = e$ и $\bar{\Psi}_n = \Psi(F_n), n = 0, 1, 2, \dots$;

так как $\bar{\Psi}(L) \in K$, то в результате преобразований все надчеркнутые элементы обязательно исчезнут.

Но мы уже знаем (п. 30), что функция $\Psi(L)$, удовлетворяющая условиям (57) и (58), однозначно определяется многочленом $v(L)$ и числом $d_1(L)$, значит, $\Psi(L) = \bar{\Psi}(\bar{L})$ тоже определяется полностью по этим данным, что и требовалось доказать.

§ 9. Определение и примеры реберно-вершинных функций

33. Пусть L' — произвольный непустой граф; ab — одно из его ребер; L_a — граф, получаемый из L удалением ребра ab ; L_b — граф, получаемый из L заменой вершин a и b одной вершиной, смежной с теми из остальных вершин L , которые были смежны хотя бы с одной из вершин a и b ;

$L_{\bar{a}b}$ — граф, получаемый из L заменой вершин a и b одной вершиной, смежной с теми из остальных вершин L , которые были смежны с обеими вершинами a и b ;

$L_{\bar{a}a}$ — граф, получаемый из L удалением вершины a ;

$L_{\bar{a}b}$ — граф, получаемый из L удалением вершины b ;

L_{λ} — граф, получаемый из L удалением обеих вершин a и b ;

Φ — произвольное множество; f — функция, отображающая \mathbf{H}^6 в \mathbf{H} . Пусть $\Phi(L)$ — функция от упорядоченных графов, принимающая значения в \mathbf{H} и удовлетворяющая условиям

$$\Phi(L) = f(\Phi(L_a), \Phi(L_b), \Phi(L_{\bar{a}b}), \Phi(L_{\bar{a}a}), \Phi(L_{\bar{a}b}), \Phi(L_{\lambda})), \quad (64)$$

$$\Phi(E_n) = \Phi_n \in \mathbf{H}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (65)$$

причем a — первая неизолированная вершина, b — первая смежная с a вершина L .

Если \mathbf{H}, f и Φ_n таковы, что функция $\Phi(L)$, определяемая из (64) и (65), принимает на изоморфных графах одинаковые значения, то $\Phi(L)$ называется обобщенной реберно-вершинной функцией от графов. В число необходимых условий однозначности входит, очевидно, инвариантность функции f относительно перестановки четвертого и пятого аргументов.

С помощью метода линеаризации задача нахождения общего выражения $\Phi(L)$ в терминах f и Φ_n сводится к аналогичной задаче для функции $\Psi(L)$, определяемой равенствами

$$\Psi(L) = \alpha \Psi(L_a) + \beta \Psi(L_b) + \gamma \Psi(L_{\bar{a}b}) + \delta [\Psi(L_{\bar{a}a}) + \Psi(L_{\bar{a}b})] + \lambda \Psi(L_{\lambda}), \quad (66)$$

$$\Psi(E_n) = \Psi_n, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (67)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda, \Psi_0, \Psi_1, \Psi_2, \dots$ — образующие свободного кольца K , на котором Ψ принимает свои значения. Если $\Psi(L)$ (т. е. если $\Phi(L)$) является обобщенной реберно-вершинной, то кольцо K уже не свободно, ибо его образующие должны подчиняться условиям однозначности. Точно так же, как в п. 30 (§ 8), можно доказать, что выражение $\Psi(L)$ однозначно определяется числом $d_1(L)$ и общим выражением (для данного L) функции $\Psi'(L)$, которая удовлетворяет условиям

$$\begin{aligned} \Psi'(L) &= \alpha \Psi'(L_a) + \beta \Psi'(L_b) + \gamma \Psi'(L_{\bar{a}b}) + \\ &+ \delta [\Psi'(L_{\bar{a}a}) + \Psi'(L_{\bar{a}b})] + \lambda \Psi'(L_{\lambda}), \end{aligned} \quad (68)$$

$$\Psi'(E_n) = e, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (69)$$

где e — единица кольца K^* .

* Из этого определения следует, что Ψ' не различает почти изоморфных графов.

Пусть $\chi(L)$ — функция, определяемая равенствами

$$\chi(L) = \alpha\chi(L_\alpha) + \beta\chi(L_\beta) + \gamma\chi(L_\gamma) + \delta[\chi(L_{\delta a}) + \chi(L_{\delta b})] + \lambda\chi(L_\lambda) + e, \quad (70)$$

$$\chi(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (71)$$

замечая, что

$$\Psi'(L) = \chi(L) \cdot (\alpha + \beta + \gamma + 2\delta + \lambda - e) + e,$$

мы приходим к следующему выводу: значение любой обобщенной реберно-вершинной функции $\Phi(L)$ однозначно определяется общим выражением функции $\chi(L)$ и числом $d_1(L)$, взятыми для данного графа L .

34. Пусть кольцо K и группа G определены как в § 2, а $\Phi(L)$ — функция от упорядоченных графов, удовлетворяющая линейному уравнению

$$\Phi(L) = \alpha\Phi(L_\alpha) + \beta\Phi(L_\beta) + \gamma\Phi(L_\gamma) + \delta[\Phi(L_{\delta a}) + \Phi(L_{\delta b})] + \lambda\Phi(L_\lambda) + T \quad (72)$$

и начальным условиям

$$\Phi(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (73)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda \in K$; $\Phi(L), T \in G$. Если $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \lambda$ и T таковы, что $\Phi(L)$ принимает на любых двух почти изоморфных графах одинаковые значения, то Φ называется реберно-вершинной функцией от графов.

При $\alpha = u, \beta = \gamma = 0, \delta = v, \lambda = w$ реберно-вершинная функция превращается в *реберную*. Как вытекает из результатов п. 30 (§ 8), информация о графе L , даваемая *вершинными* функциями, содержится в той информации, которая дается общим выражением реберно-вершинной функции и количеством вершин графа L .

Точно так же, как в п. 32 (§ 8), можно показать, что для функции Ψ , определяемой равенствами (66) и (67) (п. 33), значение $\Psi(L)$ находится по общему выражению $\Psi(L)$ посредством замены

$$\begin{aligned} \alpha &\rightarrow \bar{\alpha}, \\ \beta &\rightarrow -\bar{\alpha}\gamma, \\ \gamma &\rightarrow -\bar{\alpha}\beta, \\ \delta &\rightarrow -\bar{\alpha}\delta, \\ \lambda &\rightarrow -\bar{\alpha}\lambda, \\ \Psi_n &\rightarrow \Psi(F_n) \end{aligned}$$

и последующего уничтожения элемента $\bar{\alpha}$ при помощи равенства $\bar{\alpha}\alpha = e$. Поэтому значение реберно-вершинной функции от графа, дополнительного к L , однозначно определяется общим выражением реберно-вершинной функции от L и количеством вершин графа L .

Найти условия однозначности, не содержащие произвольных графов, для реберно-вершинных функций затруднительно скорее по техническим, чем по принципиальным причинам; если предположить кольцо K коммутативным, то эти условия будут*:

* Доказательство будет опубликовано только после существенного упрощения.

$$[(\alpha - e)\lambda - (\beta + \delta)(\gamma + \delta)] \cdot T = 0,$$

$$\gamma[(\alpha - e) + (\beta + \delta)] \cdot T = 0,$$

$$\alpha\beta[(\alpha - e)(\alpha + \beta + \delta) + (\gamma + \delta)] \cdot T = 0,$$

$$\beta\gamma(\beta - \gamma) \cdot T = 0.$$

Коммутативность кольца K является весьма жестким ограничением; в частности, при этом отпадает (за исключением особых случаев) возможность изучения систем функций от графов, удовлетворяющих системам уравнений. Однако информация о графе, даваемая (обобщенными) вершинными и реберными функциями, содержится в информации, даваемой числом $d_1(L)$ и общим выражением реберно-вершинной функции $\Phi(L)$ с условием коммутативности, так как для функции $v(L)$ (п. 20 § 5) K есть кольцо многочленов.

35. Интересным примером обобщенной реберно-вершинной функции с коммутативным кольцом K служит распределительный многочлен графа.

Всякое распределение вершин графа L по m классам, состоящим из попарно несмежных вершин, называется m -распределением L ; два m -распределения L считаются различными тогда и только тогда, когда в L существует хотя бы одна пара вершин, попадающих при одном распределении в один и тот же класс, а при другом распределении — в разные классы.

Пусть $r_m(L)$ — количество различных m -распределений графа L . Распределительный многочлен

$$R(L) = r_1(L) \cdot z + r_2(L) \cdot z^2 + \dots,$$

рассматриваемый как функция от L , удовлетворяет уравнению

$$R(L) = R(L_\alpha) - R(L_\beta), \quad (74)$$

причем начальные значения R , т. е. многочлены

$$R(E_n) = r_1(E_n) \cdot z + r_2(E_n) \cdot z^2 + \dots, \quad n = 1, 2, \dots,$$

однозначно определяются числами n^* .

Теорема. Распределительный многочлен графа, не содержащего замкнутых контуров, однозначно определяется количествами его вершин и ребер.

Утверждение очевидно для пустых графов. Предположим, что оно верно для всех таких графов L , у которых либо $d_2(L) < k$, либо $d_2(L) = k, d_1(L) < n$, и докажем его справедливость для графа L с n вершинами и k ребрами.

Так как L не содержит замкнутых контуров, то графы L_α и L_β также не содержат замкнутых контуров и

$$d_1(L_\alpha) = d_1(L), \quad d_2(L_\alpha) = d_2(L) - 1,$$

$$d_1(L_\beta) = d_1(L) - 1, \quad d_2(L_\beta) = d_2(L) - 1,$$

* Равенство (74) доказать нетрудно: см [4] гл. II, §§ 3 и 4, особенно равенство (19)' (в других обозначениях); там же выведено явное выражение для коэффициентов многочлена $R(E_n)$:

$$r_m(E_n) = \frac{\Delta^m O^n}{m!},$$

т. е. $r_m(E_n)$ представляет собой коэффициент при z^m в разложении z^n по обобщенным степеням z .

т. е. количества вершин и ребер графов L_α и L_β однозначно определяют по $d_1(L)$ и $d_2(L)$. Но, в силу предположения индукции, распределительные многочлены $R(L_\alpha)$ и $R(L_\beta)$ полностью определяются числами $d_1(L)$ и $d_2(L)$. Поэтому из (74) следует, что $R(L)$ тоже определяется полностью числами $d_1(L)$ и $d_2(L)$, что и требовалось доказать.

Нахождение явного выражения $\varphi(n, k) = R(L)$ через $n = d_1(L)$ и $k = d_2(L)$ для графов без замкнутых контуров сводится к нахождению чисел $r_m(E_n)$ и решению конечно-разностного уравнения

$$\varphi(n, k) = \varphi(n, k-1) - \varphi(n-1, k-1)$$

при начальных условиях

$$\varphi(n, 0) = R(E_n), \quad n = 1, 2, \dots$$

При решении удобно воспользоваться выражениями распределительных многочленов суммы и произведения непересекающихся графов*. Так как граф L не содержит замкнутых контуров, то $d_1(L) > d_2(L) + 1$, и, в силу доказанной выше теоремы, остается вычислить распределительный многочлен для графа рис. 15, изоморфного графу

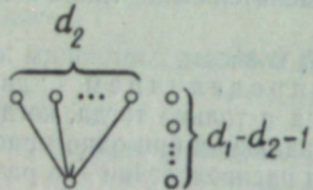


Рис. 15.

$E_1 \times E_{d_1(L) - d_2(L) - 1}$.
Следствие. Распределительный многочлен дерева (связного графа без замкнутых контуров) однозначно определяется числом его вершин.

Если d_1 — число вершин дерева, то его распределительный многочлен равен

$$R(E_1 \times E_{d_1-1}) = R(E_1) \cdot R(E_{d_1-1}) = z \cdot R(E_{d_1-1}).$$

Пусть \tilde{L} — граф, полученный из L удалением тех вершин и ребер, которые не принадлежат ни одному замкнутому контуру. Применяя двойную индукцию по количеству вершин и ребер графа L , не входящих в \tilde{L} , можно доказать следующее утверждение, являющееся прямым обобщением рассмотренной выше теоремы.

Теорема. Распределительный многочлен произвольного графа L однозначно находится по распределительному многочлену графа \tilde{L} , соответствующего графу L , и количеству тех вершин и ребер L , которые не входят в \tilde{L} .

36. Пусть $\kappa(L)$ — количество связных компонент графа L . Число

$$l(L) = \kappa(L) - d_1(L) + d_2(L)$$

называется цикломатическим числом графа L ; оно, как известно, совпадает с наибольшим числом независимых циклов L^{**} .

Так как $\kappa(L_\beta) = \kappa(L)$, то

$$l(L_\beta) = \kappa(L_\beta) - d_1(L_\beta) + d_2(L_\beta) = \kappa(L) - [d_1(L) - 1] + d_2(L) + d_2(L_\beta) - d_2(L) = l(L) + 1 + d_2(L_\beta) - d_2(L) = l(L) + d_2(L_\beta) - d_2(L_\alpha),$$

и для пары функций $l(L)$ и $d_2(L)$ имеем систему уравнений

$$l(L) = d_2(L_\alpha) + l(L_\beta) - d_2(L_\beta),$$

$$d_2(L) = d_2(L_\alpha) + 1,$$

* См. [4], гл. 1, §§ 2 и 3 и далее гл. II, § 5.

** См. [2], гл. 4.

которую, вместе с начальными условиями, можно записать в матричной форме:

$$\Phi(L) = \alpha\Phi(L_\alpha) + \beta\Phi(L_\beta) + T,$$

$$\Phi(E_n) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

где $\Phi(L) = \begin{pmatrix} l(L) \\ d_2(L) \end{pmatrix}$, $\alpha = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$, $\beta = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$, $T = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$.

Поскольку матрицы α и β перестановочны, $\Phi(L)$ является частным случаем реберно-вершинной функции с коммутативным кольцом \mathbf{K} .

37. Из пп. 35 и 36 видно, что существует тесная связь между (1) распределительным многочленом графа L , (2) характером и взаимным расположением контуров в L и (3) теми свойствами L , которые могут быть выражены в терминах операций удаления ребер ($L \rightarrow L_\alpha$) и стягивания ребер ($L \rightarrow L_\beta$). Наличие такой взаимосвязи было ясно и раньше из многочисленных работ, посвященных хроматическим (распределительным) свойствам графов, но большинство этих исследований касалось хроматического числа (наименьшего m , при котором граф допускает m -распределение)*, а задача о раскрашивании вершин графа в случае, когда количество цветов превышает его хроматическое число, считалась менее интересной**; вследствие такой односторонности, функциональные свойства распределительного многочлена оставались скрытыми.

Теперь мы располагаем новым средством выявления связей между свойствами (1), (2) и (3), которое состоит в полном исследовании функции $\Phi(L)$, определяемой уравнением

$$\Phi(L) = \alpha\Phi(L_\alpha) + \beta\Phi(L_\beta) + e$$

и начальными условиями

$$\Phi(E_n) = 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots,$$

где α , β и e (единица) — образующие кольца \mathbf{K} , подчиненные условиям однозначности***. Методика такого исследования уже разработана на вершинных и реберных функциях.

§ 10. Обобщения и проблематика

38. Задачи, которые привели нас к изучению вершинных, реберных и реберно-вершинных функций, можно сформулировать в весьма общей форме.

Пусть Γ — оператор, относящий каждому графу L конечное (возможно и пустое) упорядоченное множество графов ΓL . Будем говорить, что граф L' «проще» графа L , если существуют такие $L_1 = L, L_2, \dots, L_n = L'$, что

$$L_2 \in \Gamma L_1, \quad L_3 \in \Gamma L_2, \dots, \quad L_n \in \Gamma L_{n-1}; \quad n > 2;$$

графы L , для которых ΓL пусто, мы называем «простейшими». На оператор Γ наложим условие: при любом L множество тех графов, которые «проще» L , конечно.

Пусть, далее, \mathbf{H} — произвольное множество, $f(X)$ — функция, относящая конечным упорядоченным подмножествам $X \subseteq \mathbf{H}$ элементы множества \mathbf{H} .

* См., например, [1], [11—17] и работы, указанные в [3].

** Исключением, кроме [4] и [5], являются работы Уитни [7, 8], Дж. Биркгофа и Льюиса [9] и Татта [10].

*** Этому вопросу мы предполагаем посвятить специальную работу.

Пусть, наконец, $\Phi(L)$ — функция от графов, которая принимает значения в \mathbf{H} и удовлетворяет условию

$$\Phi(L) = f(\Gamma L) \quad (75)$$

для всех тех L , при которых ΓL не пусто. Пользуясь уравнением (75), можно для любого графа L конечным числом шагов получить выражение $\Phi(L)$ в терминах f и значений Φ от «простейших» графов.

Оператор Γ естественно выбирать таким, чтобы задачу о полной характеристике всех «простейших» (относительно этого оператора) графов можно было считать уже решенной; тогда для выбранного Γ мы ставим следующие вопросы:

1) каким условиям Ω должны удовлетворять множество \mathbf{H} , функция f и значения Φ от «простейших» графов, чтобы определяемая уравнением (75) функция $\Phi(L)$ принимала на изоморфных графах одинаковые значения?

2) какова минимальная информация о графе L , позволяющая найти любое значение функции $\Phi(L)$, определяемой уравнением (75) при условиях однозначности Ω , если известны значения Φ от всех «простейших» графов (т. е. начальные условия)?

Метод линеаризации позволяет свести эти задачи к таким же задачам для функции $\Psi(L)$, определяемой линейным уравнением

$$\Psi(L) = \sum_{L_i \in \Gamma L} u_i \Psi(L_i),$$

где u_1, u_2, \dots и значения Ψ от «простейших» графов служат образующими кольца \mathbf{K} и подчинены соотношениям однозначности Ω .

39. Наиболее элементарное «упрощение» графа заключается в удалении одной вершины или одного ребра; для определенности будем считать, что вершины каждого графа упорядочены и что словарный порядок пар вершин переносится на ребра. Оператор Γ , естественно связанный с удалением первой вершины или первого ребра, должен различать остальные вершины и ребра графа только по признакам их смежности или несмежности с удаляемыми. В случае вершинных функций $\Gamma L = \{L_p, L_a, L_r\}$, а множество «простейших» графов состоит из единственного графа — нулевого. В случае реберных функций $\Gamma L = \{L_{ab}, L_a, L_b\}$ (в обобщенном случае $\Gamma L = \{L_{ab}, L_a, L_b, L_{ab}, L_a, L_b, L_{ab}\}$), а «простейшими» являются все пустые графы.

Сочетание удаления ребра с удалением вершин приводит к понятию реберно-вершинной функции (§ 9) и дальнейшим обобщениям, которые мы будем называть вершинно-реберными функциями и от графов. Все эти функции получают, если относительно первого ребра ab графа L все его вершины разбить на категории (как в п. 6 § 2, см. рис. 2) и определить оператор Γ так, чтобы он не различал вершин одной и той же категории и не различал ребер между вершинами соответственных одинаковых категорий и чтобы каждый из графов множества ΓL имел либо меньше ребер и не больше вершин, либо меньше вершин по сравнению с L . Самый общий оператор Γ , удовлетворяющий этим условиям, определить нетрудно, но исследование соответствующего ему класса функций Φ требует существенного усовершенствования методики, ибо количества элементов во множествах ΓL , вообще говоря, исчисляются сотнями.

«Разборку» графа по более сложным частям, чем вершины и ребра, можно, вероятно, всегда заменить последовательной «разборкой» по вершинам и ребрам. Желательность такой замены видна из следующего соображения: допустим, например, что «разборка» графа ведется по

треугольникам, т. е. что оператор Γ в силу своего определения наверняка уменьшает количество полных трехвершинных подграфов графа L (не гарантируя при этом уменьшения общего числа вершин или ребер); тогда все графы, не содержащие подграфов-треугольников, будут играть роль «простейших», но эти «простейшие» графы в принципе могут быть сколь угодно сложными, ибо можно у произвольного графа ликвидировать все треугольники, деля пополам каждое ребро новой вершиной. Кроме того, «разборка» по вершинам и ребрам наиболее проста с точки зрения программирования задач на графы (по крайней мере, если графы задаются посредством матриц смежности).

Итак, одно из наиболее важных продолжений наших исследований состоит в систематизации и полном изучении вершинно-реберных функций; особый интерес в связи с хроматическими свойствами графов представляет реберно-вершинная функция, определенная в п. 37 (§ 9).

40. Задачу изучения свойств, определяемых рекуррентными соотношениями, и всю методику нашего исследования можно перенести на графы с отмеченными элементами или направленными ребрами, мультиграфы и т. д. Ясно, например, что непосредственное перенесение понятия вершинной функции на графы (без петель) в том смысле, как они определены у Бержа [2], приводит к изучению функций, задаваемых уравнением вида

$$\Phi(L) = p_+ \Phi(L_{p_+}) + p_- \Phi(L_{p_-}) + q \Phi(L_q) + r \Phi(L_r) + S$$

и начальным условием

$$\Phi(E_0) = 0,$$

где

L_{p_+} — подграф L , образованный теми его вершинами, в которые идут ребра из a (первой вершины L);

L_{p_-} — подграф, образованный теми вершинами L , из которых идут ребра в a ;

L_q — подграф, образованный не инцидентными с a вершинами L ;

L_r — подграф, полученный из L удалением вершины a .

Полное исследование таких функций едва ли приведет к новым трудностям по сравнению со случаем обычных (т. е. определенных как в п. 1 § 1 нашей работы) графов, в то же время результат заранее не известен.

Методы рекуррентного изучения было бы весьма полезно перенести на комплексы в смысле [6], включающие все перечисленные обобщения конечных графов; однако подходы к этой задаче пока не ясны.

41. Интересно выяснить, в каком отношении к вершинным, реберным и т. д. функциям находятся различные известные ранее характеристики графов. Мы знаем, например, что числа $\sigma_i(L)$ (п. 29 § 8), фигурирующие в работах [18—22] и [2] (глава 9), и числа $k_i(L)$ (п. 28 § 8), связанные с задачами паросочетаний*, определяются по реберным функциям. Неизвестно пока, в каком отношении к нашим функциям находятся спектры графов**, а также успешно изучаемые Л. М. Лихтенбаумом характеристические многочлены степеней матриц соседства графов***. Особенно интересно выяснить связь реберно-вершинных функций с хроматическим многочленом Уитни [7, 8] и дихроматом Татта [10].

* Франц. *couplage* англ. *matching* (см., например, [2], глава 10).

** См. [23] и [27].

*** См. [24—26].

Большой интерес представляет вопрос о взаимосвязи рекуррентных и топологических свойств графов, частично затронутый нами в п. 36 § 9. Граф сам по себе является одномерным комплексом, но его можно рассматривать и как многомерный комплекс, если считать, что каждый полный i -вершинный подграф определяет $(i-1)$ -мерный симплекс. Элементарное преобразование, состоящее в том, что некоторое ребро ab графа L делится пополам новой вершиной и эта вершина соединяется со всеми теми вершинами L , которые смежны с a , и с b , переводит граф L (точнее, соответствующий ему топологический комплекс) в гомотопический. Топологическими вершинными, реберными, реберно-вершинными и т. д. функциями являются такие, которые не меняются при элементарных преобразованиях графов; так, например, эйлерова характеристика

$$\sum_{i > 0} (-1)^i d_i(L) = 1 - D(L), \quad i = -1$$

есть топологическая вершинная функция. Поскольку для графа, рассматриваемого как многомерный топологический комплекс, имеют смысл понятия многомерных групп Бетти, фундаментальной группы и др., то возникает вопрос, какие из известных топологических инвариантов комплексов могут быть выражены (и как именно выражаются) посредством вершинных и других рекуррентно определяемых функций от графов; возникает и обратная задача о выражении топологических рекуррентно определяемых функций от графов через известные топологические инварианты.

42. Постепенную «разборку» графа и изучение тех его свойств, которые рекуррентно определяются аналогичными свойствами более простых «частей», можно назвать анализом графов. Занимаясь анализом, мы при этом оставили в стороне вопросы синтеза, т. е. построения графов с заданными свойствами. Для вершинных и реберных, а в дальнейшем и для вершинно-реберных функций Φ следовало бы изучить основные синтетические задачи:

1) построение какого-нибудь графа L , обладающего заданным значением функции $\Phi(L)$;

2) нахождение операций, преобразующих друг в друга графы с одинаковым значением $\Phi(L)$.*

Относительно конкретной функции Φ всегда интересно знать, определяет ли она граф с точностью до изоморфизма или почти изоморфизма (для всех вершинных и реберных функций этот вопрос решен нами в п. 11 § 3 и п. 31 § 8 отрицательно).

Институт математики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
16/V/1960

ЛИТЕРАТУРА

1. D. König, Theorie der endlichen und unendlichen Graphen. Leipzig, 1936 (Acad. Verl. M. B. H.); New-York, 1950 (Chelsea).
2. C. Berge, Théorie des graphes et ses applications. Paris, 1958 (Dunod); готовится русский перевод.
3. H. S. M. Coxeter, Map-colouring problems. Scripta Math., 23, № 1—4, 1958, 11—25.
4. А. А. Зыков, О некоторых свойствах линейных комплексов. Матем. сб., т. 24, № 2, 1949, стр. 163—188.

* Для чисел $\sigma_i(L)$ эти задачи решаются в [18—22] и в [2] (глава 9); сходные по постановке вопросы см., например, в [2] (главы 10 и 18).

5. А. А. Зыков, Об одной многочленной характеристике линейных комплексов. Тр. III Всес. матем. съезда, т. 2, 1956, стр. 113—114.
6. А. А. Зыков, Алгебры комплексов. Матем. сб., т. 41, № 2, 1957, стр. 159—176.
7. Hassler Whitney, A logical expansion in mathematics, Bull. Amer. Math. Soc., 38, 1932, 572—579.
8. Hassler Whitney, The coloring of graphs, Ann. Math., 33, 1932, 688—718.
9. G. D. Birkhoff, D. C. Lewis, Chromatic polynomials, Trans. Amer. Math. Soc., 60, 1946, 355—451.
10. W. T. Tutte, A contribution to the theory of chromatic polynomials. Canad. J. Math., 6, № 1, 1954, 80—91.
11. G. A. Dirac, The colouring of maps, J. London Math. Soc., 28, part 4, № 112, 1953, 476—480.
12. G. A. Dirac, The structure of k -chromatic graphs. Fund. math., 40, 1953, 42—55.
13. G. A. Dirac, Theorems related to the four colour conjecture. J. London Math. Soc., 29, part 2, № 114, 1954, 143—149.
14. G. A. Dirac, Circuits in critical graphs. Monatsh. Math., 59, № 3, 1955, 178—187.
15. J. B. Kelly, L. M. Kelly, Paths and circuits in critical graphs. Amer. J. Math., 76, № 4, 1954, 786—792.
16. E. A. Nordhaus, J. W. Gaddum, On complementary graphs. Amer. Math. Monthly, 63, № 3, 1956, 175—177.
17. H. Izbicki, Reguläre Graphen 3, 4 und 5. Grados mit vorgegebenen abstrakten Automorphismengruppen, Farbenzahlen und Zusammenhängen. Monatsh. Math., 61, № 1, 1957, 42—50.
18. V. Havel, Poznámka o existenci konečných grafu. Casop. pestov. mat., 80, № 4, 1955, 477—480.
19. O. Ore, Studies on directed graphs.
 - I. Ann. Math., 63, № 3, 1956, 383—406;
 - II. > 64, № 1, 1956, 142—153;
 - III. > 68, № 3, 1958, 526—549.
20. O. Ore, Graphs and subgraphs. Trans. Amer. Math. Soc., 84, № 1, 1957, 109—136.
21. O. Ore, Conditions for subgraphs of directed graphs. J. math. pures et appl., 37, № 4, 1958, 321—328.
22. D. Gale, A Theorem on flows in network. Pacific J. of Math., 7, № 2, 1957, 1073—1082.
23. Л. М. Лихтенбаум, Характеристические числа неособенного графа. Тр. III Всес. матем. съезда, т. 1, 1956, стр. 135—136.
24. Л. М. Лихтенбаум, Теорема двойственности для неособенных графов. Успехи матем. наук, т. 13, вып. 5, 1958, стр. 185—190.
25. Л. М. Лихтенбаум, Следы степеней матриц соседства вершин и ребер неособенного графа. Изв. высш. уч. завед., математика, № 5, 1959, стр. 154—163.
26. Л. М. Лихтенбаум, Новые теоремы о графах (печатается).
27. L. Collatz, U. Sinogowitz, Spektren endlicher Grafen. Abhandl. Math. Seminar Univ. Hamburg, 21, № 1—2, 1957, 63—77.

М. С. ОРЕНБАХ

ИЗМЕНЕНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИ ВЫВЕТРИВАНИИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Известно, что при горении мелких частиц топлива в факеле реакционная способность его в сильной степени зависит от пористости и величины внутренней поверхности вещества. Имеется ряд работ, посвященных изучению пористой структуры углей и углеродистых материалов, и частично выявлена роль внутренней поверхности при горении этих топлив [1—8 и др.].

В последнее время в энергетике широко используются выветрелые угли, добываемые открытым способом в разрезах Кузбасса, сильно отличающиеся по своим свойствам от каменных углей, из которых они образовались. Представляет интерес выявить, какие произошли изменения при выветривании в пористой структуре углей разных марок и оценить влияние этих изменений на реакционную способность выветрелых углей. По этому вопросу в литературе имеются лишь данные по изучению шлифов выветрелых углей с помощью оптического микроскопа и по теплоте смачивания слабо окисленных углей [9, 10].

Нами для исследования были отобраны 3 характерные марки углей Кузбасса: Т, СС и Г, каждая из которых включала в себя четыре пробы углей различной степени окисленности, в том числе и пробу неокисленного угля. Характеристики отобранных проб углей приведены в таблице. Истинный удельный вес выветрелых углей и их коксов, $\gamma_{ист}^c$, а также кажущийся удельный вес коксов $\gamma_{каж}^c$ определялись по стандартной методике [11].

Кажущийся удельный вес сухого угля вычислялся по формуле [12]

$$\gamma_{каж}^c = \frac{100\gamma_{ист}^c}{100 + (\gamma_{ист}^c - 1) W_{пр}} \cdot \frac{100 - W_{пр}}{100} \% \quad (1)$$

где $W_{пр}$ — предельная влажность топлива при полном насыщении его влагой.

Величина $W_{пр}$ совпадает с величиной максимальной влагоемкости углей $W_{макс}$, значения которой для окисленных углей Кузбасса приведены в работе Т. А. Зикеева [13].

Минеральная часть угля может искажать закономерности изменения истинного и кажущегося удельных весов углей разной степени окисленности. Поэтому подсчитывалось значение истинного удельного веса органической массы углей по формуле [12].

$$\gamma_{ист}^{орг} = \frac{\gamma_{ист}^c \left(1 - \frac{A^c}{100}\right)}{1 - \frac{A^c}{100} \cdot \frac{\gamma_{ист}^c}{2,9}} [г/см^3] \quad (2)$$

По аналогичной формуле, подставляя вместо $\gamma_{ист}^c$ $\gamma_{каж}^c$ и пренебрегая пористостью минеральной части угля, можно определить величину кажущегося удельного веса органической массы угля $\gamma_{каж}^{орг}$.

Суммарный объем пор единицы сухой массы угля равен:

$$V_{\Sigma}^c = \frac{1}{\gamma_{каж}^c} - \frac{1}{\gamma_{ист}^c} [см^3/г] \quad (3)$$

Соответственно для органической массы углей

$$V_{\Sigma}^{орг} = \frac{1}{\gamma_{каж}^{орг}} - \frac{1}{\gamma_{ист}^{орг}} [см^3/г] \quad (4)$$

Значения удельных весов и пористости окисленных проб углей и их коксов указаны в таблице, из которой видно, что закономерность изменения истинного удельного веса и пористости с увеличением степени окисленности углей не зависит от учета зольности.

Истинный удельный вес как сухой, так и органической массы углей разной степени метаморфизма с окислением сильно возрастает. Ранее уже наблюдалось некоторое увеличение удельного веса при окислении углей марки ПЖ (Кузбасса) [14]. При этом предполагалось, что при окислении происходят реакции полимеризации и конденсации, которые и вызывают уплотнение угольного вещества.

Сравнение полученных данных о пористости окисленных углей с литературными материалами подтверждает, что каменный уголь имеет большое количество микропор и замкнутых пор довольно больших размеров, благодаря чему величина истинного удельного веса,

Таблица

Месторождение, марка	W ^a , %	A ^c , %	V _r , %	Q ₆ ^c , ккал/г	Степень окисленности ΔV, %	Угли				Коксы							
						γ _{ист} ^c , г/см ³	γ _{каж} ^c , г/см ³	V _Σ ^c , см ³ /г	V _Σ ^{орг} , см ³ /г	Q _м ^c , ккал/г	Q _м ^{орг} , ккал/г	γ _{ист} ^{орг} , г/см ³	γ _{каж} ^{орг} , г/см ³	V _Σ ^{орг} , см ³ /г	Q _м ^{орг} , ккал/г		
Бургулские штольни, пласт III западный, марка Т.	0,75	7,45	9,49	8350	0	1,44	1,37	1,31	1,25	0,059	0,070	6,67	1,6	1,85	1,78	1,51	6,09
	3,2	6,1	20,6	7520	10,8	1,53	1,49	1,26	1,22	0,144	0,153	7,6	0,74	1,83	1,78	1,45	8,1
	7,87	10,8	25,1	6743	19,3	1,63	1,55	1,18	1,11	0,232	0,261	7,9	0,48	1,87	1,79	1,44	5,1
	12,5	15,5	32,2	6150	27,4	1,81	1,69	1,19	1,06	0,286	0,338	8,9	0,20	1,98	1,83	1,40	3,5
Бочатский разрез, пласт мощный, Марка СС	1,01	1,65	17,9	8050	0	1,34	1,33	1,18	1,17	0,1	0,101	6,4	—	1,82	1,80	—	6,2
	8,0	7,3	27,8	6520	17,8	1,63	1,57	1,22	1,16	0,189	0,202	8,9	—	1,89	1,82	—	5,9
	13,37	10,1	35,0	5740	28,1	1,87	1,78	1,18	1,10	0,311	0,347	8,2	—	1,98	1,87	—	2,6
	13,77	16,8	38,6	5335	33,2	1,99	1,88	1,20	1,07	0,335	0,391	7,9	—	2,06	1,88	—	1,5
Шахта Польская № 3, пласт Красногоровский Марка Д-Г	3,92	4,51	44,36	7660	0	1,35	1,31	1,14	1,11	0,135	0,141	8,6	—	1,87	1,82	—	9,3
	8,46	3,86	42,46	6950	10,1	1,45	1,42	1,10	1,08	0,221	0,231	11,2	—	1,83	1,79	—	9,7
	12,48	5,25	39,39	6130	20,8	1,57	1,53	1,03	1,00	0,333	0,353	10,7	—	1,93	1,87	—	7,4
	16,14	16,22	43,55	5426	32,5	1,84	1,72	1,025	0,92	0,431	0,515	7,5	—	2,11	1,92	—	3,7

определяемого обычными методами, уменьшается и приобретает условный характер. Этому способствуют также адсорбированные углем газы, которые затрудняют проникновение жидкости в мелкие поры угля.

Для некоторых марок углей отмечено, что учет объема только замкнутых пор (порядка 300—600 Å), наблюдаемых под электронным микроскопом, приводит к возрастанию величины «истинного» удельного веса с $1,44 \text{ г/см}^3$ до $1,65 \text{ г/см}^3$ [1].

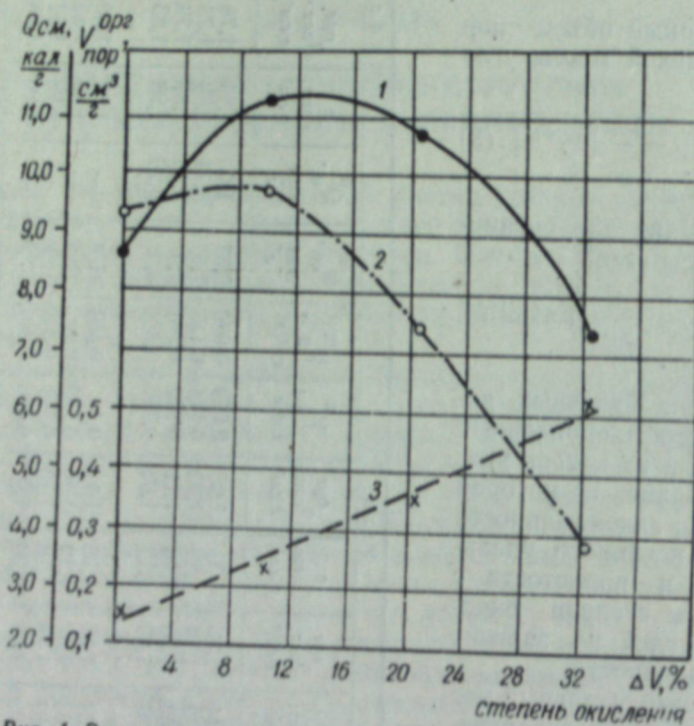


Рис. 1. Зависимость теплоты смачивания и пористости углей марки Г и их коксов от степени окисления углей. 1. Теплота смачивания метанолом углей. 2. Теплота смачивания метанолом коксов. 3. Объем пор в единице органической массы углей.

На рис. 1—3 показано изменение пористости углей и коксов окисленных углей марок Г, СС и Т в зависимости от степени окисленности. В качестве показателя степени окисленности принято количество балластных летучих в процентах горючей массы угля [4], — величина, равная

$$\Delta V = \frac{Q_{\text{исх}}^r - Q_{\text{окисл}}^r}{Q_{\text{исх}}^r} \cdot 100\%,$$

где $Q_{\text{исх}}^r$ и $Q_{\text{окисл}}^r$ — теплотворная способность по бомбе горючей массы исходного и окисленного углей той же марки.

Из графиков видно, что объем пор в исследуемых марках углей с окислением возрастает. Следовательно, «увеличение» истинного удельного веса с окислением объясняется изменениями физического строения угольного вещества, которыми сопровождается выветривание.

Процессы выветривания угольных пластов весьма длительны по времени. При постепенном выходе пласта на поверхность в веществе угля успевают полностью пройти все процессы, вызываемые изменениями среды. Поэтому изменения физического строения вещества угля

происходят сравнительно равномерно. В результате выветривания углей происходит постепенное расширение мелких пор, что ведет к увеличению их линейных размеров и слиянию в более крупные поры, а также вскрытие относительно крупных замкнутых пор.

Максимальное количество замкнутых пор, заполненных продуктами метаморфизма, имеют угли с содержанием углерода 85—88% [2]. Этим можно объяснить более резкое увеличение «истинного» удельного веса с окислением угля марки СС (см. табл.). У тощего и газового углей увеличение «истинного» удельного веса примерно одинаковое.

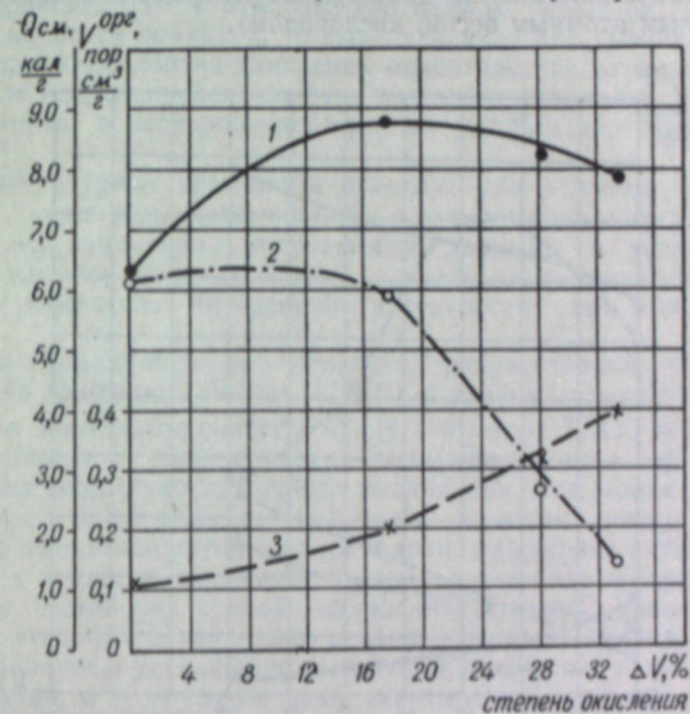


Рис. 2. Зависимость теплоты смачивания и пористости углей марки СС и их коксов от степени окисления углей. 1. Теплота смачивания метанолом углей. 2. Теплота смачивания метанолом коксов. 3. Объем пор в единице органической массы углей.

Раскрытие пористости углей связано с частичной потерей угольного вещества в процессе химического реагирования с внешней средой. Поэтому с окислением величина кажущегося удельного веса органической массы углей несколько снижается, хотя угольный пласт находится под действием давления вышележащих горных пород. Наименьшее снижение кажущегося удельного веса также наблюдается у угля марки СС, что, очевидно, объясняется наличием в нем большого количества замкнутых пор [2].

Из полученных данных можно сделать заключение, что изменение пористой структуры при выветривании разных марок углей в основном одинаково и определяется степенью окисленности. В то же время характер химических процессов, происходящих при этом, зависит от стадии метаморфизма углей [4, 15].

Сажистые сильно выветрелые угли характеризуются большим содержанием летучих (до 50%). Несмотря на это, они обладают наибольшим удельным весом ($\sim 1,9 \text{ г/см}^3$), мало отличаясь от удельного веса графита.

Очевидно, что истинная плотность и неокисленных углей намного выше величины, определяемой по стандартной методике, и близка к плотности сильно окисленных сажистых углей.

Возрастание истинного удельного веса наблюдалось при активировании (выгорании) древесных углей [3], когда удельный вес угля увеличился с $1,52 \text{ г/см}^3$ до $2,02 \text{ г/см}^3$.

Увеличение истинного удельного веса с ростом степени окисления может объясняться отчасти и уплотнением вещества угля за счет изменения его химического состава (при замене углерода и водорода, обладающего малым атомным весом, кислородом).

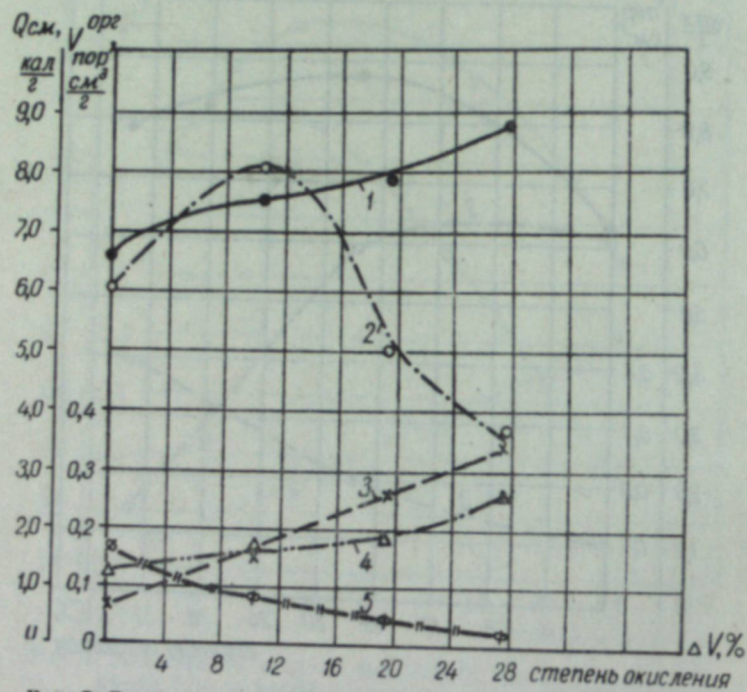


Рис. 3. Зависимость теплоты смачивания и пористости углей марки Т и их коксов от степени окисления углей.

1. Теплота смачивания метанолом углей. 2. Теплота смачивания метанолом коксов. 3. Объем пор в единице органической массы углей. 4. Объем пор в единице органической массы коксов. 5. Теплота смачивания бензолом углей.

Интересно было проследить, какое влияние оказывает изменение пористой структуры окисленных углей на строение их коксов, которые были получены медленным нагреванием исследуемых проб (5° С/мин) до температуры 850° с последующей длительной выдержкой.

Оказывается, что с окислением углей истинный удельный вес их коксов также возрастает, но в несколько меньшей степени, чем у углей. Возрастает и объем пор на единицу органической массы кокса. Очевидно, что крупнопористая структура окисленных углей сохраняется в коксах, несмотря на некоторую перестройку ее в процессе коксования углей. Это можно объяснить тем, что с окислением резко ухудшается спекаемость углей, исследуемые пробы были настолько окислены, что почти полностью потеряли способность переходить в пластическое состояние.

Изложенные в работе представления об изменении пористой структуры углей при выветривании подтверждаются данными углететрографии [9]. Установлено, что с увеличением степени окисленности в угле

возрастает количество трещин, наблюдаемых под микроскопом, которые образовались, видимо, за счет расширения макропор.

Высказанные соображения позволяют объяснить характер изменения удельной поверхности при окислении углей и коксов.

Удельная поверхность углей и коксов может определяться величиной теплоты смачивания. Наиболее удобным для практического пользования признан метиловый спирт, смачивание углей которым сопровождается относительно большим выделением тепла в короткий промежуток времени. Размер молекул метилового спирта мал, поэтому смачивание происходит и в относительно мелких порах [5]. Так как эта жидкость является полярной, то выделяющаяся при смачивании теплота не всегда эквивалентна изменению поверхностной энергии при адсорбции. Часть выделившейся энергии связана с взаимодействием метилового спирта и кислородсодержащими активными группами угля [6, 7 и др.].

Из литературных источников известно, как меняется содержание активных групп при выветривании разных марок углей [6, 16]. Сопоставляя эти изменения с полученными данными о теплоте смачивания метиловым спиртом, можно сделать заключение об истинном характере изменения внутренней поверхности при выветривании углей.

Опыты проводились по методике, разработанной Онусайтисом (см. [8]). На графиках (см. рис. 1, 2, 3) показаны изменения теплоты смачивания метиловым спиртом $Q_{см}^m$ углей марок Т, СС и Г в зависимости от степени их окисленности. Оказывается, что с ростом показателя степени окисленности теплота смачивания угля марки Д-Г вначале возрастает с $8,5 \text{ ккал/г}$ до $11,2 \text{ ккал/г}$, а затем резко падает до $7,5 \text{ ккал/г}$. У неокисленного угля этой марки содержание активных групп высокое и в процессе окисления изменяется в слабой степени [16]. Следовательно, общий вид кривой изменения удельной поверхности при окислении этих углей совпадает с кривой теплоты смачивания их метанолом. Величины удельных поверхностей, оцененные только по теплоте смачивания, в этом случае дают завышенные значения за счет активных групп.

В углях марки Т с увеличением степени окисления теплота смачивания постепенно возрастает с $6,6 \text{ ккал/г}$ до $8,9 \text{ ккал/г}$. Угли этой марки, почти не содержащие активных групп, наиболее интенсивно накапливают их в процессе окисления [16 и др.], намного быстрее, чем происходит увеличение теплоты смачивания. Исходя из этого, можно предполагать, что с ростом степени окисленности исследуемых проб тощего угля удельная поверхность их снижается. Точно такой же характер имеет, очевидно, закономерность изменения удельной поверхности с окислением углей марки СС, теплота смачивания которых вначале возрастает с $6,4 \text{ ккал/г}$ до $8,9 \text{ ккал/г}$, а затем медленно снижается до $7,9 \text{ ккал/г}$.

Таким образом, предполагается одинаковый характер изменения удельной поверхности для всех марок углей независимо от степени метаморфизма, начиная с определенной степени окисления. Для подтверждения этого предположения определялась теплота смачивания углей бензолом. Теплота смачивания не полярной жидкостью, какой является бензол, не зависит от наличия активных групп на поверхности угля и отражает лишь размер удельной поверхности углей. Это доказано работами М. М. Дубинина [17] и ряда других исследователей [6 и др.].

На рис. 3 показано изменение теплоты смачивания бензолом углей марки Т $Q_{см}^b$. Максимальная погрешность параллельных опытов состав-

ляла $\pm 0,16$ кал/г. Полученные данные свидетельствуют об уменьшении внутренней поверхности по мере окисления углей.

В процессе исследования определялась теплота смачивания металлом коксов окисленных углей, которые при температуре коксования 850° практически не имеют активных кислородсодержащих групп. Следовательно, теплота смачивания характеризует внутреннюю поверхность коксов. Учет изменения поверхности диктовался необходимостью оценки ее влияния на реакционные свойства коксовой основы окисленных углей разной стадии метаморфизма. Горение углей сопровождается целым рядом сложных процессов, которые не позволяют достаточно ясно осветить этот вопрос.

На графиках рис. 1, 2, 3 показаны изменения теплоты смачивания коксов исследуемых проб углей. Удельная поверхность коксов выветрелых углей вначале возрастает со степенью окисления (кокс угля марки Т) или остается без изменений (кокс углей марки СС и Г), а затем падает вплоть до последних степеней окисления. Таким образом, в кинетическом режиме горения коксов окисленных углей изменение их тонкопористой структуры одинаково влияет на реакционные свойства вне зависимости от стадии метаморфизма.

Необходимо отметить, что структура коксов характеризуется наличием крупных пор, доступных для реагирования. Поэтому удельная поверхность по своей величине близка к поверхности реагирования.

Интересно сравнить полученные в работе зависимости с аналогичными при выгорании углеродистых частиц в кинетическом режиме [18, 19 и др.] Известно, что в процессе горения или газификации углерода удельная поверхность вначале возрастает до определенной степени выгорания, а затем начинает падать до нуля. Очевидно, такая же картина будет наблюдаться и при выгорании углей. Как выгорание, так и выветривание в конечном счете ведут к одному результату — исчезновению угольного вещества. Разница заключается в условиях протекания этих процессов, которые, в частности, определяют их интенсивность. Естественно предположить, что удельная поверхность углей и коксов с увеличением показателя степени окисления вначале возрастает, а затем падает. Пробы слабо окисленных углей нами не отбирались. Поэтому нет характерного максимума на кривых для всех марок углей (кроме кокса марки Т). Косвенные данные об увеличении удельной поверхности слабо окисленных углей, полученные по теплоте смачивания металлом, имеются в литературе [10].

Из анализа полученных данных по теплотам смачивания и пористости можно сделать заключение о закономерностях изменения удельной поверхности углей и их коксов в зависимости от степени окисления углей. Вне зависимости от стадии метаморфизма вначале выветривания происходит увеличение удельной поверхности за счет расширения мелких и вскрытия замкнутых пор. Затем за счет слияния мелких пор в крупные поверхность должна уменьшаться. Пористость угля при этом увеличивается.

Таким образом, наблюдается общая закономерность изменения пористой структуры как при выгорании и газификации углеродистого материала, так и при выветривании углей и полученных из них коксов.

Выводы

1. Из опытных данных следует, что влияние изменений пористой структуры коксов окисленных углей на процесс горения их в кинетическом режиме мало меняется в зависимости от стадии метаморфизма углей.

2. Характер изменения пористой структуры углей определяется степенью окисления углей и не зависит от стадии метаморфизма.

3. Удельная поверхность углей и коксов при выветривании вначале несколько возрастает, а затем снижается вследствие изменения пористой структуры углей.

4. Доказано, что так называемый истинный удельный вес при выветривании сильно возрастает вследствие раскрытия мелких и замкнутых пор, которые в неокисленных углях были недоступны проникновению пикнометрической жидкости.

5. Отмечен идентичный характер изменения пористой структуры при выгорании углерода и выветривании углей.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
13/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Непомнящий, Исследование анизотропии и тонкой структуры каменных углей методами электронной микроскопии и рентгенографии. Автореф. канд. дис. М., 1954.
2. В. И. Касаточкин, Некоторые общие вопросы физико-химии углеобразовательного процесса. Сб. Генезис твердых горючих ископаемых. Академиздат, М., 1959.
3. М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники. ОНТИ, 1935.
4. М. С. Оренбах, К вопросу об установлении теплотехнической характеристики и особенностях механизма окисления углей. Вopr. топич. техн. Тр. ТЭИ СО АН СССР, вып. VIII, 1959.
5. M. Griffith, W. Hirst, The heat of wetting of coals in organic Liquids. Proceeding of Conference in the ultra-fine structure of Coals and Cokes L. 1943.
6. Von M. S. Iyengar und A. Lahire, Die Benetzungs Warmen von Kohlen, Brennstoff-Chemie, № 2, 1959, s. 45.
7. K. A. Kini, S. P. Handi, J. N. Sharma, M. S. Iyengar and Lahiri, Surface Area of Coal, Fuel, v. 35, 1956, 1, p. 71.
8. Е. М. Тайц, Н. Г. Титов, Н. В. Шишаков, Методы оценки ископаемых углей как сырья для промышленного использования. Углетехиздат, М., 1949.
9. И. В. Еремин, Изменение петрографических особенностей углей при окислении их в естественных условиях. Изд. АН СССР, М., 1956.
10. Б. А. Онусайтис, А. И. Хрисанфова, Об изменении коллоидно-химической структуры углей при окислении. Изв. АН ОН, 7, 1947.
11. Т. А. Зикеев, А. И. Корелин, Анализ энергетического топлива. Госэнергоиздат, М.-Л., 1948.
12. Р. А. Мотт, Р. В. Уилер, Качество кокса. Металлургиздат, 1947. Теплотехн. справочник, т. 1. Госэнергоиздат, М.-Л., 1957.
13. Т. А. Зикеев, И. И. Клейменова, Характеристика окисленных углей, добываемых в разрезах Кузбасса. Теплоэнергетика, 3, 1959.
14. Г. В. Харитонов, В. П. Пурикова, Определение степени окисленности углей по суммарному содержанию в них фенольных карбоксильных и гидроперекисных групп. Сб. Окисление и хранение твердых горючих ископаемых. Трансжелдориздат, М., 1958.
15. Т. А. Кухаренко, Процессы выветривания каменных углей различных стадий метаморфизма. Сб. Обогащение и брикетирование углей, 13. Госорттехиздат, 1960.
16. А. Н. Козко, Е. А. Сенаторова, Определение окисленности каменных углей. Обогащение и брикетирование углей. ВНИИУглеобогащение, вып. 8, 1958.
17. М. М. Дубинин, Поверхностные окислы и адсорбционные свойства активных углей. Сб. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. Изд. МГУ, М., 1957.
18. К. В. Веселовский, Д. Ю. Гамбург, Г. М. Лелякин, Изменение поверхности твердых топлив в процессе их газификации. Хим. и технол. топл. и масел, № 12, 1959.
19. E. Wicke, K. Hedden Zt. Electrochemie, 57, № 8, 1953.

Е. Н. ЛОСКУТОВА

К ВОПРОСУ О КОКСОВАНИИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

В процессе подготовки каменных углей к коксованию применяют добавки органических веществ: продуктов переработки нефти (керосин, минеральные масла), каменноугольной смолы (жидкие продукты ее перегонки и пек) и др.

В зависимости от природы и количества добавленных к углям и их смесям органических веществ решаются две задачи. Добавки в количестве 0,05—0,5% производятся к влажным дробленным углям (при этом обычно применяют термин «микродобавка», «обмасливание»). В этом случае они воздействуют на поверхностные свойства влажных углей [1, 2], увеличивают насыпной вес загружаемой шихты, повышают производительность коксовых печей и позволяют поддерживать постоянство плотности угольной загрузки для стабилизации физико-механических свойств кокса. Добавки в количестве от 1,0 до 10,0% и более улучшают спекаемость углей (увеличивают пластический слой) [3, 4] и изменяют выход и состав химических продуктов коксования [5]. При коксовании шихт как обладающих высоким выходом летучих, так и включающих в свой состав большое количество отощенных, тощих углей и антрацитов, обработанных таким количеством добавок, наблюдается заметное увеличение прочности кокса.

Тощие угли спекаются с добавками веществ, нерастворимых в петролейном эфире, и с веществами, способными дегидрироваться в процессе нагревания [6, 7]. Кроме того, добавки масел, смол, пека и других органических веществ играют значительную роль в процессе брикетирования неспекающихся углей. Органические добавки в стадии брикетирования углей являются связующими компонентами [8], а в процессе их спекания — компонентами, изменяющими условия пиролиза.

Уровень знания об углях и их пиролизе позволяет рассматривать процесс спекания углей в следующем виде. Угли спекаются в том случае, если в результате нагревания при обычном давлении их органическое вещество подвергается деструкции с обязательным накоплением жидкой фазы и, как следствие этого, образованием пластического слоя. Жидкая фаза, существующая в относительно коротком интервале температур, образует контакты между частично обуглероженными и деформированными угольными зернами, смачивает и пропитывает инертные примеси (фюзен, минеральные вещества) и способствует течению химических реакций разложения и синтеза на поверхностях раздела и внутри жидкой фазы. Жидкая фаза разлагается с выделением летучих, одновременно с этим протекают реакции конденсации, продукты которых спекают обуглероженные угольные зерна и примеси.

Добавки тяжелых каменноугольных масел, смолы или пека увеличивают количество жидкой фазы в пластическом слое, удлиняют пери-

од пластичности, делают пластическую массу более однородной и более термоустойчивой, изменяют ее газопроницаемость.

В связи с увеличением в жидкой фазе количества более устойчивых компонентов, изменяются направление и скорость деструкции вещества углей. Более обильная жидкая фаза в пластическом слое замедляет образование карбоидов в процессе обуглероживания угольного вещества и способствует накоплению веществ типа асфальтенов, образующихся из крупных радикалов, возникающих при термическом расщеплении угольных макромолекул. Увеличение термостойкости всего пластического слоя (за счет добавок пека, каменноугольных масел) приводит к расширению температурного интервала пластичности, к повышению температуры реакций разложения и конденсации компонентов жидкой фазы, которая благодаря накоплению высокомолекулярных соединений типа асфальтенов, подвергается крекингу при несколько более высокой температуре с большим количеством тяжелого коксообразующего остатка.

Добавки масел, смолы или пека влияют на деструкцию угля уже в начальной стадии его нагревания, до момента образования пластического слоя. Это происходит потому, что адсорбционные и смачивающие слои добавок изменяют условия пропитывания зерен угля образующимися из органического вещества угля продуктами его деструкции.

Известно, что процессы пиролиза смеси углей различной степени углефикации протекают не аддитивно [9]. Известно также, что при совместном пиролизе различных по элементарному составу органических веществ (нефтяных остатков, асфальтеносодержащих нефтей с нафтеновыми углеводородами и др.) происходит перераспределение водорода, и реакции пиролиза протекают, склоняясь от правила аддитивности. Присутствие соединений, способных к легкому отщеплению водорода, препятствует реакциям конденсации высокомолекулярных веществ, участвующих в пирогенетическом процессе [10].

Отсюда следует, что пирогенетическое разложение углей с органическими добавками, в зависимости от химической структуры угля и добавки, должно протекать с изменением выхода и свойств кокса, выхода и состава химических продуктов и газа.

В настоящей статье изложены некоторые результаты изучения влияния добавок каменноугольной смолы, масел и пека к углям Кузбасса и их смесям, дающим кокс пониженной прочности при обычных условиях подготовки углей к коксованию.

В соответствии с наблюдениями других авторов, нами на ряде углей Кузбасса марок К, К₂, Г и их смесях было показано, что добавки каменноугольной смолы, масел, смеси масел, пека вызывают увеличение пластического слоя углей. Мы установили, что каменноугольная смола и пек, добавляемые в количестве от 1 до 15% к углям Анжерского района, шахты «Физкультурник» (К₂, у 9—10 мм), Ленинского района, шахты им. Кирова (Г6, у13—14 мм) и их смеси (1 : 1, у 13 мм) вызывают увеличение пластического слоя соответственно до 34—31, 20—24 и 20—26 мм.

Но увеличение пластического слоя от примененных добавок не всегда приводит к повышению прочности коксового остатка. Нами найдено, что максимальное изменение прочности коксового остатка происходит при определенной для каждого угля оптимальной добавке. При увеличении добавки пластический слой может расти, а прочность кокса уменьшаться. Это видно из результатов опытов коксования углей со смесью антраценового масла и пекового дистиллята, полученного после окисления пековой смолы при 200°C, взятых в соотношении 1 : 3. Кок-

сование проводилось в пластометре Л. М. Сапожникова в стандартных условиях. Опыты показали, что добавки смеси, взятые в количестве от 1 до 5%, вызывают заметное увеличение пластического слоя углей: Анжерского района, шахты «Физкультурник» (K_2) от 8 до 20 мм, Прокопьевского района, шахты «Коксовая-1» (K_{10}) от 12 до 34 мм, Усинского района, пласта ХП (КЖ) от 14 до 24 мм. Такое же количество добавки смеси масел к углю Ленинского района шахты им. Кирова вызывает увеличение пластического слоя лишь на 2—5 мм. Пластометрические корольки дополнительно нагревались в токе азота до 850° и при этой температуре выдерживались в печи. Испытание коксовых корольков,

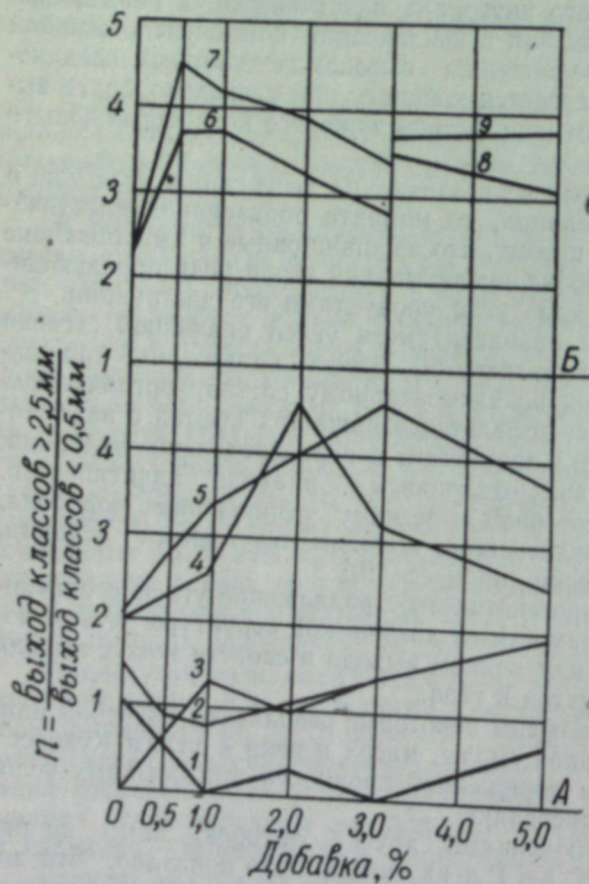


Рис. 1. Изменение прочности пористого материала кокса в зависимости от количества добавок смеси антраценового масла с пековым дистилятом (1 : 3).

А — к углям: 1 — ленинскому, пласта Болдыревского (G_6); 2 — ленинскому, шахты им. С. М. Кирова (G_6); 3 — анжерскому, шахты «Физкультурник» (K_2); 4 — усинскому, пласта ХП (КЖ14); 5 — прокопьевскому, шахты Коксовая 1 (K_{10}). Б — к смеси углей: 6 — $K_2 + G_6$ (1 : 1), при добавке смеси масел к углю K_2 ; 7 — $K_2 + G_6$ (1 : 1), с выдержкой обмасленного угля K_2 в течение суток перед смешением и коксованием с углем G_6 ; 8 — $K_2 + G_6$ (1 : 1), при добавке смеси масел ко всей шихте; 9 — $K_2 + G_6$ (1 : 1), с выдержкой обмасленной шихты перед коксованием.

проведенное по методу К. И. Сыскова, видоизмененному Е. М. Тайцем и В. И. Летовой [11], дало возможность судить об изменении прочности пористого материала кокса в зависимости от добавок к углям смеси антраценового масла и пекового дистилята. На рис. 1 — А показаны изменения чисел n , представляющих отношение классов $> 2,5$ и $< 0,5$ мм, полученных разрушением на копре навески кокса в классе 13—9 мм. Это отношение в зависимости от количества добавки к углю масел изменяется по кривой с максимумом, причем числа n для углей разных марок значительно отличаются. Добавки тяжелых масел и пека к газовым углям (см. рис. 1) вызывают сначала уменьшение, а затем некоторое увеличение прочности кокса.

Исследуя далее вопрос о влиянии на прочность кокса из различных углей и шихт добавок смеси антраценового масла с пековым дистилятом (1 : 3), мы обнаружили, что при одном и том же количестве добавки

прочность коксового остатка значительно изменяется в зависимости от влажности угля, порядка внесения добавки к компонентам шихты, от времени выдерживания последних с добавкой и др.

В табл. 1 показаны результаты изменения прочности кокса в зависимости от влажности шихты состава: КЖ6—23%, K_2 —33%, G_6 —32%, ГЖ26—12%.

Добавка 3—6% масла к воздушно-сухой шихте повышает прочность кокса, при внесении же добавки к влажной шихте прочность кокса снижается. Если влажный уголь с добавкой масел выдерживается перед коксованием около 20 час., то прочность кокса достигает уровня прочности кокса, полученного из воздушно-сухого угля с добавкой масла.

Таблица 1

Состав шихты, %	Добавка, %	$n = \frac{\text{Выход класса } > 2,5 \text{ мм}}{\text{Выход класса } < 0,5 \text{ мм}}$			
		условия			
		воздушно-сухая шихта		$\varphi P = 5\%$	
		без выдержки	с выдержкой	без выдержки	с выдержкой
КЖ6 — 23,0					
K_2 — 33,0	б/д	4,2	—	—	—
G_6 — 32,0	3,0	4,4	4,6	3,9	4,5
ГЖ26 — 12,0	6,0	4,6	—	3,7	6,6

При выдерживании обмасленного угля добавка более равномерно распределяется по поверхности зерен и спекаемость угля увеличивается. Возможно, что уголь при этом набухает [12].

Имея в виду, что каменные угли различной стадии метаморфизма неодинаково сорбируют масла [13] и смачиваются ими [14], мы изучили изменение прочности кокса в зависимости от порядка внесения смеси антраценового масла с пековым дистилятом (1 : 3) к компонентам угольной шихты. Смесь антраценового масла с пековым дистилятом в количестве 3% добавлялась различными приемами к воздушно-сухим шихтам состава: а) $K_2 + K_{10}$ (1 : 1); б) $K_2 + K_6$ (1 : 1) и в) $K_2 + G_6$ (1 : 1).

Испытывалось несколько вариантов подготовки углей к коксованию: 1 — смесь масел в количестве, рассчитанном на всю шихту, добавлялась к углю более метаморфизованному, который затем перемешивался с другими компонентами; 2 — обмасленный уголь перед смешиванием с другими компонентами и перед коксованием смеси выдерживался в течение суток и более; 3 — обмасливалась вся шихта без выдержки перед коксованием и 4 — обмасленная шихта выдерживалась перед коксованием в течение суток.

Испытания кокса на копре показали (табл. 2) изменение его прочности в зависимости от добавки к шихтам 3% смеси антраценового масла и пекового дистилята и от порядка внесения к ним добавки.

Из этих данных видно, что число n для кокса из шихты $K_{10} + K_2$ увеличивается от 3,1 до 4,1 при внесении добавки масел к углю K_2 . При выдержке обмасленного угля K_2 перед смешиванием и коксованием его с углем K_{10} число n полученного кокса уменьшается до 3,6. Добавка смеси масел ко всей шихте позволяет увеличить прочность кокса, при этом число n поднимается до 4,4. Выдерживание обмасленной шихты

снова несколько снижает эффект упрочнения кокса — число n становится равным 4,2.

При коксовании шихты $K_2 + G_6$ (1:1) добавка смеси масел к углю K_2 вызывает изменение числа n для кокса от 2,3 до 2,8. Выдержка обмасленного угля K_2 до смешивания с углем G_6 перед коксованием позволяет увеличить это число до 3,4. Добавка масел непосредственно к шихте (1:1) дает возможность получить кокс, разрушающийся на копере с показателем n , равным 3,5; выдерживание обмасленной шихты перед коксованием в течение суток увеличивает n до 3,7.

Таблица 2

Добавка смеси масел	$n = \frac{\text{Выход класса } > 2,5 \text{ мм}}{\text{Выход класса } < 0,5 \text{ мм}}$		
	кокс из шихты		
	$K_2 + K_{10}$	$K_2 + G_6$	$K_{10} + G_6$
Без добавки	3,1	2,3	2,6
3% масел к K_{10}	—	—	—
3% масел к K_{10} (с выдержкой)	—	—	—
3% масел к K_2	4,1	2,8	4,0
3% масел к K_2 (с выдержкой)	3,6	3,4	—
3% масел к шихте	4,4	3,5	—
3% масел к шихте (с выдержкой)	4,2	3,7	—

В случае коксования шихты $K_{10} \times G_6$ при добавке смеси масел к углю K_{10} число n полученного кокса изменилось от 2,6 до 3,5; выдерживание обмасленного компонента K_{10} в течение суток привело к увеличению числа n до 4,0.

Следовательно, порядок обмасливания угля или шихты перед коксованием влияет на качество получаемого кокса и, в зависимости от типа угля, подвергаемого действию добавок, прочность кокса может относительно снижаться или повышаться.

На рис. 1 — Б показано, как изменяется прочность кокса от выдерживания обмасленного компонента K_2 перед смешиванием и коксованием его с газовым углем (G_6). Добавка смеси масел ко всей шихте в этом случае является более эффективной.

На этих примерах видно, что адсорбционные и смачивающие слои органических добавок изменяют условия спекания углей. При этом небольшую роль играют поверхностные свойства углей, определяющие условия смачиваемости зерен введенной и выделяющейся жидкой фазой [1, 14]. В связи с этим изменяются степень контакта зерен и характер разрушения органического вещества угля. Последнее проявляется в изменении прочности кокса в зависимости от содержания в угле внешней влаги, порядка внесения добавки масел к компонентам смеси, времени выдерживания углей с маслами, а также в изменении выходов и состава жидкой и газовой фазы.

Изменения в выходах и составе продуктов термической разрушения углей G_6 и K_2 были частично показаны нами в опытах полукоксования их в реторте Фишера с добавкой антраценового масла и каменноугольного пека (температура плавления 92°). Опыты проводились при загрузке 100 г угля со скоростью подъема температуры до 250° за 30—35 мин. и далее со скоростью 3° в минуту до 510° , с выдержкой при этой температуре в течение 1 часа.

Как видно из кривых на рис. 2, добавка антраценового масла к углю G_6 (Ленинский р-н, шахта им. Кирова) ведет к увеличению выхода дегтя и уменьшению выхода пирогенетической воды и газа против теоретически возможных. С ростом добавки масла до 5% и более наблюдается увеличение выхода полукокса, не аддитивное выводу его из угля и добавки. Добавка к углю G_6 каменноугольного пека (см. рис. 2) вызывает уменьшение выхода пирогенетической воды против теоретически возможного. При этом выходы газа, дегтя, полукокса получаются близкими к аддитивным.

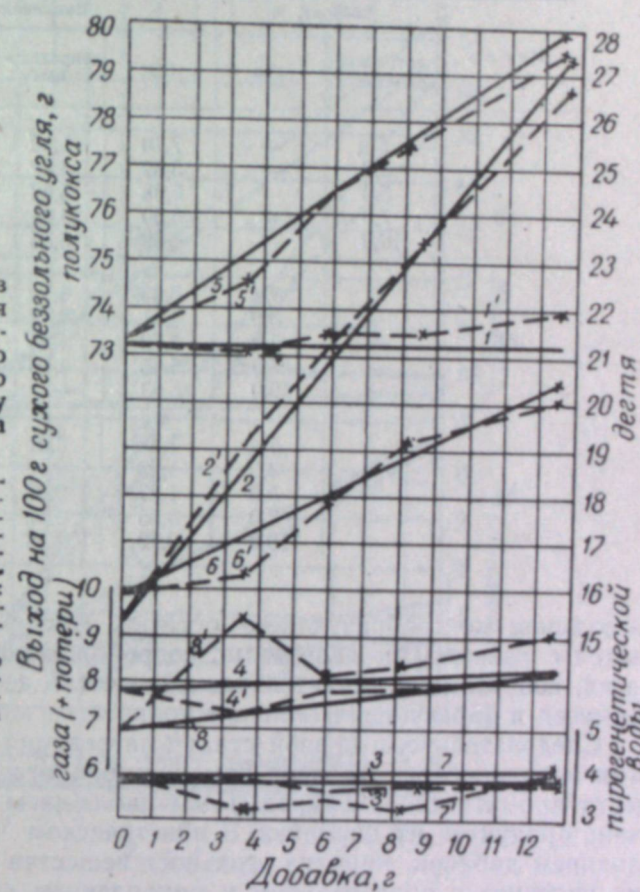


Рис. 2. Изменение выходов продуктов полукоксования в зависимости от количества добавок антраценового масла и каменноугольного пека к углю Ленинскому шахты им. С. М. Кирова (G_6).

С добавками антраценового масла, выход расчетный в г (обозначен сплошной линией): 1 — полукокса, 2 — дегтя, 3 — пирогенетической воды, 4 — газа (+ потери); выход фактический (обозначен прерывистой линией): 1' — полукокса, 2' — дегтя, 3' — пирогенетической воды, 4' — газа (+ потери).

С добавками каменноугольного пека, выход расчетный: 5 — полукокса, 6 — дегтя, 7 — пирогенетической воды, 8 — газа (+ потери).

В газе, выделяющемся при разложении угля G_6 в присутствии антраценового масла, наблюдается уменьшение кислородных соединений (табл. 3).

При полукоксовании угля K_2 (Прокопьевский р-н, шахта «Коксовая-1») добавки к нему антраценового масла и пека вызывают увеличение выхода полукокса, пирогенетической воды и уменьшение выходов дегтя и газа против ожидаемых по расчету (рис. 3). Характерно, что количество кислородсодержащих соединений в газе при добавке к углю каменноугольного пека также меньше, чем в газе из угля без добавки (см. табл. 3).

Анализ низкотемпературных дегтей, полученных из углей K_6 и K_2 с добавками антраценового масла и пека, показал (рис. 4), что в них обнаруживается большее против ожидаемого по расчету содержание кислых и нейтральных асфальтенов. При этом содержание карбонидов почти не изменяется.

Увеличение асфальтенов в дегте в зависимости от добавок к углям антраценового масла или пека, не аддитивное выходу их из угля и добавки, указывает на соответственно большее их содержание в исходных продуктах, подвергающихся дистилляции и крекингу. Увеличение выхода полукокса большее, чем ожидаемое по расчету (см. рис. 2, 3), определяется также повышенным содержанием в жидкой фазе пластического слоя соединений типа асфальтенов, подвергающихся крекингу с об-

Таблица 3

Уголь	Добавка, %		Компоненты газа, %			
	антраценового масла	пека	CO ₂	непредельные	CO	H ₂
Г6	б/д	—	7,70	5,12	4,23	12,01
	3,0	—	5,92	4,92	3,58	11,26
	5,0	—	6,88	5,42	3,34	13,47
	7,0	—	6,50	5,21	3,75	12,12
	10,0	—	6,69	5,36	3,65	13,90
Г6	—	б/д	6,43	4,91	4,93	13,29
	—	3,0	4,91	4,32	5,14	13,00
	—	5,0	5,72	4,35	3,96	13,75
	—	7,0	5,45	4,15	3,56	13,29
	—	10,0	5,63	4,21	5,63	14,29
K ₂	—	б/д	1,58	3,01	2,66	21,56
	—	3,0	1,28	3,00	2,33	20,53
	—	5,0	1,27	2,31	2,10	18,13
	—	7,0	0,85	2,37	2,13	20,40
	—	10,0	0,72	2,58	2,09	23,47

разованием коксообразующего остатка. Последнее логически увязывается с известными явлениями, сопровождающими крекинг нефтей и масел, содержащих значительное количество асфальтенов и смолистых примесей и образующих большие количества коксов.

Следовательно, в первой стадии нагревания углей Г6 и K₂ с добавками антраценового масла и каменноугольного пека (органических веществ ароматической природы) мы наблюдаем не аддитивное образование продуктов их пиролиза. В пластическом слое, увеличенном под влиянием добавок, пиролиз угольного вещества протекает в более мягких условиях с образованием и накоплением высокомолекулярных веществ типа асфальтенов.

Увеличение концентрации соединений типа асфальтенов повышает температуру разложения жидкой фазы, протекающего позже с образованием большого количества тяжелого остатка, участвующего в процессе спекания. В связи с этим наблюдается значительное увеличение остатка при полукоксовании углей до 510° (см. рис. 2, 3).

Выше мы показали, что на спекаемость углей и прочность кокса влияют наличие или отсутствие в угле влаги при внесении масел к углям, время выдерживания угля с маслом перед коксованием, порядок внесения масел к компонентам шихты и т. п. Указанные факторы оказывают значительное влияние на физико-механические свойства кокса.

Из опыта известно, что плохое перемешивание вязких масел с влажным, дробленным углем не способствует улучшению его коксуемости. Возникают трудности, когда горячая добавка масел попадает на холодную шихту, нерастекшиеся капли масла с прилипшей к ним

угольной пылью разрыхляют шихту и при перемешивании отделяются (сегрегируются).

Исходя из этого, при проведении крупнолабораторных опытов коксования углей с добавками масел, а также ящичных коксований в промышленных печах, нами были испытаны различные приемы смешивания вязких масел с влажным, дробленным углем. Были поставлены следующие опыты.

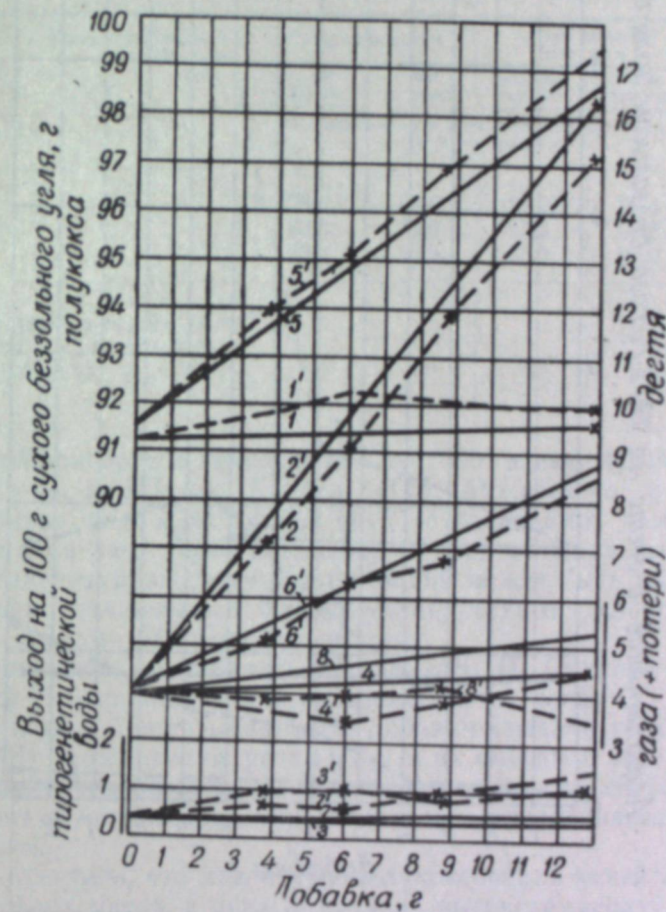


Рис. 3. Изменение выходов продуктов полукоксования в зависимости от количества добавок антраценового масла и каменноугольного пека к углю прокопьевскому шахты «Коксовая 1» (K₂) (обозначения те же, что на рис. 2).

Уголь Анжерского района шахты 9/15, измельченный под сито 3 мм с содержанием влаги 5%, обмасливался откristализованным антраценовым маслом: 1) масло, подогретое до 70—80° в количестве 5% к весу угля, разбрызгивалось по его поверхности, и вся проба угля энергично перемешивалась в течение 5 мин.; 2) это же масло, также подогретое до 70—80°, в количестве, рассчитанном на всю пробу угля (5%), добавлялось только к части его, тщательно смешивалось с ней до исчезновения видимых агрегатов зерен угля и капель масла. Затем обмасленная часть угля в течение 5 мин. смешивалась со всей его пробой. Равномерность распределения масла по поверхности угля контролировалась взятием отдельных порций его из разных мест обмаслен-

ных проб угля. Кроме того, от угля, обмасленного указанными способами и сохранившегося без перемешивания в плотно закрытых сосудах в течение 48 час. таким же образом были отобраны новые порции и проверены на содержание в них масла. Извлечение антраценового масла из угля велось по известному методу [1] экстракцией бензолом, с увеличением количества бензола до 150 мл против 50 мл, рекомендованных авторами.

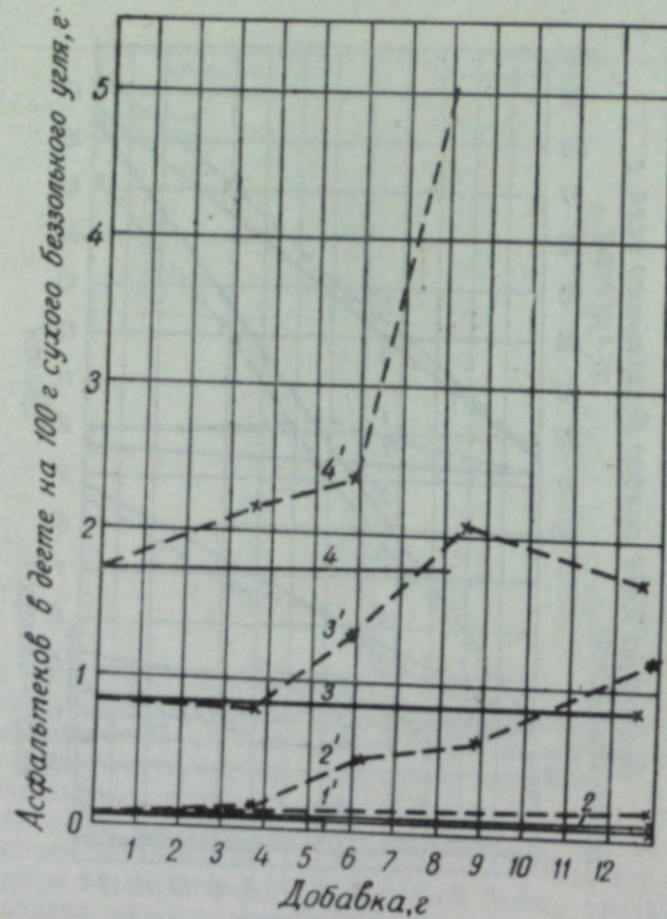


Рис. 4. Изменение содержания асфальтенов в низкотемпературном дегте в зависимости от количества добавок к углям К₂ и Г₆ антраценового масла и каменноугольного пека. Асфальтены: 1 — ожидаемые и 1' — фактически полученные от добавок антраценового масла к углю К₂; 2 — ожидаемые и 2' — фактически полученные от добавок пека. Асфальтены: 3 — ожидаемые и 3' — фактически полученные от добавок антраценового масла к углю Г₆; 4 — ожидаемые и 4' — фактически полученные от добавок пека (ожидаемые обозначены сплошной линией, полученные — прерывистой).

Из табл. 4 видно, что при добавке масла простым разбрызгиванием в отдельных порциях угля обнаруживается значительная разница в его количестве. После выдерживания в течение 48 час. количество масла, установленное во всех вновь отобранных порциях угля, оказывается выше, а разница в содержании масла в этих порциях значительно уменьшается. Это указывает на более полное распределение масла по поверхности дробленого угля. При «ступенчатом» обмасливании, уже после пятиминутного перемешивания всей пробы угля с обмасленной

его частью, достигается более равномерное распределение масла (табл. 4). При выдерживании сегрегированные капли масла растекаются и еще более полно смачивают поверхность угля. Кроме того, при «ступенчатом» обмасливании угля в его отдельных порциях до и после выдерживания получается менее резкая разница между содержанием масла. Этот прием обмасливания углей был нами применен в крупнолабораторных и ящичных опытах коксования с органическими добавками, как наиболее удобный и эффективный.

Таблица 4

Условия добавки 5% антраценового масла	Разбрызгиванием		«Ступенчатый» способ	
	без выдержки	с выдержкой	без выдержки	с выдержкой
Пробы	Найдено масла в отдельных порциях угля, в % от добавки			
I	78,8	91,6	94,2	97,4
II	80,8	89,0	95,8	98,6
III	85,8	90,9	96,0	96,0
Разница в содержании масла в отдельных порциях	7,0	2,6	1,8	2,6

Крупнолабораторным коксованием до 1000° в печи ИГИ [15] углей Ленинского р-на, шахты им. Кирова (Г₆), Анжерского р-на, шахты «Физкультурник» (К₂) и их смесей (1:1) с добавками каменноугольной смолы и пека нами было показано, что при оптимальных их количествах и температурном режиме коксования может быть получен кокс со значительно улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с коксами из углей без добавок.

Прочность кокса оценивалась методом К. И. Сысова [16, 15] по коэффициенту газопроницаемости насыпной массы кокса (Г).

Кривые на рис. 5 показывают, что добавки каменноугольной смолы (А) и пека (Б) к анжерским углям (К₂) и их смесям с углем газовым (Г₆) благоприятно действуют на физико-механические свойства кокса и коэффициент газопроницаемости значительно увеличивается уже при 3—5% добавки.

Следует отметить, что как и при полукоксовании углей с добавками антраценового масла и пека, в случае высокотемпературного коксования, мы наблюдаем увеличение выходов кокса из углей с добавками каменноугольной смолы и пека против ожидаемых по расчету.

На рис. 6 показано, как изменяются выходы кокса из различных углей и смесей с добавками смолы и пека. Следует отметить, что образование «припека» из различных углей с одними и теми же добавками зависит от степени метаморфизма углей, их вещественного состава, скорости коксования и т. п. При этом главным фактором является увеличение в пластической массе жидкой фазы и накопление в ней высокомолекулярных соединений, способных к разложению с образованием тяжелого остатка. Следовательно, добавки к углям каменноугольной смолы, масел и пека вызывают изменение процессов их пиролиза и их роль в спекании углей состоит в создании условий накопления в пластической массе веществ типа асфальтенов. Угли жирные, пластическая масса которых разлагается с выделением в дистиллят большого количества асфальтенов [17], создают подобные условия при коксовании

сложных угольных смесей, содержащих отощенные угли, и способствуют получению механически прочного кокса.

Влияние добавок масел к шихте, содержащей большее количество углей с высоким выходом летучих, на прочность получаемого кокса устанавливалось ящичным коксованием в промышленных печах. Добавка масел в горячем виде вводилась к отощенному компоненту

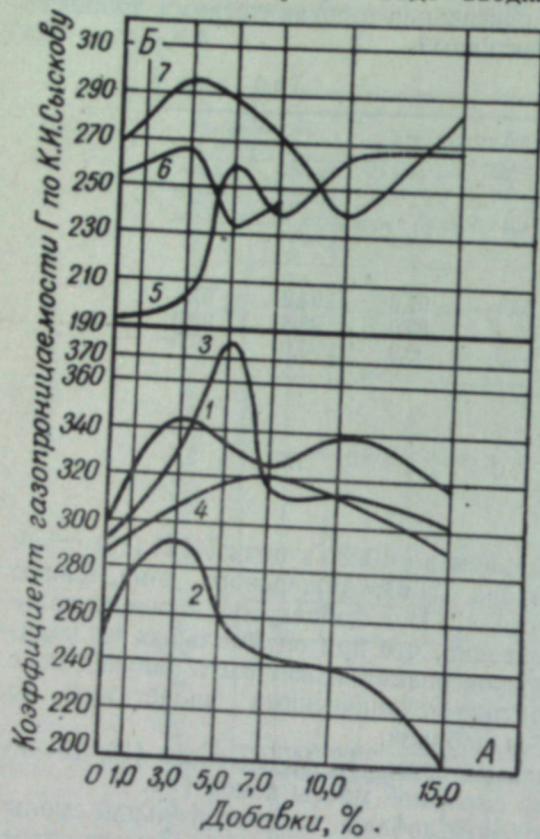


Рис. 5. Изменение прочности кускового кокса (Г) в зависимости от количества добавки каменноугольной смолы (А) и пек (Б) к углям. 1,5 — анжерскому, шахты «Физкультурник» (К₂), 2,6 — ленинскому, шахты им. С. М. Кирова (Г6), 3,7 — их смеси (1 : 1), 4 — их смеси (70 : 30).

показателям (табл. 5). Остаток в барабане увеличился в среднем на 7 кг.

При коксовании угольной шихты в составе углей: Г6 (Ленинский р-н, шахта им. Кирова), К₂ (Анжерский р-н, шахта «Физкультурник»), КЖ6 (Прокопьевский р-н), взятых в соотношении 40 : 50 : 10 с измельчением до 92% классов 3—0 мм и с добавкой вышеупомянутой смеси масел в количестве 1,5%, также повышалась прочность кускового кокса (на 4 кг по остатку в барабане). Число *n* было повышенным.

В случае коксования с добавкой 1,5% смеси масел бинарной шихты Г6 и К₂ (1 : 1), с измельчением ее до 92% содержания класса 3—0 мм улучшения кускового кокса не наблюдалось, хотя прочность пористого тела кокса несколько увеличилась (см. табл. 5, число *n*).

Заметное улучшение прочности кускового кокса и пористого тела кокса наблюдалось при коксовании той же шихты с добавкой 1,5% смеси масел при условии более тонкого помола шихты (2—0 мм). Оста-

(К₂ — Анжерский р-н, шахта «Физкультурник»), который выдерживался с добавкой в течение суток перед смешиванием с другими компонентами и их коксованием. Полученный кокс испытывался в малом барабане, после реализации трещин, на копке в классе 13—9 мм [11] с определением отношения классов > 2,5 и < 0,5 мм.

Ящичному коксованию была подвергнута шихта в составе углей: Г6 (Ленинский район, шахта им. Кирова), К₂ (Анжерский р-н, шахта «Физкультурник»), ГЖ26 (Байдаевский р-н, шахта Абашевская-«II»), КЖ6 (Прокопьевский р-н), взятых в соотношении 35 : 35 : 9 : 21. Шихта содержала 92% класса 3—0 мм. Добавка в количестве ~ 2% антраценового масла с пековым дистиллятом (1 : 3), внесенная к отощенному компоненту (К₂) за сутки перед смешением и коксованием с другими углями, вызвала заметное улучшение прочности кускового кокса по всем

ток в барабане, при некотором снижении крупности классов кокса, вырос на 3 кг, число *n* — с 3,4 до 3,9. По-видимому, в условиях коксовых печей (температура вертикалов 1400—1420° с коксовой стороны и с машинной стороны 1345—1365°; время коксования от 13 до 14 час. 45 мин.) коксование бинарных шихт из углей различной стадии мета-

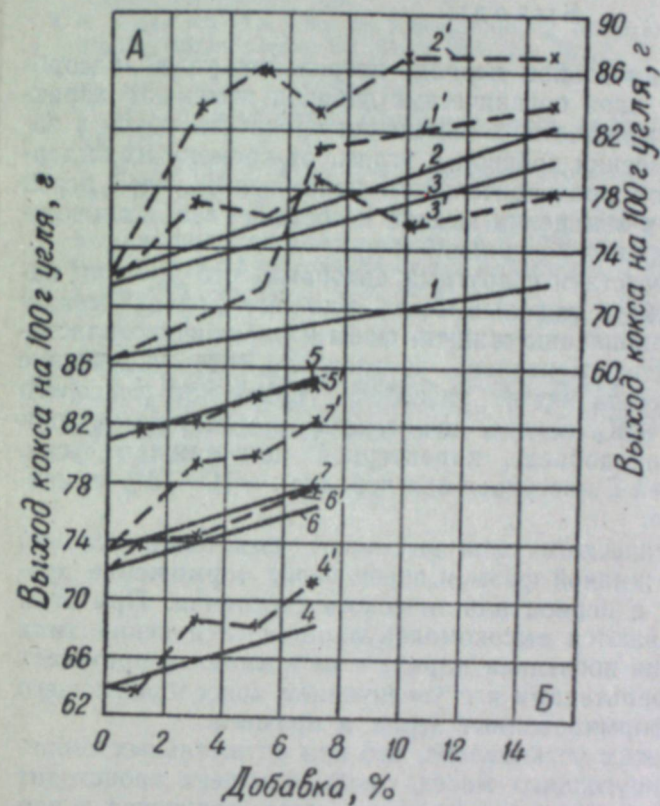


Рис. 6. Изменение выхода кокса из печи ИГИ в зависимости от добавок к углям каменноугольной смолы (А) и пек (Б).

А — 1, 2, 3 — выход кокса расчетный и 1', 2', 3' — фактически полученный из углей Г6 и К₂ и их смеси (1 : 1), взятых в измельчении 3—0 мм.
Б — 4, 5, 6 — выход кокса расчетный и 4', 5', 6' — фактически полученный из углей Г6, К₂ и смеси их (1 : 1) в измельчении 3—0 мм, 7, 7' — расчетный и фактически полученный из смеси углей Г6 и К₂ (1 : 1) в измельчении 2—0 мм.

Таблица 5

Состав шихты, %	Добавка смеси масел к шихте, %	Выход классов после 150 оборотов барабана, %		Б, кг (остаток в барабане)	n = $\frac{\text{Выход класса } > 2,5 \text{ мм}}{\text{Выход класса } < 0,5 \text{ мм}}$
		> 40 мм	< 10 мм		
Г6—35	6/д	46,0	6,2	301	—
К ₂ —35		60,3	5,8		
КЖ6—21		60,3	5,8		
1Ж26—9	2,1	60,3	5,8	307	—
Заводск. измельчение					
Г6—50	6/д	59,2	9,6	301	3,2
К ₂ —40		61,6	4,8		
КЖ6—10		61,6	4,8		
Заводск. измельчение	1,5	61,6	4,8	305	3,4
Г6—50	6/д	60,8	6,8	308	2,8
К ₂ —50		60,0	8,0		
Заводск. измельчение		1,5	60,0		
То же	6/д	71,2	5,6	328	3,5
Измельчение 2—0 мм	1,5	63,2	6,4	331	3,9

морфизма с добавкой масел менее эффективно, чем шихт, содержащих наряду с этим угли средней степени углефикации. В случае бинарных шихт с большим содержанием газовых углей более значительную роль играет тонкое измельчение шихты.

Выводы

1. Выявлено, что в начальном периоде нагревания углей адсорбционные и смачивающие слои органических добавок изменяют характер их деструкции. Это выражается в изменении прочности кокса в зависимости от порядка внесения добавок к углям, от времени их выдерживания с добавками, от предварительного увлажнения углей перед обмасливанием, а также в изменении выхода и состава газа, количества в нем кислородсодержащих соединений и др.

2. Показано, в соответствии с другими авторами, что добавки каменноугольной смолы, пека и тяжелых масел, усиливая контакт между зернами, способствуют накоплению жидкой фазы и увеличению пластического слоя углей. Экспериментально установлено, что увеличение пластического слоя не всегда влечет за собою упрочнение коксового остатка из углей К₂, К, КЖ, которое происходит с максимумом при определенной оптимальной добавке, характерной для каждого угля. Упрочнение кокса из углей Г наступает при добавках в 10—15% каменноугольной смолы и пека.

3. Увеличение пластического слоя вызывает: смягчение условий пиролиза образующейся жидкой фазы и зерен угля; торможение процессов обуглероживания в период пластического состояния. При этом в жидкой фазе накапливаются высокомолекулярные соединения типа асфальтенов. Дистилляция последних наряду с их крекингом протекает с обогащением дегтя асфальтенами и с увеличением коксообразующего остатка, спекающего деформированные зерна и примеси.

4. В соответствии с этим установлено, что при оптимальных добавках термостойких каменноугольных масел, смолы или пека происходит увеличение выходов: асфальтенов в первичном дегте, полукокса и при высокотемпературном коксовании — кокса, не аддитивное выходам их из углей и добавок.

5. Установлено, что качество металлургического кокса из шихты с высоким содержанием газовых углей может быть улучшено добавками тяжелых масел, взятых в количестве 1,5—2,0% по весу шихты.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
9/VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Агроскин, С. М. Григорьев, В. С. Загребельная, Е. Н. Лоскутова, И. Г. Петренко, Р. Н. Питин. Увеличение насыпного веса угля микродобавками углеводородных жидкостей. Сб. ЭНИН АН СССР, 1947, стр. 356—378, 65—99, 246—249.
2. E. Burstlein, La préparation sélective et petrographique de charbons on vul de leur cokéfaction (suivre). Chaleur et industrie, № 353, 351—371, 1954; № 354, 14—23, 1955.
3. Л. М. Сапожников, И. Н. Николаев, Влияние органических и минеральных добавок на свойства каменных углей в пластическом состоянии. Тр. ИГИ АН СССР, т. III, 1954.
4. Б. С. Филиппов, Г. П. Горовой, Взаимодействие смол с углями Кузнецкого бассейна. Кокс и химия, № 8, 1957, стр. 46.

5. W. Ohme, Die Einwirkung von Heizölzusatz bei der Verkokung. Brenn. Chem., Bd. 34, № 21—22, s. 338, 1953.
6. D. Hadzi, Structure of Possible Intermediates in Carbon Formation During Pyrolysis of Organic Compounds. Fuel, 32, № 1, 112—113, 1953.
7. D. Hadzi, R. Kavacic, M. Sames, Über des Verkokung nicht backenden Kohlen. Bd. 35, 3/4, 1954.
8. N. Berkowitz, Über die Koksgewinning aus Braunkohlen briquets-eine einleitende Studie. Brenn. Chem., Bd. 34, s. 298—294, № 19—20, 1953.
9. А. И. Хрисанфова, Об изменении свойств каменных углей при нагревании. Тр. ИГИ, т. II, 1950, стр. 78.
10. С. Н. Обрядчиков, Технология нефти, часть II. Гостоптехиздат, М.-Л., 1947, стр. 130.
11. Е. М. Тайц, В. И. Летова, Оценка прочности кокса по лабораторным образцам. Заводск. лабор., № 10, 1947.
12. М. И. Кузнецов, Л. Л. Нестеренко, Действие органических растворителей на каменные угли. Кокс и химия, № 9, 1939, стр. 6.
13. Б. А. Онусайтис, Сорбционная способность и коллоидная структура каменных углей. Изв. АН СССР, ОТН № 5—6, 1942.
14. G. A. Brady, A. W. Ganger, Ind. and Eng. Chem. Ind. Ed., № 12, p. 1599 (1940).
15. И. Н. Николаев, Лабораторный метод коксуемости углей. Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 1952.
16. К. И. Сымков, Теория подобия кокса в доменном процессе. Изд. АН СССР, 1949.
17. В. А. Вехов, Е. Н. Лоскутова, Н. С. Осташевская, Жидкие продукты пиролиза в первой стадии процесса коксования. Тр. Хим.-металлург. ин-та ЗСФАН СССР, вып. 6, 1951.

О. В. БУДРИНА, Г. Н. ПОДБЕЛЬСКИЙ

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЛЕННОСТИ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Определение окисленности твердых горючих ископаемых, в первую очередь каменных углей, представляет значительный теоретический и практический интерес. Для теоретической химии реакции окисления являются одним из методов познания химической структуры угля. Практическое значение рассматриваемого вопроса определяется тем, что каменные угли в процессе их естественного окисления весьма значительно изменяют свои первоначальные теплотехнические и технологические свойства, в результате чего высококачественный уголь может иногда перейти в совершенно непригодное для использования состояние.

Определение степени окисленности каменных углей необходимо для установления зон их окисления в коренном залегании, а также для контроля изменяемости уже добытого угля, находящегося в штабелях на хранении. Это особенно важно для коксующихся углей, так как даже при незначительном окислении пригодность их для коксования сильно снижается.

Широкое развитие в текущем семилетии эффективного открытого способа добычи и связанная с этим добыча значительных количеств угля с верхних уступов и выходов пластов, подвергшихся окислению, выявили необходимость определения окисленности также и для энергетических углей. Например, геологические запасы угля, пригодные для открытой добычи, в ряде бассейнов восточных районов страны исчисляются весьма внушительными цифрами: Кузнецкий бассейн — 4293,8 млн. т (из них пригодных для коксования — 1018,5); Канско-Ачинский бассейн — 37770,3; Минусинский бассейн — 649,9; Иркутский бассейн — 2961,2 млн. т [1].

Степень окисленности твердых горючих ископаемых необходимо также знать при установлении марки и технологической группы топлива по отобраным разведочным и единичным пробам, при отличии бурых углей от каменных и т. д. Отсюда становится ясным, какое значение имеет разработка рационального метода определения окисленности угля. Для этой цели различными исследователями в разное время было предложено большое количество методов.

Для удобства обозрения представляется целесообразным сделать ниже следующую разбивку методов.

К методам первой группы, основанным на прямом и косвенном определении количества поглощенного углем газообразного кислорода в изотермических и термических условиях, могут быть отнесены метод Эрдмана, метод Денштедта-Бюнца, метод адиабатического калориметра, метод Крейлена и другие. Эти методы зачастую использовались при оценке склонности угля к самовозгоранию. Следует отметить, что для определения степени окисленности угля в практических целях они пред-

ставляют ограниченный интерес, так как требуют сложной аппаратуры и нередко ошибочны в своей основе. Так, метод Эрдмана, получивший наибольшее распространение в практике научно-исследовательских лабораторий, вызывает серьезные возражения [2].

Один из наиболее простых методов определения температуры возгорания углей разработан сотрудниками ИГД АН СССР В. С. Веселовским, Г. Л. Орлеанской и др. [3]. В основу метода положено утверждение о том, что температура возгорания угля является очень чувствительным показателем его окисленности. Она заметно понижается уже в самой начальной стадии окисления угля, когда элементарный анализ еще не обнаруживает изменений состава органической массы угля, вызываемых окислением.

В основе второй группы методов лежит воздействие на угольное вещество различных химических реагентов, значительное место в ней занимают методы окисления угля перманганатом калия [4, 5]. Этими методами пытались воспользоваться для выяснения некоторых вопросов, связанных со строением угля, для характеристики его химического возраста, реакционной способности по отношению к окислителям и даже для оценки коксующих свойств углей. Ни один из них не может быть рекомендован для определения окисленности угля, так как на получаемые результаты в значительной мере влияют степень измельчения угля, его петрографический состав и другие факторы. По этим же причинам непригодны для определения окисленности методы окисления угля двуххромовокислым калием и азотной кислотой [6].

В третью группу входят методы, фиксирующие изменения, происшедшие в окисленных углях по данным технического, элементарного анализов, изменения сорбционной способности, суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксиллов. Многочисленные исследования окисленных углей приводят к выводу, что методы технического и элементарного анализов фиксируют происшедшие окислительные процессы достаточно ясно только на сравнительно высоких ступенях окисления. Этот вывод справедлив лишь с одним исключением, касающимся изменения содержания гигроскопической влаги. Последний показатель, по свидетельству некоторых авторов [7], проявляется уже в начальных стадиях окисления углей.

Было замечено, что сорбционная способность углей к различным веществам в растворе и парах весьма неодинакова, на этом пытались основать ряд таких характеристик каменных углей, как их зрелость, самовозгораемость, окисленность и т. д. Однако определение адсорбционной способности по хлорному железу [8], метиленовой голубой [9], щавелевокислороду аммония [10] и едкому бариту [11] не дает удовлетворительных результатов для оценки окисленности углей.

Одним из авторов настоящей статьи для характеристики окисленности кузнецких углей был применен метод сорбции углем паров пиридина [12]. Этот метод дает более отчетливые результаты, чем сорбция из растворов, однако он более длителен и довольно сложен в аппаратуре.

Свойство угля накапливать регенерированные гуминовые кислоты по мере окисления было использовано рядом исследователей как характерный признак степени окисленности тех или иных углей. Для определения содержания гуминовых кислот было предложено несколько способов: весовой, объемный, колориметрический, из которых, как указывает Г. Л. Стадников [13], ни один не может быть признан безупречным.

Определение функциональных групп, как признаков окисленности углей, было связано с желанием исследователей установить, в каких формах содержится присоединенный кислород в угле после его окисле-

ния. В. С. Крым и С. И. Семенихин [6], специально занимавшиеся этим вопросом, предложили ряд методик по определению перекисного кислорода, гидроксильных и карбонильных групп. Этому же вопросу посвящены работы Г. В. Харитонова и В. П. Пуриковой [14].

Многочисленными исследованиями и практикой коксования установлено, что коксуемость, спекаемость и характер пластической массы угля отзываются на окисление очень резко и характерно. Спекающая способность большинства каменных углей теряется в значительной мере уже на самых ранних стадиях окисления, когда остальные показатели (элементарный состав, теплота сгорания и др.) еще не претерпевают заметных изменений. Следовательно, методы определения спекаемости и коксуемости (входящие в четвертую группу методов определения окисленности угля) могут использоваться для оценки степени окисленности, но только спекающихся углей.

Произвести сравнительную оценку результатов исследований каменных углей, описанных в литературе, не представляется возможным, так как все они проводились на различных углях и ставили перед собой различные цели. Кроме того, многие исследователи работали с искусственно окисленными углями, что не дает оснований безоговорочно переносить полученные данные на естественно выветренные угли. Поэтому разработка метода определения окисленности каменных углей, пригодного в дальнейшем для целей их группировки, представляет актуальную задачу.

По заданию Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР группе институтов (ИГИ АН СССР, ВТИ им. Дзержинского, НИИУглеобогащение, ДонУГИ и КузНИУИ) было поручено разработать проект всесоюзного стандарта на методы определения окисленности каменных углей. Разработка проекта была сопряжена со значительными трудностями, поскольку до настоящего времени в мировой практике нет не только стандарта на метод определения окисленности, но нет даже общепринятого метода для этой цели.

Институтами, участвующими в разработке проекта стандарта, была принята единая методика проведения работ и установлены методы, подлежащие проверке на пробах каменных углей различной степени метаморфизма и окисленности. К сравнительной проверке были приняты следующие наиболее перспективные методы.

1. Определение температуры возгорания по методу ИГД АН СССР.
2. Определение суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов по методике Харитонова.
3. Определение влаги гигроскопической по методике ВТИ (ГОСТ 8719-58).
4. Определение теплоты сгорания летучих веществ по методике ВТИ.
5. Определение содержания гуминовых кислот.

Одновременно во всех пробах производились технический и элементарный анализы и, где это необходимо, пластометрические определения.

Все исследования проводились нами на естественно окисленных углях Кузнецкого бассейна.

1. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПРОВЕРКА МЕТОДОВ

Результаты сравнительного определения окисленности предложенными к проверке методами позволили сделать в первом приближении оценку этих методов.

1. Определение степени окисленности каменных углей по изменению температуры их возгорания. методом ИГД АН СССР

Метод основан на свойстве ископаемых углей понижать температуру возгорания по мере их окисления при умеренной температуре. Сущность его состоит в определении разности температуры возгорания смеси исследуемого угля с азотистокислым натрием и бензидином. Как полагают, бензидин восстанавливает температуру возгорания угля до ее первоначального значения в неокисленном угле. Разница температур возгорания в градусах Цельсия (Δt_b) служит показателем степени окисленности. С увеличением последней разность температур возгорания имеет явно выраженную тенденцию к повышению.

Однако необходимость работы с очень небольшими навесками угля (0,1 г), зависимость результатов определения от следов влаги в применяемых реактивах, тщательности их смешивания с углем и условий проведения опыта не дает уверенности в получаемых результатах. Для углей, вспучивающихся при нагревании, а также сильно окисленных, вообще не удается определить температуру их возгорания, в ряде случаев отмечалась недостаточная воспроизводимость результатов. По температуре возгорания углей можно определить лишь начальную стадию окисления. При более сильном окислении характеризовать окисленность углей невозможно. По этим причинам к дальнейшей проверке и уточнению метод не был принят.

2. Определение суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов в угле методом Харитонова

Сущность метода состоит в обработке навески аналитической пробы угля 0,1 г раствором едкого кали в течение 6 час. при непрерывном взбалтывании и титровании непрореагировавшего избытка щелочи соляной или серной кислотой в присутствии фенолфталеина. Суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов выражается в мг-экв. КОН на 100 г безводного и беззольного угля (K^r). Этот показатель закономерно повышается с увеличением степени окисленности угля. Метод фиксирует изменения, происшедшие в угле в результате окисления как в начальной, так и в более глубоких степенях окисления. Результаты определения хорошо воспроизводимы. Метод был оставлен для дальнейшей проверки.

3. Гигроскопическая влага углей по методу ВТИ (ГОСТ 8719-58)

Сущность метода заключается в высушивании при температуре 102—105° в сушильном шкафу навески воздушно-сухой аналитической пробы угля, содержание влаги в которой доведено до равновесного состояния с окружающей средой при относительной влажности воздуха $60 \pm 2\%$ и температуре $20 \pm 5^\circ \text{C}$.

С окислением углей всех марок гигроскопическая влага увеличивается. Степень окисленности очень хорошо дифференцируется по содержанию W^m , и результаты определений хорошо увязываются с результатами по другим методам. Простой по исполнению, но очень продолжительный метод был оставлен для дальнейшей проверки наряду с другими методами.

4. Определение теплоты сгорания летучих веществ угля по методу ВТИ

Сущность метода состоит в определении теплоты сгорания летучих веществ как разности между теплотой сгорания угля и теплотой сгорания нелетучего остатка, определяемой по формуле:

$$Q_{л} = \frac{Q_{у}^c \cdot 100 - Q_{н.о.}^c (100 - V^c)}{V^c} \text{ ккал/кг,}$$

где $Q_{у}^c$ — теплота сгорания испытуемого угля на сухую массу в ккал/кг;
 $Q_{н.о.}^c$ — теплота сгорания нелетучего остатка испытуемого угля на сухую массу в ккал/кг;
 V^c — выход летучих веществ испытуемого угля на сухую массу в %.

Проверка этого метода показала, что теплота сгорания летучих с возрастанием степени окисленности закономерно уменьшается, причем более резко, чем изменяется теплота сгорания угля. Метод очень чувствителен и хорошо отмечает различную степень окисленности углей всех марок, прост по выполнению и не требует специальной аппаратуры: достаточно имеющегося в лаборатории калориметра и тиглей для определения выхода летучих веществ. Однако точность определения теплоты сгорания летучих веществ этим методом в значительной мере зависит от точности определения их выхода. Метод был выделен для дальнейшей проверки.

5. Определение выхода гуминовых кислот в окисленных углях методом ИГИ АН СССР

Сущность весового метода состоит в извлечении гуминовых кислот щелочным раствором из предварительно этнбитуминированного угля. Гуминовые кислоты в дальнейшем осаждают раствором серной кислоты, промывают и сушат до постоянного веса, после чего определяют процент их выхода в пересчете на беззольный и абсолютно сухой уголь.

Еще Г. Л. Стадников и Н. Г. Титов [15] отмечали, что образование гуминовых кислот при выветривании углей происходит далеко не в первую очередь, отчетливо появляются они лишь на сравнительно высоких ступенях окисления. Показатель содержания гуминовых кислот в углях начальных ступеней окисления не может являться достаточно надежным критерием окисленности. Кроме того, в сильно выветренных сажистых углях содержание гуминовых кислот в результате их разрушения или вымывания может быть ниже, чем в менее окисленных участках того же пласта. С таким явлением мы встретились на практике при анализе серии окисленных проб (табл. 1).

Таблица 1
Изменение показателей окисленности в пробах пласта Мощный Киселевского угольного разреза по падению пласта

Паспорт пробы	Влага $W_{гн}$, %	Зола A^c , %	Теплота сгорания $Q_{б.}^c$, ккал/кг	Гидроксильные группы K^g , мг-экв	Гуминовые кислоты, %
Киселевский угольный разрез, пл. Мощный, сажистый слой	11,10	5,65	5660	419	2,14
То же, 1 м ниже сажистого слоя	8,75	2,67	7160	316	3,07
То же, 5 м ниже сажистого слоя	6,94	5,14	7429	277	1,16
То же, 8 м ниже сажистого слоя	5,72	5,36	7754	168	0,29

Как видно из таблицы, в ряде проб окисленного угля пласта Мощный по падению, при зольности A^c в пределах 2,67—5,65%, для всех показателей наблюдается явно выраженная закономерность. И лишь показатель содержания гуминовых кислот в зоне сажистого угля, где окисление максимальное, оказался меньше, нежели для пробы, набранной на один метр ниже ее (2,14 и 3,07% соответственно). Кроме того, трудности методического порядка при определении содержания гуминовых кислот также не дают оснований для рекомендации этого метода в проект стандарта.

Таким образом, в результате предварительной проверки методов определения окисленности, для дальнейшей проверки и уточнения были приняты методы: определения гигроскопической влаги; определения содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов; определения теплоты сгорания угля и летучих веществ.

II. РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для окончательной проверки и уточнения методов определения окисленности бригадой сотрудников ИГИ АН СССР, НИИУглеобогащение и КузНИУИ было отобрано несколько серий проб кузнецких углей различной степени метаморфизма (марки Т, СС, К, ПЖ, Г) и окисленности. Во всех сериях проб были сделаны технический и элементарный анализы, определены гигроскопическая влага, суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов, теплота сгорания угля и летучих веществ. Для спекающихся углей определены пластометрические параметры.

Результаты анализа некоторых серий проб представлены в табл. 2 и на рис. 1 и 2.

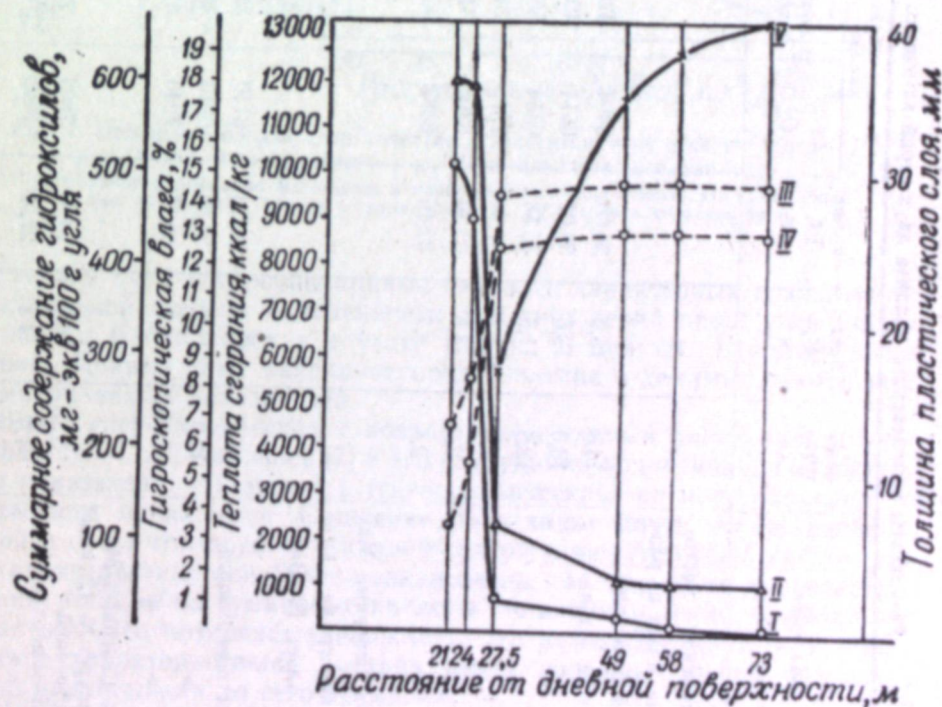


Рис. 1. Изменение показателей качества в зависимости от степени окисленности угля по пласту 22 а ш. Бабанаконская.

I. Суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов; II. Гигроскопическая влага; III. Теплота сгорания летучих; IV. Теплота сгорания угля; V. Толщина пластического слоя.

Таблица 2
Результаты комплексного анализа двух серий каменных углей Кузнецкого бассейна на сравнительную окисленность

Паспорт пробы	Влага W _{гн} , %	Зола A _c , %	Летучие V _г , %	Теплота сгорания, ккал/кг		Элементарный состав, %				Гидро- кислые группы K _г , мг-экв	Пластметрические показатели, мм	
				угля Q _г	летучих Q _л	C _г	H _г	N _г	O _г		x	y
Тарбоганское место- рождение, пласт из раз- вечной штольни, 13 м от ее устья	14,8	15,9	38,60	6494	4765	71,67	4,09	2,85	21,39	394	-	-
	13,3	12,6	36,07	6611	4987	74,69	3,96	2,73	18,62	360	-	-
	12,5	11,5	35,58	6854	5577	75,76	4,38	2,83	17,03	326	-	-
	7,6	8,1	31,96	7579	7093	79,64	5,26	2,79	12,31	249	-	-
	2,9	4,5	32,40	8400	9446	84,44	5,21	3,04	7,31	23,5	35	15
	2,8	8,7	32,16	8387	9512	94,14	5,65	3,10	7,11	27,6	35	15
Шахта Северный Ма- ганак, карьер на юге шахты, пласт IV Внут- ренний,	13,2	33,3	39,74	6110	3909	67,81	3,37	2,11	26,71	449	-	-
	12,0	11,6	32,65	6913	4998	77,89	4,24	2,35	15,52	372	-	-
	8,56	6,6	30,17	7240	5783	78,56	4,46	2,38	14,60	336	-	-
Шахта Северный Ма- ганак, шурф № 12, пласт IV Внутренний,	5,10	6,1	29,87	7804	7215	87,62	-	-	-	92,3	-	-
	1,5	4,4	27,79	8629	10344	-	5,25	2,39	4,74	12,9	-	-

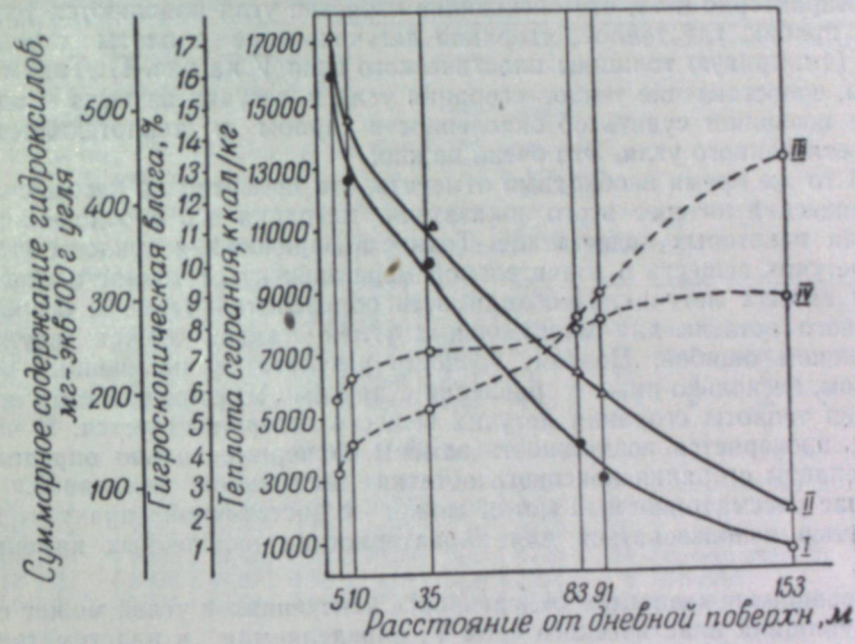


Рис. 2. Изменение показателей качества в зависимости от степени окисленности угля по пласту I ш. Шушталепские штольни.

I. Суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов; II. Гигроскопическая влага; III. Теплота сгорания летучих; IV. Теплота сгорания угля.

На рис. 1 и 2 построены кривые наиболее характерных показателей сравнительной степени окисленности для двух серий проб: угля марки ПЖ шахты Бабанаконская и угля марки Т шахты Шушталепские штольни. Кривые дают наглядное представление о динамике изменения рассматриваемых показателей.

Влага гигроскопическая с возрастанием степени окисленности увеличивается. Н. М. Караваев [7] и его сотрудники подчеркивали важность этого показателя: «Влажность (гигроскопическая) по мере удаления от поверхности понижается. Снижение происходит почти по правильной кривой и очень согласуется с кривой содержания гуминовых кислот. Но как характеристика она более показательна, так как даже после исчезновения реакции на гуминовые кислоты влажность еще продолжает изменяться. Это позволяет утверждать, что влажность каменных углей является характеристикой, которая имеет гораздо большее значение, чем ей приписывали до сего времени».

Данные по определению суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов также характерны и хорошо воспроизводимы. Кривые изменения гигроскопической влажности и содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов хорошо согласуются между собой.

Особый интерес представляет показатель теплоты сгорания летучих веществ (Q_d), так как кроме окисленности он характеризует изменение такого важнейшего технологического свойства угля, каким является его теплотехническая ценность.

В процессе окисления угля теплота сгорания летучих веществ изменяется более резко, чем теплота сгорания самого угля, что легко устанавливается сопоставлением кривых для Q_d и Q_b^r на рис. 1 и рис. 2. Было найдено, что если для одной и той же пробы теплота сгорания летучих ниже теплоты сгорания угля, то такой уголь явно окислен. Характерно и то, что спекающие свойства угля появляются только в тех пробах, где теплота сгорания летучих выше теплоты сгорания угля (см. кривую толщины пластического слоя V на рис. 1). Таким образом, сопоставление теплот сгорания угля и летучих веществ в одной пробе позволяет судить об окисленности пробы и теплотехнической ценности данного угля. Это очень важно.

В то же время необходимо отметить, что несмотря на несомненный практический интерес этого показателя, методика его определения не лишена некоторых недостатков. Точность определения теплоты сгорания летучих веществ в значительной мере зависит от точности определения выхода летучих. Необходимость определения теплоты сгорания коксового остатка для многозольных углей также может служить источником ошибок. Поэтому точность результатов, полученных этим методом, несколько ниже в сравнении с другими методами. Метод определения теплоты сгорания летучих веществ совершенствуется. В частности, проверяется возможность замены экспериментально определяемой теплоты сгорания коксового остатка постоянной величиной. Но и сейчас рассматриваемый метод может с достаточной практической точностью использоваться для характеристики окисленных каменных углей.

Хорошим показателем окисленности коксующихся углей может служить толщина пластического слоя V , определяемая в пластометрическом аппарате по методу ИГИ АН СССР (ГОСТ 1186-48).

Показатель весьма чувствителен к окислению угля, причем изменение толщины пластического слоя в этом случае связано с изменением его важных технологических свойств — способности спекаться и коксоваться.

Несколько особняком стоит новый метод определения окисленности углей под микроскопом, разработанный лабораторией петрологии ИГИ АН СССР и минерало-петрографической лабораторией института НИИУглеобогащение. В нем важно нахождение и установление выветренной массы угля, определяемой по внешним признакам (наличию трещин выветривания, дезинтеграции зерен, пустот выщелачивания и др.), которые проявляются при окислении и выражаются в изменении внешних признаков, хорошо видимых под микроскопом.

Петрографический анализ производят по шлифам испытуемого угля в отраженном свете при увеличении не менее чем в 350 раз, а с применением масляной иммерсии — при общем увеличении не более чем в 650 раз. Содержание окисленного угля в пробе подсчитывалось точечным методом с применением или пятиклавишного пушнителя Глаголева, или одиннадцатиклавишного медицинского счетчика. Подсчет ведется на два компонента — уголь окисленный и уголь неокисленный. Содержание зерен угля с признаками окисленности в испытуемой пробе выражается в процентах и принимается за степень его окисленности (OK_n). Допустимые расхождения при двух параллельных подсчетах не должны превышать 5%.

В связи с развитием петрографических исследований углей в геологоразведочных трестах внедрение данного метода представляется желательным. Опыт показывает, что он отличается относительно небольшой трудоемкостью. Время на определение окисленности угля под микроскопом в одной пробе занимает около 2 час. 30 мин., из них 1 час приходится на изготовление аншлифа и 1 час 30 мин. затрачивается на определение под микроскопом.

Таблица 3

Сравнительные результаты анализа на окисленность двух серий каменных углей Кузнецкого бассейна химическими методами и методом петрографическим

Шифр пробы	Расстояние от дневной поверхности, м	Теплота сгорания угля Q_b^r , ккал/кг	Содержание углерода и водорода, %		Показатели окисленности			Петрографические показатели окисленности	
			C^r	H^r	влаги $W_{гт}$, %	гидроксильные группы, %	теплота сгорания летучих Q_d , ккал/кг	OK_n , %	группа
<i>Грамотейский разрез, пласт Байкаимский</i>									
У-21	4,5	6043	63,25	4,75	18,10	7,81	4027	100	очень сильно окислен
У-22	5	6086	67,41	4,12	15,70	8,36	3956	100	» » »
У-23	9	7046	73,81	4,77	10,56	7,96	5182	40	сильно окислен
У-24	15	8112	80,84	5,86	3,55	4,09	8179	3	слабо окислен
У-25	17	8175	80,39	5,78	3,38	3,31	8312	0	» »
У-26	85	8166	81,23	5,70	3,18	3,33	8395	0	» »
<i>Уклон № 29, пласт Горелый</i>									
У-14	9	4986	63,98	2,96	15,92	9,61	2055	100	очень сильно окислен
У-15	11	5352	64,74	3,20	16,30	8,58	2602	100	» » »
У-16	14	5818	68,90	3,19	16,47	8,10	3152	100	» » »
У-17	18	6992	76,41	3,94	10,09	6,47	4736	64	сильно окислен
У-18	22	8009	82,80	4,64	4,24	3,66	7851	4	окислен
У-19	35	8024	82,88	4,92	2,73	3,20	7909	0	слабо окислен

Однако оценка результатов, полученных петрографическим методом, требует дальнейшего уточнения. В табл. 3 приводится характеристика некоторых проб, анализ которых выполнен институтом НИИУглеобогащение. Из таблицы видно, что выражение окисленности по петрографическому методу в процентах может привести к неправильной оценке топлива и возможностей его дальнейшего использования.

Так, ряд проб по петрографическому методу имеет окисленность 100% и близкую к ней. В то же время по другим показателям качества, например по теплоте сгорания угля (Q_b^r), эти пробы характеризуются пределами 4986—6086 ккал/кг. Известно, что на практике такие угли используются в пылеугольных топках. По-видимому, внешние признаки выветривания, определяемые под микроскопом визуальными по числу окисленных точек, не вполне увязываются с действительной степенью окисленности органической массы угля.

В результате исследований, проведенных группой научно-исследовательских институтов, был разработан и Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов утвержден новый ГОСТ 8930-58 «Угли каменные. Методы определения окисленности».

Выводы

1. Содержание гуминовых кислот не может служить надежным показателем окисленности угля, так как они появляются лишь на сравнительно глубоких степенях окисления. Абсолютное содержание гумино-

вых кислот зависит не только от степени окисленности, но и от природы угля, его петрографического состава и других факторов. Учитывая сказанное, а также сложность определения этого показателя, данный метод не включили в проект стандарта.

2. Показатель степени окисленности по методу ИГД АН СССР.— Мб—с возрастанием степени окисленности угля имеет тенденцию к повышению. Результаты определения по этому методу воспроизводятся недостаточно хорошо, для сильно окисленных углей не удается определить температуру возгорания. Необходимость работы с малыми навесками угля (0,1 г) приводит к тому, что результаты определения в значительной мере зависят от качества и от следов влаги в применяемых реактивах. Все это не дает уверенности в получаемых результатах, если они не контролируются другими показателями качества, поэтому метод не включен в проект стандарта.

3. Теплота сгорания угля и летучих закономерно уменьшается по мере возрастания окисленности угля и характеризует изменение в результате окисления тех свойств угля, которыми обусловлена его технологическая ценность. Сопоставление теплоты сгорания угля и теплоты сгорания летучих по одной и той же пробе позволяет судить об окисленности угля.

4. Суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов с повышением степени окисленности закономерно увеличивается. Метод фиксирует изменения, происшедшие в угле в результате окисления как в начальной, так и в более глубоких степенях окисления. Результаты хорошо воспроизводимы.

5. Принятый ГОСТ 8930-58 «Угли каменные. Методы определения окисленности» в качестве основного метода определения окисленности устанавливает химический метод.

Окисленность угля химическим методом выявляется при определении теплоты сгорания летучих веществ; содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов; содержания гигроскопической влаги.

Существуют подробно разработанные и простые методы определения этих показателей, обеспечивающие получение хорошо воспроизводимых результатов.

6. Стандарт допускает также петрографический метод определения окисленности угля под микроскопом, который не требует много времени и отличается малой трудоемкостью. Однако здесь нужен специалист-углепетрограф, а также металлографический или минералогический микроскоп, счетчик и аппаратура для приготовления аншлифов. Оценка результатов, полученных петрографическим методом, требует дальнейшего усовершенствования, что особенно необходимо для углей большой степени окисленности.

Кузнецкий научно-исследовательский
угольный институт

Поступила в редакцию
3/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы открытой добычи угля в СССР, под общей редакцией чл.-корр. АН СССР проф. Н. В. Мельникова. Углетехиздат, М., 1958.
2. А. А. Скочинский, С. З. Макаров, Т. Д. Роде, Дифференциальный метод определения склонности углей к самовозгоранию и некоторые результаты применения его. Изв. АН СССР, ОТН, № 1—2, 1944.
3. В. С. Веселовский, Г. Л. Орлеанская, Распознавание начальной стадии окисления каменных углей. Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 1951.

4. W. A. Francis, Permanganate Oxidation of Coal and its Constitution, Fuel, vol. XVII, № 12, 1938.
5. О. И. Егорова, Применение метода перманганатных чисел для определения степени окисления угля. Изв. АН СССР, ОТН, № 7—8, 1942.
6. В. С. Крым, С. И. Семенихин, О формах, в которых присоединяется кислород к углям при их окислении. Химия твердого топлива, т. VIII, вып. 9, 1937.
7. Н. М. Караваев, И. В. Раппопорт, В. А. Холлер, О выветривании каменных углей. Химия твердого топлива, т. IV, вып. 3, 1933.
8. М. В. Вологодни, Е. А. Камендровская, К вопросу о методике определения окисленности углей. Химия твердого топлива, т. VII, вып. 1, 1936.
9. Л. М. Майер, Л. Е. Цукерман, К оценке коксующих свойств углей с помощью методов адсорбции и смачивания. Химия твердого топлива, т. VIII, вып. 7, 1937.
10. В. П. Пентегов, Р. Н. Няжковская, Адсорбционная характеристика ископаемых углей. Тр. Дальневосточного гос. ун-та, Владивосток, 1927.
11. К. И. Сысков, А. А. Ушакова, Адсорбционная способность углей, как характеристика степени их окисленности и как их классификационный признак. Химия твердого топлива, т. VIII, вып. 6, 1937.
12. Г. Н. Подбельский, Количественный метод определения сравнительной окисленности каменных углей. Заводск. лабор., т. VIII, № 12, 1952.
13. Г. Л. Стадников, Анализ и исследование углей. Изд. АН СССР, М.-Л., 1936.
14. Г. В. Харитонов, В. П. Пуриков, Определение степени окисленности углей по суммарному содержанию в них фенольных, карбоксильных и гидроперекисных групп. В кн. Окисление и хранение твердых горючих ископаемых. Гострансжелдориздат, М., 1958.
15. Г. Л. Стадников, Н. Г. Титов, К вопросу о выветривании углей. Химия твердого топлива, т. IV, вып. 1, 1933.

А. Н. КИРГИНЦЕВ

**ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИИ НА КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ
БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ РАСТВОРЕНИЯ**

В предыдущей работе был предложен метод, с помощью которого удалось учесть влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных растворов неэлектролитов вдали от критической температуры растворения [1]. В основе этого метода лежит понятие о различимости не только сорта молекул, но и их положения. Указанный метод приводит к следующим выражениям для коэффициентов активности:

$$\frac{1}{\gamma_1} = b_{11}(x_1 + \beta_{12}x_2), \quad (1)$$

$$\frac{1}{\gamma_2} = b_{22}(x_2 + \beta_{21}x_1), \quad (2)$$

где x_1 и x_2 — мольные доли первого и второго компонентов в растворе. Коэффициенты b_{11} и b_{22} определяются из свойств регулярного раствора, т. е.

$$\ln b_{11} = -k_1x_2^2, \quad (3)$$

$$\ln b_{22} = -k_2x_1^2, \quad (4)$$

а коэффициенты β_{12} и β_{21} характеризуют влияние флуктуаций на коэффициент активности и вдали от критической температуры растворения

$$\beta_{12} = \exp(k_{12}x_1x_2), \quad (5)$$

$$\beta_{21} = \exp(k_{21}x_1x_2). \quad (6)$$

Из выражений (5) и (6) мы видим, что коэффициенты β_{12} и β_{21} равны единице только при $x_1 \rightarrow 0$ или только при $x_1 \rightarrow 1$.

В другой работе было выяснено соотношение между различимостью положений молекул в растворе и фазовыми переходами [2]. Оказалось, что вблизи критической температуры растворения на диаграмме температура — состав находятся кривые, в которых либо $\beta_{12} = 1$, либо $\beta_{21} = 1$. Это кривые фазовых переходов второго рода, которые схематично показаны на рис. 1. На диаграмме мы можем выделить три области, обозначенные цифрами I, II, III. Первая область не содержит кривых фазовых переходов и в этой области, кроме граничных условий, всегда $\beta_{12} \neq 1$ и $\beta_{21} \neq 1$. Вторая область охватывает кривые фазовых переходов, третья — включает растворы с ограниченной смешиваемостью.

Отметим, что если одна из кривых на рис. 1 является кривой $\beta_{12} = 1$, то вторая — $\beta_{21} = 1$. Более точно положение кривых фазовых переходов второго рода определяется характером веществ, образующих раствор.

Уравнения (1) и (2) в рамках допущений нашего метода применимы ко всем трем областям, также как и уравнения (3) и (4). Урав-

нения (5) и (6) применимы только в первой области, т. е. вдали от критической температуры растворения. Во второй и третьей областях они должны быть заменены другими уравнениями.

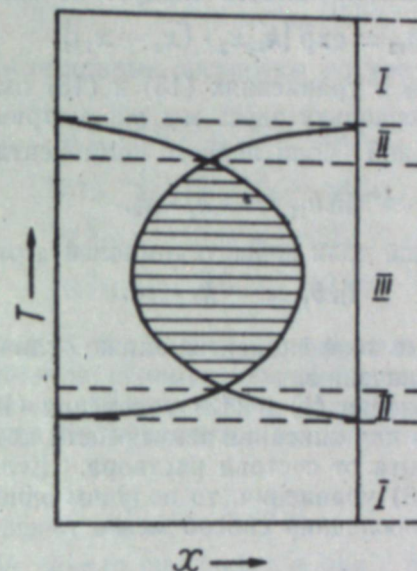


Рис. 1. Три области на диаграмме температура — состав.

Рассмотрим для упрощения только вторую область диаграммы. Здесь мы имеем кривые $\beta_{12} = 1$ и $\beta_{21} = 1$. Поэтому помимо условий (см. [1])

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 0, \quad (7)$$

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1. \quad (8)$$

мы должны также записать

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow \bar{x}_1, \quad (9)$$

где \bar{x}_1 — мольная доля первого компонента, при которой линия, отвечающая данной температуре, пересекает кривую $\beta_{12} = 1$. Чтобы величина β_{12} удовлетворяла условиям (7) — (9) можно положить, что

$$\beta_{12} = \exp\{k_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - \bar{x}_1)\}. \quad (10)$$

Однако уравнение (10) является приближенным — при переходе через точку $\beta_{12} = 1$ меняются фазы. Поэтому зависимость коэффициента β_{12} от состава, по-видимому, принципиально не может быть выражена одним уравнением. Здесь правильнее употреблять два выражения. Первое из них нужно применять в области изменения концентраций от 0 до \bar{x}_1 . Здесь величина β_{12} должна удовлетворять условиям

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 0, \quad (11)$$

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow \bar{x}_1. \quad (12)$$

Поэтому в рассматриваемой области следует положить, что

$$\beta_{12} = \exp\{k_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - \bar{x}_1)\}.$$

Второе выражение для β_{12} нужно применять в области изменения концентраций от \bar{x}_1 до 1. Здесь величина β_{12} должна удовлетворять условиям:

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow \bar{x}_1, \quad (14)$$

$$\beta_{12} = 1 \text{ при } x_1 \rightarrow 1. \quad (15)$$

Поэтому в рассматриваемой области следует положить, что

$$\beta_{12} = \exp \{k_{12} x_2 \cdot (\bar{x}_1 - x_1)\}. \quad (16)$$

Коэффициенты k_{12} и k'_{12} в уравнениях (13) и (16) имеют разное числовое значение. Далее, поскольку здесь мы рассматриваем разные фазы, то при изменении мольной доли первого компонента от 0 до \bar{x}_1 имеем

$$\ln b_{11} = k_1 \cdot x_2^2, \quad (17)$$

а при изменении мольной доли первого компонента от \bar{x}_1 до 1

$$\ln b_{11} = -k'_1 \cdot x_2^2, \quad (18)$$

где k_1 и k'_1 — постоянные коэффициенты, также отличные друг от друга по своему числовому значению.

Подставляя в уравнения (1) и (13) уравнения (16), (17) и (18), мы получим два уравнения для описания зависимости коэффициента активности первого компонента от состава раствора. Если мы подставим в уравнение (1) (10) и (3) уравнения, то получим одно уравнение. Выше уже указывалось, что последний способ менее точен, чем первый, хотя значительно проще.

Мы рассматриваем диаграммы первого типа, в которых оба компонента равноправны. Поэтому все наши рассуждения легко переносятся на второй компонент простым переставлением индексов.

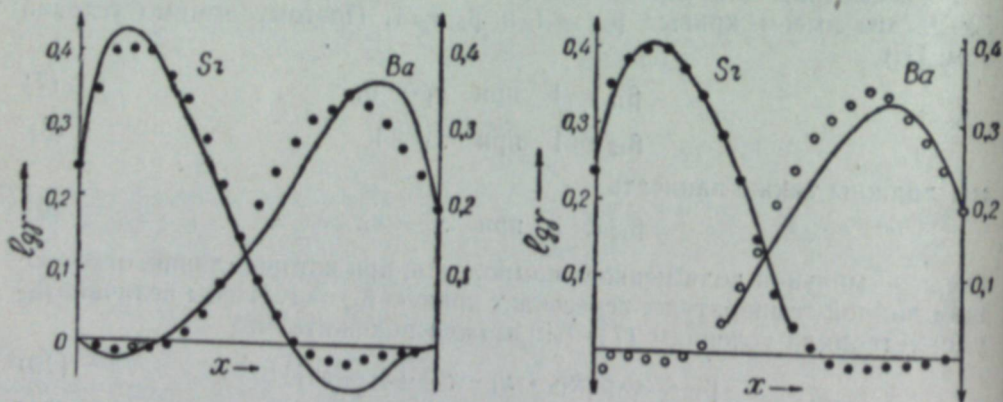


Рис. 2. Зависимость коэффициентов активности от состава в твердом растворе карбонатов стронция и бария по данным Шмелинга [4] и по уравнениям (19) — (22).

Применимость полученных нами уравнений можно проиллюстрировать на растворах $\text{BaCO}_3 - \text{SrCO}_3$. Хотя эти растворы и образованы ионными солями, но к ним применимы выводы, полученные для растворов неэлектролитов, поскольку оба класса этих растворов относятся к гомеодинамным (по классификации Семенченко [3]) растворам. На рис. 2 по оси ординат отложен логарифм коэффициента активности, а по оси абсцисс — мольные доли. Точки на рис. 2 означают экспериментальные данные, а сплошные кривые построены по уравнениям

$$\lg \gamma_{\text{Sr}} = 0,243 x_{\text{Ba}}^2 - \lg (x_{\text{Sr}} + \beta_{12} \cdot x_{\text{Ba}}); \quad (19)$$

$$\lg \gamma_{\text{Ba}} = 0,193 \cdot x_{\text{Sr}}^2 - \lg (x_{\text{Ba}} + \beta_{21} \cdot x_{\text{Sr}}); \quad (20)$$

$$\lg \beta_{12} = -6,4 \cdot x_{\text{Sr}} \cdot x_{\text{Ba}} (0,53 - x_{\text{Sr}}); \quad (21)$$

$$\lg \beta_{21} = -3,5 \cdot x_{\text{Sr}} \cdot x_{\text{Ba}} (0,65 - x_{\text{Ba}}). \quad (22)$$

На рис. 3 сплошные кривые построены по уравнениям

$$\lg \gamma_{\text{Sr}} = 0,243 \cdot x_{\text{Ba}}^2 - \lg (x_{\text{Sr}} + \beta_{12} \cdot x_{\text{Ba}}); \quad (23)$$

$$\lg \gamma_{\text{Ba}} = 0,193 \cdot x_{\text{Sr}}^2 - \lg (x_{\text{Ba}} + \beta_{21} \cdot x_{\text{Sr}}); \quad (24)$$

$$\lg \beta_{12} = -5,0 \cdot x_{\text{Sr}} (0,53 - x_{\text{Sr}}); \quad (25)$$

$$\lg \beta_{21} = -3,0 \cdot x_{\text{Ba}} (0,65 - x_{\text{Ba}}). \quad (26)$$

Сравнивая рис. 2 и 3, мы видим, что уравнения (23) — (26) несколько лучше описывают экспериментальные данные, чем уравнения (19) — (22). Однако и последние уравнения правильно передают общий характер зависимости коэффициентов активности от состава.

Если

$$k_{12} \ll 1, \quad (27)$$

то уравнение (10) можно разложить в ряд с двумя членами

$$\beta_{12} = 1 + k_{12} x_1 x_2 (\bar{x}_1 - x_1). \quad (28)$$

Подставляя это уравнение и (3) в уравнение (1), получаем

$$\ln \gamma_1 = k_1 x_2^2 - \ln [1 + k_{12} x_1 \cdot x_2 \cdot (\bar{x}_1 - x_1)]. \quad (29)$$

Разлагая логарифм в правой части этого уравнения в ряд и ограничиваясь первым членом, находим

$$\ln \gamma_1 = k_1 x_2^2 - k_{12} x_1 x_2^2 (\bar{x}_1 - x_1) \quad (30)$$

или

$$\ln \gamma_1 = (k_1 - k_{12} \bar{x}_1 + k_{12}) x_2^2 + (k_{12} \bar{x}_1 - 2k_{12}) x_2^3 + k_{12} x_2^4. \quad (31)$$

Это уравнение является трехчленным уравнением Маргулеса. Следовательно, в рассматриваемой области двучленное уравнение Маргулеса неприменимо. Этот вывод следует также из сопоставления двучленного уравнения Маргулеса с экспериментальными данными (см., например, [5]).

Выводы

1. Выведены уравнения для коэффициентов активности бинарных растворов неэлектролитов вблизи критической области с учетом флуктуаций концентрации.

2. Проведено сравнение полученных уравнений с экспериментальными данными, что показывает в первом приближении правильность полученных уравнений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Киргинцев, Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных неэлектролитов вдали от критической температуры растворения. Журн. физ. хим., 33, 813, 1959.
2. А. Н. Киргинцев, Фазовые переходы в бинарных растворах. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 11, 1959.
3. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., 20, 1149, 1946.
4. Schmeling, Radiochemische Messung der Aktivitätskoeffizienten an der festen Lösung $\text{SrCO}_3 - \text{BaCO}_3$, Svensk, Kem. Tidskr., 65, 123, 1953.
5. Н. Д. Литвинов, О границах применимости уравнений Маргулеса для расчета равновесия жидкость — пар в двойных смесях. Научн. докл. высш. школы. Химия и химическая технология, № 1, 1959, стр. 13.

М. С. ЛЕВИНСОН, Б. Г. КОВРОВ

О МЕХАНИЗМЕ
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА

Одним из основных химических действий ультразвуковых колебаний в водной среде является окислительное действие. Согласно теории Френкеля [1], в кавитационных полостях, появляющихся в воде под действием ультразвуковых колебаний, возникают разноименные заряды с последующим разрядом. В результате таких разрядов молекулы воды разрываются и образуют активные окислительные радикалы типа OH , HO_2 , а также H_2O_2 , а в присутствии воздуха — HNO_2 .

В нашей работе окислительное действие ультразвука определялось по реакции выделения иода из иодистого калия. Так как эта реакция хорошо исследована, то мы имели возможность сравнить полученные результаты с литературными данными. Рассмотрению общих явлений, связанных с химическим действием ультразвука, в частности с его окислительным действием, посвящено много работ, к их числу относится и упомянутая выше работа Я. И. Френкеля [1], дающая объяснение возникновению короткоживущих радикалов как продуктов разрыва и ионизации молекул воды.

С. Е. Бреслер [2] также подтверждает, что в результате баллоэлектрического механизма в растворах, подвергнутых ультразвуковому воздействию, возникают первичные активные центры, которые являются малоустойчивыми окислительными радикалами типа OH , HO_2 и др.

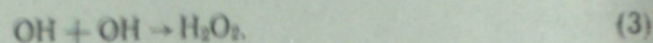
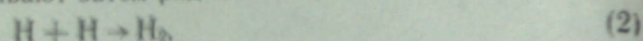
Образование и разрушение H_2O_2 есть результат цепных реакций между этими радикалами и водой. Для выявления окислительных радикалов использовался люминол, который светится под действием окисляющих агентов в активном состоянии, причем H_2O_2 действует лишь в присутствии разрушающего его вещества. Ультразвук вызывает интенсивное свечение раствора 0,01% люминола, исчезающее при выключении поля. Непосредственное окисление люминола под действием окислительных радикалов, возникающих при озвучивании, сильнее, чем окислительное действие образовавшейся в воде перекиси водорода.

Опыт, проведенный с дегазированной водой, показал, что такой раствор не светится. При введении в пробирку воздуха свечение восстанавливается. Бреслер считает, что здесь имеет место активация восстановленного в воде кислорода. Ж. Луазлёр [3] тоже приходит к убеждению, что растворенный в воде кислород активируется ультразвуком и может образовывать перекись водорода или окислять те акцепторы, которые находятся в растворе.

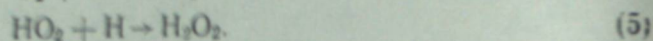
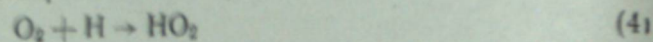
Теорией возникновения окислительных радикалов занимаются также О. Линдстрём и О. Ламм [4], М. Гайсинский и Р. О. Прюдом [5] и др. Авторы проводят аналогию с радиохимическим эффектом и объясняют кавитационные процессы диссоциацией воды:



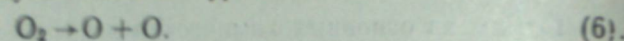
продукты которой вызывают затем ряд цепных реакций:



В присутствии растворенного кислорода возможны реакции:



Наличие последних реакций соответствует предположениям многих авторов, что растворенный кислород увеличивает эффект ультразвуковых волн. Подобное явление объясняется тем, что кислород непосредственно активизируется ультразвуком согласно уравнению:



Хотя такая реакция и возможна, но концентрация кислорода мала по сравнению с водой, поэтому следует считать преобладающей реакцию (1).

Многие авторы исследуют химическое действие ультразвука в присутствии растворенных газов O_2 , N_2 , CO_2 , H_2 , а также инертных газов. Вопрос о необходимости растворенного кислорода для образования окислительных радикалов и H_2O_2 вызывает много противоречивых толкований.

Так, в работах Прюдома и его сотрудников [6—8] высказывается мысль, что возникающие в воде свободные радикалы не требуют присутствия кислорода, а образуются также в атмосфере азота и других инертных газов. Вместе с тем, реакции образования свободных радикалов не возникают, если в воде растворены H_2 и CO_2 . В первом случае свободные радикалы вновь связываются водородом, а во втором случае CO_2 освобождается при кавитации, заполняя кавитационные полости. Высокое давление паров углекислого газа препятствует образованию электрических разрядов. Авторы находят, что в присутствии инертных газов выход H_2O_2 больше, чем в присутствии кислорода, что противоречит распространенному мнению об активации растворенного кислорода.

По мнению М. Гайсинского и А. Манжо, [9], наличие O_2 не обязательно ни для образования H_2O_2 , ни для реакции окисления.

И. Г. Полоцкий [10] определяет количество азотистой и азотной кислот, а также перекиси водорода, возникающих в озвученной воде, в зависимости от длительности воздействия, температуры и тока воздуха. Количество H_2O_2 и HNO_3 нарастает, а HNO_2 исчезает с увеличением времени озвучивания.

А. Виртанен и Н. Эллфолк [11] исследовали образование азотистой и азотной кислот в зависимости от pH раствора — чем ниже pH среды, тем меньше образуется азотистой кислоты, но и при заданном pH образование азотистой кислоты в зависимости от времени замедляется. Это связано, очевидно, с понижением pH , вызванным самой азотистой кислотой. В начале статьи мы уже отмечали, что немало работ посвящено изучению окислительного действия ультразвука на иодистом калии. Например, И. Е. Эльпинер и М. Ф. Колесникова [12], С. Партхасаратхи, Н. Н. Бакши и Н. Панрола [13] объясняют сильное окислительное действие ультразвука не только присутствием H_2O_2 , но и появлением в озвученном растворе активированных молекул воды и продуктов их распада, обладающих большим окисляющим действием. Прюдом и Грабар (см. [14]) изучали реакцию окисления иодистого ка-

лия в дегазированной воде. Они проводили озвучивание при разных мощностях и нашли прямую пропорциональную зависимость между выделением иода и количеством ультразвуковой энергии.

Обобщая результаты, полученные разными исследователями по изучению окислительного механизма ультразвука и его действия на иодистый калий, можно сделать следующие выводы:

1. Окислительное действие ультразвука приписывается в основном радикалам.

2. Дополнительным окислительным фактором считают перекись водорода, которая может образовываться и в отсутствие кислорода, а также в присутствии инертных газов.

3. В большинстве работ исследовалось окисление иодистого калия в поле ультразвука, но мало обращалось внимания на кинетику окисления KI озвученной водой, кинетика окисления KI в поле не сравнивалась с озвученной при одинаковых условиях водой или с искусственными модельными опытами.

4. Не проводилось опытов по сравнению окислительного действия ультразвука в присутствии воздуха, водорода и аргона.

5. Исследователями мало обращалось внимания на HNO_2 при озвучивании в присутствии воздуха и совершенно не учитывалась возможность окислительного действия соединений, возникающих в сопряженных окислительно-восстановительных реакциях при взаимодействии H_2O_2 — HNO_2 .

I. Задачи и методика

Учитывая все эти положения, мы провели исследования с целью вскрыть закономерности механизма окислительного действия ультразвука, пользуясь такими методами, которые, по нашим сведениям, до сих пор не применялись. Отличительной особенностью проведенных нами исследований было сравнение окислительного действия ультразвука при непосредственном действии на раствор иодистого калия с окислительным действием озвученной при тех же условиях воды, а также с действием искусственных смесей стабильных продуктов, возникающих в водной среде под действием ультразвука. Таким образом предполагалось выяснить роль короткоживущих радикалов в механизме окислительного действия ультразвука.

Сравнение результатов опытов по озвучиванию воды в атмосфере воздуха, атмосфере водорода и атмосфере аргона дало возможность определить роль азотистой кислоты в процессе окислительного действия ультразвука.

Окислительное действие ультразвука и озвученной воды оценивалось спектрофотометрически по количеству выделенного иода. Кроме того, количество выделенного иода определялось химически.

Опыты проводились при частоте 800 кГц и интенсивностях 5,6 и 7,2 Вт/см². Озвучивание происходило как в специальном сосуде из шотландского стекла, так и в пробирках двух размеров, фиксированных в строго определенном положении.

Озвучивались две концентрации иодистого калия (0,1 М и 2,0 М). При исследовании действия озвученной воды на KI такие же концентрации создавались добавлением озвученной воды к соответствующим навескам иодистого калия. Количества озвученной жидкости варьировались от 5 до 250 мл. Время озвучивания также менялось от 9 до

150 мин. В одном варианте пробы брались в ходе непрерывного озвучивания, в другом равные количества раствора или воды озвучивались при постоянных условиях различное, последовательно нарастающее время.

II. Озвучивание растворов KI в присутствии воздуха

Чтобы убедиться, что разные концентрации KI не влияют на закономерности кинетики окислительного действия ультразвука, нами были озвучены 0,1 М и 2,0 М растворы иодистого калия. Озвучивание производилось при номинальной интенсивности $7,2 \text{ вт/см}^2$. Размеры пробирки: $d = 15 \text{ мм}$, $l = 150 \text{ мм}$. Пробирка погружалась на 20 мм в воду и ее дно находилось на расстоянии 60 мм от излучателя. В пробирку помещалось 5 мл — 0,1 М раствора KI. Содержимое пробирки после озвучивания в течение 1 мин. контролировалось на оптическую плотность. Затем свежий раствор KI озвучивался с последующим измерением опти-

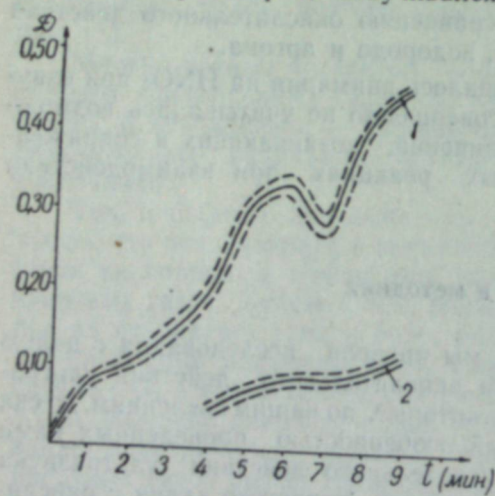


Рис. 1. Усредненная кривая оптической плотности раствора 0,1 М KI при озвучивании в присутствии воздуха.

ческого плотности. Этот процесс повторялся вплоть до 9-минутного озвучивания. Результат из 5 опытов приведен на рис. 1 (кривая 1). Как видно из рисунка, на 5—7-й минуте наблюдается задержка в выделении иода, выраженная впадиной на кривой оптической плотности. Чтобы убедиться в достоверности этой впадины, мы увеличили в ряде опытов число измеряемых точек, отбирая пробы не ежеминутно, а через каждые 20 сек. Результаты подтвердили характер этой кривой. Аналогично проведенные опыты с 2,0 М раствором KI дали такую же картину кинетики окисления. Был проведен также опыт озвучивания 0,1 М раствора иодистого калия, в ходе которого ежеминутно отбирались и исследовались пробы (рис. 1, кривая 2). График показывает, что и здесь наблюдается задержка в выделении иода между 5—8-й минутами. Следует предположить, что наблюдаемые в данном опыте ступени при замере большого количества точек также будут иметь вид впадины. Для проверки предположения о периодичности в задержке выделения иода время озвучивания было продлено до 16-й мин., в результате чего удалось обнаружить второй изгиб на 10—11-й минуте. Этот факт подтверждает, что при озвучивании раствора KI в поле ультразвука мы имеем дело с периодически повторяющимся явлением.

III. Окисление растворов иодистого калия озвученной водой

Во второй серии опытов окисление растворов иодистого калия производилось вне поля, т. е. озвученной водой. Методика использовалась та же, что и в поле, т. е. озвучивание проходило в одной и той же про-

бирке при той же интенсивности. Содержимое пробирки сливалось в соответственные навески KI, чтобы получить концентрации, равные 0,1 М KI и 2,0 М KI.

Опыт продолжался 9 мин., озвучивалось 5 мл и 10 мл дистиллированной воды. Следует отметить, что при добавлении озвученной воды к иодистому калию оптическая плотность раствора нарастает по экспоненциальной кривой и достигает предела при 45—60 минутах. Растворы же иодистого калия, озвученные непосредственно в поле, дают уже при отборе предельную плотность. Объясняется это по-видимому, ускорением реакции благодаря интенсивному «перемешиванию» поля.

Кривая нарастающей оптической плотности в зависимости от нарастающего времени озвучивания дистиллированной воды представлена на рис. 2. Эта усредненная кривая, полученная в результате 7 опытов (10 мл H_2O), показывает задержку выделения иода в интервале 4—6 мин.

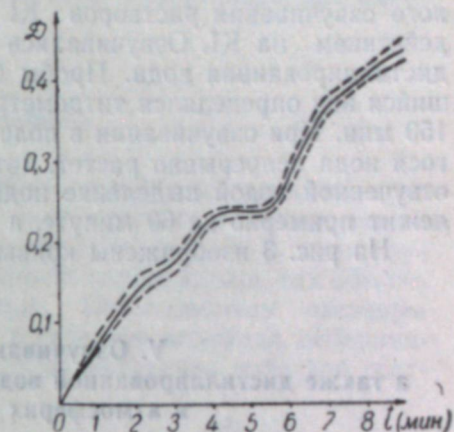


Рис. 2. Усредненная кривая оптической плотности раствора 0,1 М KI, полученного действием озвученной воды на KI.

IV. Опыты по сравнению окислительного действия ультразвука на KI в поле и с озвученной водой

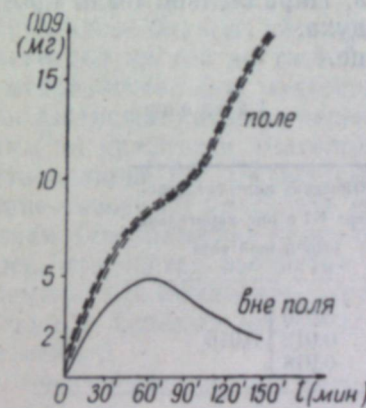


Рис. 3. Кривые оптической плотности озвучиваемого 10% раствора KI и раствора, полученного на озвученной воде.

Чтобы определить точное положение кривых оптической плотности растворов иодистого калия из проб, взятых при озвучивании по отношению к кривым оптической плотности, полученным действием озвученной воды на навески иодистого калия, а также исключить возможности колебаний в работе генератора, опыты по озвучиванию растворов и воды проводились в одной серии. Каждая экспозиция бралась поочередно с раствором 0,1 М KI, а затем с водой, которая добавлялась к навеске KI. Озвучивалось 5 мл 0,1 М KI и 5 мл дистиллированной воды при интенсивности ультразвука $5,6 \text{ вт/см}^2$. Время озвучивания, последовательность отбора проб и их дальнейшее изучение аналогичны условиям опытов, описанных в II и III главах. При сравнении результатов окисления иодистого калия в

поле и в озвученной воде, при небольших экспозициях озвучивания закономерности полностью сохраняются; однако в поле кривые нарастания оптической плотности лежат на 30—40% выше, чем при действии озвученной воды. Этот факт объясняется, вероятно, более интенсивной реакцией окисления в поле за счет присутствия короткоживущих окислительных радикалов. Таким образом, проведенные опыты дают воз-

возможность количественно оценить роль короткоживущих радикалов в общем окислительном действии ультразвука.

Иная картина процесса выявляется при сравнении опытов длительного озвучивания растворов KI и озвученной воды с последующим действием на KI. Озвучивались 200 мл 10% раствора KI, а затем — дистиллированная вода. Пробы брались каждые 30 мин., и выделяющийся иод определялся титрометрически. Опыты проводились в течение 150 мин. При озвучивании в поле ультразвука количество выделяющегося иода непрерывно растет, хотя этот рост не линейный. В опытах с озвученной водой выделение иода проходит через максимум, который лежит примерно на 60 минуте, а затем падает и стабилизируется.

На рис. 3 изображены кривые, отражающие эти процессы.

V. Озвучивание растворов KI, а также дистиллированной воды с последующим действием на KI в атмосферах аргона и водорода

При этих опытах использовались пробирки с вводными трубками для выхода воздуха и ввода газа. После насыщения газом пробирки герметически закрывались и помещались в ультразвуковой фонтан. Озвучивались 10 мл 0,1 М KI и 10 мл воды, которые затем добавлялись к навескам KI.

Озвучивание происходило при интенсивности ультразвука $5,6 \text{ вт/см}^2$ в течение 10 мин. Насыщение газом велось в продолжение 60 мин.

1. Озвучивание в атмосфере аргона. Как известно из работ Р. О. Приюдома [7, 8], выход перекиси водорода в атмосфере инертных газов выше, чем в воздухе. Поэтому хотелось проверить окислительное действие ультразвука в атмосфере аргона. Параллельно были проведены контрольные опыты в атмосфере воздуха.

Результаты трех опытов сведены в таблице.

Таблица

Опыты с 0,1 М KI		
Атмосфера	Оптическая плотность раствора KI после озвучивания	Оптическая плотность раствора KI в предварительно озвученной воде
Аргон	0,063 } 0,063 } 0,063 } 0,063	0,020 } 0,012 } 0,018 } 0,016
Воздух	0,540 } 0,550 } 0,545 } 0,545	0,268 } 0,263 } 0,263 } 0,265

Как видно из этой таблицы, количество иода при озвучивании в атмосфере аргона значительно ниже, чем в атмосфере воздуха. Это говорит о том, что одна перекись водорода обладает сравнительно слабым окислительным действием по сравнению с системой $\text{HNO}_2\text{—H}_2\text{O}_2$. Подтверждаются также результаты прежних опытов, свидетельствующие, что окислительное действие озвученной воды примерно на 50% слабее, чем это было бы в поле ультразвука.

2. Озвучивание в атмосфере водорода проводилось так же, как и в атмосфере аргона. Источником H_2 служил аппарат Киппа. Результаты этих опытов показали, что в атмосфере водорода окислительный эффект отсутствует.

VI. Модельные опыты

Представляло интерес исследовать окислительно-восстановительную систему $\text{HNO}_2\text{—H}_2\text{O}_2$. Для этого были искусственно созданы смеси разных соотношений эквимольных растворов HNO_2 и H_2O_2 , а затем изучалось их действие на растворы KI, плотность определялась как обычно на спектрофотометре СФ-4 ($\lambda=430 \text{ м}\mu$). Испытывались растворы 0,0002 М. Ряд смесей азотистой кислоты и перекиси водорода добавлялся к навескам KI. Опыты показали максимум выделения иода при соотношении $\text{HNO}_2\text{—H}_2\text{O}_2 = 1 : 2,5\text{—}3,5$.

На рис. 4 показана усредненная кривая из 5 опытов. Возможный довод, что окислительное действие смесей $\text{HNO}_2\text{—H}_2\text{O}_2$ может быть простым суммированием окислительного действия отдельных компонент, отвергается тем, что окислительное действие смесей (при соотношении $\text{HNO}_2\text{—H}_2\text{O}_2 = 1 : 2,5\text{—}3,5$) примерно вдвое больше, чем сумма окислительного действия эквимольных растворов чистой азотистой кислоты и перекиси водорода, замеренных в отдельности. Для подтверждения нашего предположения об активации азотистой кислоты перекисью водорода мы действовали этими смесями на красители (метилоранж и метилрот). Чтобы заведомо исключить влияние pH, мы все смеси подкисляли 0,2N H_2SO_4 до pH 2,8. Действие смесей на красители определялось по изменению окраски со временем (превращение красной окраски в зеленую). При этом обнаружилось, что чистая азотистая кислота требует примерно в 5 раз больше времени для изменения окраски, чем смеси соответствующих соотношений, а перекись водорода вообще окраску кислого метилоранжа не меняет.

Этот факт служит веским доказательством существования сильно окисляющего промежуточного продукта взаимодействия между H_2O_2 и HNO_2 .

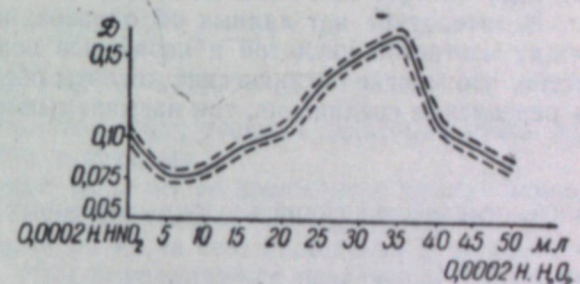


Рис. 4. Усредненная кривая оптической плотности 0,1 М раствора KI, полученного на искусственных смесях $\text{HNO}_2\text{—H}_2\text{O}_2$.

VII. Обсуждение результатов

Сравнение результатов опытов при озвучивании растворов с опытами действия озвученной воды на KI, а также модельные опыты со смесями разных соотношений указывают на то, что при действии ультразвука в воде образуется восстановительно-окислительная система. Как промежуточное соединение взаимодействия перекиси водорода и азо-

тистой кислоты мы предлагаем перекисное соединение $\text{HO}-\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{O}-\text{O} \\ \diagdown \text{O}-\text{O} \end{matrix}$, где азот

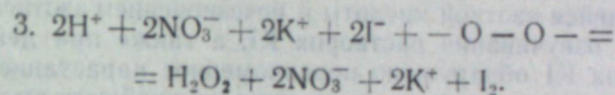
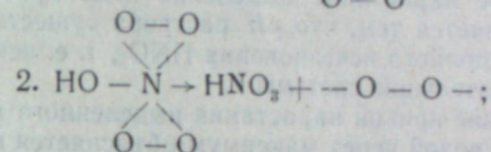
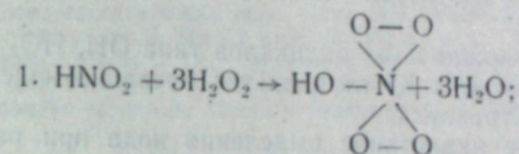
пятивалентен; это соединение распадается на азотную кислоту и активный перекисный кислород ($-\text{O}-\text{O}-$). Такое толкование согласуется с теориями В. Маншо [14], А. Н. Баха [15], которые указывают на образование перекисных соединений при наличии восстановительно-окислительной системы. Такие соединения типа $\text{A}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ распадаются с образованием А и активного перекисного кислорода ($-\text{O}-\text{O}-$). Этот распад идет быстрее при наличии акцептора.

В литературе нет данных об образовании перекисного соединения между азотистой кислотой и перекисью водорода, однако хорошо известно, что многие органические кислоты образуют с перекисью водорода перекисные соединения, так называемые надкислоты. Хотя там принцип взаимодействия иной, все же в известном смысле комплекс $\text{HO}-\text{N}\begin{matrix} \diagup \text{O}-\text{O} \\ \diagdown \text{O}-\text{O} \end{matrix}$ можно рассматривать как надазотистую кислоту.

В атмосфере аргона, где присутствие азотистой кислоты практически исключалось, но выход перекиси водорода был значителен, окислительное действие ультразвука непосредственно на растворы KI, а также действие озвученной воды было значительно слабее, чем в контрольных опытах в присутствии воздуха. Это указывает, что окислительное действие в основном вызывается окислительно-восстановительной системой $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$.

Сравнение результатов опытов окислительного действия ультразвука непосредственно на растворы KI с действием озвученной воды показало, что в поле ультразвука реакция окисления проходит сразу до конца, а количество выделенного иода больше, чем при действии озвученной водой. Это происходит потому, что в поле ультразвука реакция ускоряется энергичным «перемешиванием» ультразвуковыми колебаниями, а большее количество иода объясняется дополнительным действием короткоживущих радикалов типа OH, HO_2 и др. При действии озвученной воды на навески KI кривая, отражающая нарастание иода, идет плавно в виде экспоненты. С качественной стороны реакция окисления иодистого калия в поле ультразвука идет несколько иначе, чем при действии озвученной воды; если в первом случае мы имеем нарастание количества выделенного иода в пределах опытных экспозиций, то во втором случае количество выделенного иода возрастает до максимальной величины (в наших опытах примерно через 60 мин. озвучивания), чтобы затем упасть до какого-то постоянного значения. Чем объяснить такую разницу в ходе реакции при озвучивании KI в поле ультразвука и при действии на него озвученной воды? Согласно высказанному выше предположению, окислительное действие озвученной воды обуславливается возникновением окислительно-восстановительной системы $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$.

В процессе озвучивания растворов иодистого калия следует считать, что выделение иода идет за счет восстановительно-окислительной системы $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$, а это значит, что *pH* раствора мало изменяется, и в интервале опытных экспозиций не прекращается образование HNO_2 . Если основную реакцию, происходящую в поле ультразвука, изобразить схематически, то она должна выглядеть так:



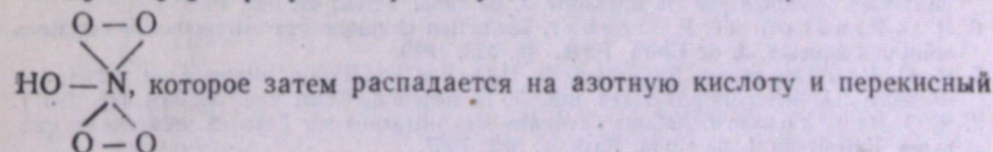
Из этих уравнений видно, что в ходе реакции некоторая часть перекиси водорода возвращается в реакцию.

В процессе же озвучивания воды *pH* ее понижается за счет накопления HNO_3 , что вызывает снижение выхода HNO_2 , а вместе с тем и снижение выхода иода из раствора KI за счет понижения деятельности системы $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$. При этом накапливается перекисный кислород. С полным исчезновением HNO_2 мы имеем максимальное выделение иода под действием озвученной воды на KI. Затем окисление идет лишь за счет перекиси водорода. Остается объяснить, почему количество выделяющегося иода при озвучивании растворов KI, а также при действии озвученной водой на KI в известных интервалах не только не нарастает, но выделенный иод частично переходит в неокрашенное соединение. Мы склонны считать это результатом окисления иода под действием азотной кислоты или перекисного кислорода в иодноватную кислоту. В интервалах наибольшего выделения азотной кислоты и перекисного кислорода эта реакция перекрывает реакцию выделения иода из KI. Само появление таких прерывностей в выделении иода говорит о том, что реакция взаимодействия $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ идет через качественные изменения, одним из которых является образование перекисного соединения, а возможность периодического достижения оптимального соотношения $\text{HNO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ требует допущения неравномерного накопления по крайней мере одной из данных компонент.

Выводы

1. Самое сильное окислительное свойство озвученной воды обнаруживается при озвучивании ее в присутствии воздуха, где действует окислительно-восстановительная система $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$.

2. Высказывается предположение, что в ходе взаимодействия $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ образуется промежуточное соединение перекисного типа



кислород ($-\text{O}-\text{O}-$). Оптимальные условия возникновения наибольшего количества перекисного соединения это отношение $\text{HNO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 3$.

3. Модельные опыты смесей $\text{HNO}_2 - \text{H}_2\text{O}_2$ подтверждают, что наибольшим окислительным действием обладают смеси, где количество перекиси водорода к азотистой кислоте находится в отношении $2,5 - 3,5 : 1 \text{ M}$.

4. Роль короткоживущих радикалов типа OH , HO_2 и др. при выделении иода из раствора KI не является превалирующей в окислительном действии ультразвука.

5. Постоянное нарастание выделения иода при озвучивании растворов KI объясняется тем, что pH раствора существенно не меняется и не может быть полного исчезновения HNO_2 , т. е. исчезновения восстановительно-окислительной системы.

6. Прохождение кривой нарастания выделенного иода при действии на KI озвученной водой через максимум объясняется понижением pH за счет образующейся азотной кислоты и исчезновением азотистой кислоты.

7. В ходе озвучивания растворов KI , а также при действии озвученной воды на KI обнаружено неравномерное нарастание количества иода, т. е. в некоторых интервалах реакция дальнейшего выделения иода перекрывается обратной реакцией превращения уже выделенного иода в неокрашенное соединение. Это явление отражается впадинами, а при более редких замерах — изгибами в кривых плотностей растворов выделенного иода.

8. Высказывается предположение, что в ходе распада перекисного соединения в азотную кислоту и перекисный кислород одна из этих компонент частично окисляет иод в иодноватную кислоту.

9. Наибольшая задержка выделения иода наблюдается, когда в озвученной среде образуется соотношение $\text{HNO}_2 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 3$.

10. Образование перекисного соединения идет все время за счет взаимодействия HNO_2 и H_2O_2 , но достижение оптимального состояния требует допущения о неравномерном накоплении по крайней мере одной из компонент.

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР
г. Красноярск

Поступила в редакцию
28/V, 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. И. Френкель, Об электрических явлениях, связанных с кавитацией, обусловленной ультразвуковыми колебаниями в жидкости. Журн. физ. хим., **14**, вып. 3, 305, 1940.
2. С. Е. Бреслер, О механизме окислительного действия ультразвука. Журн. физ. хим., **14**, вып. 3, 305, 1940.
3. J. Loiseleur, Sur l'activation de l'oxygene par les ultrasons. Compt. rend. Acad. Sci. **218**, 22, 876, 1944.
4. O. Lindström, O. Lamm, The chemical effects produced by ultrasonic waves. J. of Phys. and Colloid. Chemistry, **55**, 1139, 1951.
5. M. Haissinsky, R. O. Prudhomme, Remarques sur le mécanisme des actions chimiques produites par les ultrasons. J. de Chim. Phys., **47**, 925, 1950.
6. R. O. Prudhomme, P. Grabar, De l'action chimique des ultrasons sur certaines solutions aqueuses. J. de Chim. Phys. **46**, 323, 1949.
7. R. O. Prudhomme, Formation de H_2O_2 par irradiation ultrasonore de l'eau en presence des differents gaz rares. Bul. de la société de Chim. biol. **39**, № 4, 425 (1957).
8. R. O. Prudhomme, Actions oxydantes des ultrasons sur l'eau en présence de gaz rares. Extrait du J. de Chim. Phys. p. 332, 1957.

9. M. Haissinsky, A. Mangeot, Actions chimiques des ultrasons sur l'eau et les solutions aqueuses. Il nuovo cimento, **4**, № 5, 1086, 1956.
10. И. Г. Полоцкий, Определение NO_2 , NO_3 и H_2O_2 в озвученной воде. ЖОХ, **17**, 649, 1048, 1947.
11. A. Virtanen, N. Eltfolk, Nitrogen fixation in an ultrasonic field. J. Am. Chem. Soc. **72**, 2, 1046, 1950.
12. И. Е. Эльпинер, М. Ф. Колесникова, О процессах окисления и восстановления иода в поле ультразвуковых волн. Докл. АН СССР, **75**, 837, 1950.
13. S. Parthasarathy, N. N. Bakhshe, M. Panoly, Decomposition of KI -solution by ultrasonic waves. J. Sci. Ing. Fes. **13**, № 5, 370, 1950.
14. W. Manchot, Zur Theorie der Oxydationsprozesse. Liebigs An. **325**, 93, 1902.
15. А. Н. Бах. Собрание трудов по химии и биохимии. Изд. АН СССР, 1950.

Н. И. ПОПОВА, Ф. А. МИЛЬМАН, Р. Н. СТУКОВА,
К. П. ЖДАНОВА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА

Сообщение 5

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПИЛЕНА В АКРОЛЕИН
НА МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ОКИСЬ АЛЮМИНИЯ

Наиболее исследованными катализаторами окисления пропилена в акролеин являются окисно- и закисномедные катализаторы, нанесенные на карбид кремния и пемзу [1, 2, 3]. Подобные же катализаторы, но с использованием в качестве носителя окиси алюминия неоднократно упоминаются в патентах [4].

Шервуд [4] в своем обзоре патентов по окислению пропилена отмечает, что применение окиси алюминия как носителя для медных катализаторов более перспективно для данного процесса, чем применение таких носителей, как карбид кремния и пемза. Однако в научной литературе до сих пор не опубликовано исследований, посвященных изучению окисления пропилена на окисномедных катализаторах, нанесенных на окись алюминия.

Применение окиси алюминия как носителя для приготовления катализаторов мягкого окисления обычно связано с большими трудностями, вытекающими из некоторых ее особенностей.

Это, во-первых, малая теплопроводность окиси алюминия. При проведении сильно экзотермических реакций, каковыми являются реакции окисления углеводородов, большая удельная поверхность этой окиси очень осложняет отвод тепла и вещества, вследствие чего интенсифицируются процессы диффузионного торможения.

Во-вторых, при получении катализаторов из активной окиси алюминия легко образуются алюминаты меди, которые являются катализаторами полного окисления углеводородов (шпинели).

В-третьих, окись алюминия в условиях проведения процесса окисления пропилена катализирует процесс окислительного крекинга и последующего окисления пропилена до углекислоты и воды.

Вследствие этого интересно было изучить свойства некоторых пористых материалов, а также образцов окиси алюминия, приготовленных различными методами, как катализаторов окисления пропилена и научиться подавлять процессы полного окисления, что необходимо для окисления пропилена в акролеин.

Окисление пропилена на различных пористых материалах,
применяемых в качестве носителей медных катализаторов

Опыты окисления пропилена на пористых материалах проводились при температуре 350°, объемной скорости 2000 и соотношении пропилен-а и кислорода 4 : 1 в реакторе, описанном ранее [1]. Пористые мате-

риалы (кроме окиси алюминия) были прокалены при температуре 500°. Карбонильные соединения определялись в виде 2,4-динитрофенилгидразонов. Анализ газов после реакции (O_2 и C_3H_6) производился на аппарате ВТИ. Углекислота определялась баритовым методом. Адсорбционные измерения производились динамическим методом по Рубинштейну [5].

Таблица 1

Результаты окисления пропилена на различных пористых веществах,
применяемых в качестве носителей окисномедных катализаторов

№ опыта	Носитель	Перепада температур на катализаторе, °С	Съем карбонильных соединений, г/л. час.	Распределение превращенного C_3H_6 в % на:		Характеристика носителя			Цвет носителя после опыта
				карбонильн. соединения	реакцию полного сгорания	удельная поверхность, m^2/g	$\tau_{ср}$, А°	$V_{с.м}^3/g$	
1	Без носителя (в пустом реакторе)	0,0	2,17	100,0	0,0	—	—	—	—
2	Силит	0,0	10,5	100,0	0,0	1,0	—	—	—
3	Фильтрующий материал КМ-101	0,0	7,1	100,0	0,0	0,1	—	—	—
4	Шамот БЛ-0,91	0,0	4,4	100,0	0,0	5,4	—	—	—
5	Карборунд	0,0	11,6	100,0	0,0	1,0	—	—	—
6	Шамот БЛ-1,3	0,0	8,5	100,0	0,0	1,0	—	—	—
7	Шамот БЛ-0,8	0,0	15,5	100,0	0,0	0,7	—	—	—
8	Алюминий металлический, протравленный щелочью	0,0	4,8	100,0	0,0	0,75	117	0,0044	светл.
9	Окись алюминия, прокаленная при 500°	105	4,0	1,8	98,2	287	38,2	0,55	черный
10	Окись алюминия сернокислотная, прокаленная при 900°	110	4,0	2,5	97,5	148	86,0	0,635	черный
11	Окись алюминия алюминатная, прокаленная при 1200°	0	5,0	18,5	71,5	17,6	75,0	0,066	белый
12	Окись алюминия алюминатная, прокаленная при 500°, пропитанная до насыщения 0,1 N NaCl	115	2,8	2,4	97,6	—	—	—	черный
13	Та же окись алюминия, пропитанная до насыщения 0,1 N LiCl	86	4,2	2,9	97,1	56,8	15	0,424	черный
14	Та же окись алюминия пропитанная 0,1 N NaF до насыщения	95	4,0	2,7	97,3	—	—	—	черный

Образцы окиси алюминия были приготовлены из сернокислого алюминия осаждением щелочью (сернокислотная окись алюминия) и из алюмината натрия (алюминатная окись алюминия). Некоторые образцы алюминия были пропитаны насыщенным раствором хлоридов натрия и лития, а также фтористого натрия.

Как видно из табл. 1, на ряде пористых веществ (карбид кремния, шамоты, силикатные фильтрующие материалы) процесс окисления идет очень незначительно, причем получают только карбонильные соединения, CO_2 и H_2O не образуются совершенно. Подобным же образом идет окисление на металлическом алюминии. С другой стороны, все образцы активной окиси алюминия (γ -окиси алюминия) катализируют главным образом процесс полного окисления пропилена. Лишь в опыте 11 на образце окиси алюминия (α -окись алюминия) с малой удельной по-

Таблица 2
Результаты окисления пропилена на катализаторах окись меди, нанесенная на окись алюминия

№ катализатора	Содержание CuO на Al_2O_3 в вес. %	Характеристика окиси алюминия	Температура на катализаторе, °C	Съем карбонильных соединений г./ч. катализатора	Выход карбонильных соединений в вес. %		Преобразование C_3H_6 в вес. %	Селективность по C_3H_6 в вес. %	Состав катализатора после опыта в вес. %		
					по O_2	по C_3H_6			Cu^{++}	Cu^{+}	Cu
1	1,5	активная Al_2O_3 (γ- Al_2O_3), уд. поверхн. $287 \text{ м}^2/\text{г}$, $r_{\text{cp}} = 25 \text{ \AA}$, $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$, уд. поверхн. $3 \text{ м}^2/\text{г}$, $r_{\text{cp}} = 62 \text{ \AA}$	90,0	19,3	2,6	0,4	2,5	18,0	18,9	45,4	35,8
2	1,5	$\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$	50	66,8	9,4	1,6	3,2	50,2	45,1	51,1	3,8
3	1,5	Al_2O_3 на металлическом алюминии	13	96,2	13,2	2,2	3,1*	72,0	—	—	—
4	1,5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, уд. поверхн. $3 \text{ м}^2/\text{г}$, $r_{\text{cp}} = 62 \text{ \AA}$	36	20,0	2,2	0,4	2,7	13,6	—	—	0,0
5	1,5	1% Fe_2O_3	52	111,0	15,3	3,4	4,8	57,0	46,3	53,7	—
6	0,5	0,05% ThO_2	40	110,6	15,2	3,3	4,7	57,3	—	—	—
7	1,5	0,013% MoO_3	2,5	105,0	14,4	3,1	3,8	64,0	—	—	—

верхностью и большим средним радиусом пор, прокаленном при 1200° , 18,5%, превращенного пропилен идет на образование карбонильных соединений. Хлориды и фториды щелочных металлов (см. табл. 1) не снижают активности окиси алюминия, хотя принято считать, что эти вещества тормозят процесс полного окисления углеводородов.

Приведенные данные говорят о том, что в качестве носителей для реакции окисления пропилен в акролеин, по-видимому, целесообразно применять инертные пористые материалы, металлический алюминий и крупнопористую α -окись алюминия.

Окисление пропилена на медных катализаторах, нанесенных на окись алюминия

Опыты окисления пропилен на медных катализаторах, нанесенных на окись алюминия, проводились при объемной скорости 2000, соотношении пропилен и кислорода 5,9 : 1 и температуре в зоне катализатора в начале опыта 350° в реакторе, обогреваемом селитряными банями [2]. Продукты реакции анализировались теми же методами, что и при окислении пропилен на пористых материалах. Акролеин определялся полярографически. Следует отметить,

что на всех катализаторах (табл. 2), кроме катализатора 4 с добавкой окиси железа, содержание акролеина в карбонильных соединениях было очень высоко (80—90%). На катализаторе 4, кроме акролеина, полярографически были определены другие карбонильные соединения. Их качественный состав не был идентифицирован.

Как видно из табл. 2, процесс окисления пропилен на катализаторе 1 в условиях опытов протекает весьма бурно, в резко диффузионной области, на что указывает высокий перепад температуры на катализаторе и большое содержание в нем металлической меди после реакции. Последнее, как было показано ранее [6], является качественным признаком протекания процесса окисления пропилен в акролеин в диффузионной области. Съем карбонильных соединений на катализаторе мал, селективность также низка, поскольку при этом образуются в основном кислота и вода. Уменьшение удельной поверхности и увеличение радиуса пор в катализаторе 2 привело к значительному увеличению съема карбонильных соединений и повышению селективности процесса.

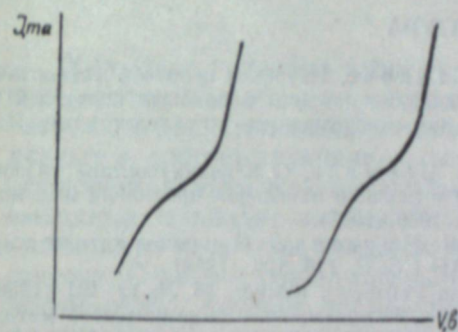


Рис. 1. Полярограмма карбонильных соединений на окисномедном катализаторе, нанесенном на α -окись алюминия, с добавкой железа.

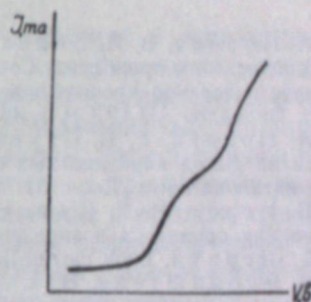


Рис. 2. Полярограмма карбонильных соединений на окисномедном катализаторе, нанесенном на α -окись алюминия, с добавкой окиси молибдена.

Применение в качестве носителя окиси алюминия, нанесенной на металлический алюминий, оказалось весьма целесообразным, т. к. в этом случае (катализатор 3) резко улучшился тепловой режим процесса и соответственно выросли съем карбонильных соединений и селективность.

Добавки различных окислов (Fe_2O_3 , ThO_2 , MoO_3) к изучаемым катализаторам по-разному сказались на реакции окисления пропилен. Добавка окисла железа снизила съем и селективность процесса и, кроме того, изменила качественный состав продуктов реакции, так как полярографически, помимо акролеина, определены другие карбонильные соединения (рис. 1). Добавки окислов тория и молибдена повысили съем карбонильных соединений и селективность процесса, не изменяя качественного состава карбонильных соединений, образующихся при окислении пропилен на окисномедных катализаторах без добавок (рис. 2).

Интересно, что введение окиси молибдена весьма благоприятно сказывается на тепловом режиме процесса, резко уменьшая явления диффузионного торможения.

По-видимому, введением тормозящих добавок можно регулировать свойства окисномедных катализаторов, нанесенных на окись алюминия, значительно уменьшая их активность в реакции полного окисления пропилен.

Выводы

1. Показано, что окись алюминия активна в реакции окисления пропилена, причем в основном она катализирует процесс полного горения до углекислоты и воды.

2. Установлено, что наиболее высокие выходы, и селективность в реакции окисления пропилена в акролеин, в условиях наших опытов, показали окисномедные катализаторы, нанесенные на неактивную, малопористую окись алюминия и на окись алюминия на металлическом алюминии.

3. Показано, что добавки различных окислов (Fe_2O_3 , ThO_2 , MoO_3) сильно изменяют свойства окисномедных катализаторов, нанесенных на окись алюминия.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
24/XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

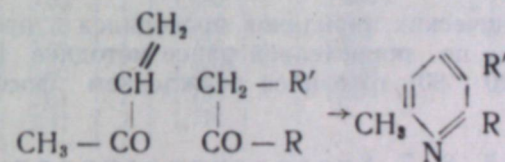
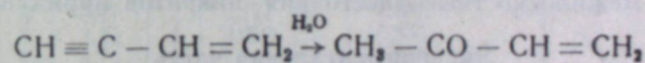
1. Н. И. Попова, В. И. Беляев, Р. Н. Стукова, Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщ. 1. О влиянии природы различных носителей на процесс окисления пропилена в акролеин над окисномедными катализаторами. Изв. Вост. филиалов АН СССР, 1, 40 (1957).
2. Н. И. Попова, Р. Н. Стукова, Е. Е. Вермель, О влиянии состава газовой смеси на выход карбонильных соединений в реакции окисления пропилена над медным катализатором. Докл. АН СССР, 117, 1000 (1957).
3. О. В. Исаев, М. Я. Кушнеров, Л. Я. Марголис, О медном катализаторе окисления пропилена в акролеин. Докл. АН СССР, 119, 102 (1958).
4. П. В. Шервуд, Look carefully at acrolein Petroleum Refiner, 35, №. 12, 151 (1956).
5. А. М. Рубинштейн, В. А. Афанасьев, Использование динамического метода измерения адсорбции паров для определения величины поверхности катализаторов. Изв. АН СССР, ОХН, 1294, 1956.
6. Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщ. 4. Исследование влияния реакционной системы на фазовый состав и активность медного катализатора. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 11, 1960.

Л. И. ВЕРЕЩАГИН, Е. К. ВАСИЛЬЕВ, И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИЦИКЛИЧЕСКИХ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ

Сообщение III

Как было показано ранее [1, 2], алифатические и жирноароматические кетоны способны на гидратирующих катализаторах конденсироваться с винилацетиленом и аммиаком, причем с хорошим выходом образуются соответствующие алкил- и арилзамещенные пиридиновые основания. К этим же пиридиновым основаниям, хотя и с более низкими выходами, приводит взаимодействие аммиака с третичными винилацетиленовыми спиртами, имеющими алифатические и ароматические заместители. Строение образующихся пиридиновых оснований точно соответствует тому, которое предсказывается схемой протекания реакции, предложенной нами в одном из предыдущих сообщений [2]:



NH_3

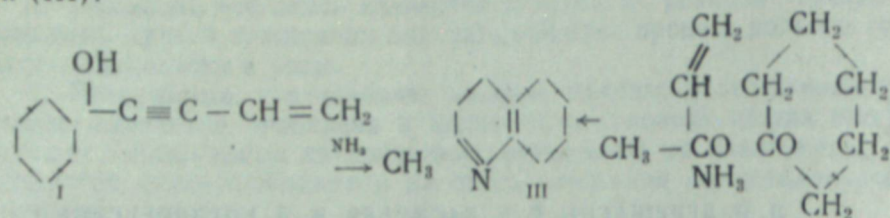
R — алкил или арил,

R' — алкил или водород.

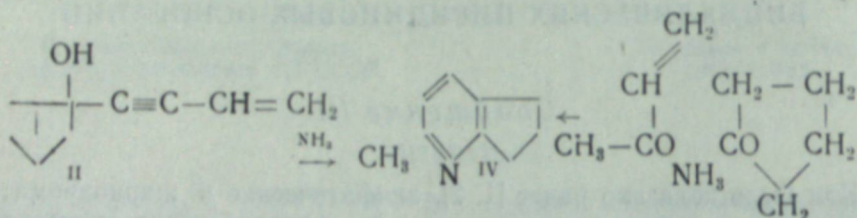
С целью расширения синтетических возможностей этого метода в настоящей работе нами проведена конденсация циклических кетонов с винилацетиленом и аммиаком, а также винилацетиленовых спиртов с аммиаком, при которой согласно приведенной выше схеме должны были бы получаться бициклические пиридины.

В качестве модельных примеров нами выбраны конденсации циклогексанона и циклопентанона с винилацетиленом и аммиаком, а также взаимодействие аммиака с винилэтилциклогексанолом (I) и винилэтилциклопентанолом (II) над катализатором $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (20 : 80). При этом установлено, что каталитическая конденсация циклогексанона с винилацетиленом и аммиаком, а также аммиака с ви-

винилэтинилциклогексанолом (I) дает 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин (III):



В тех же условиях циклопентанон с винилацетиленом и аммиаком, а также карбинол II с аммиаком образуют 2-метил-6, 7-дигидропириндин (IV):



Как и в ранее описанных случаях, выходы целевых пиридинов при синтезе их через винилацетилен и кетоны в несколько раз выше, чем при синтезе через винилацетиленовые спирты.

Получение бициклических пиридинов какими-либо другими методами представляется весьма затруднительным и может быть осуществлено только в результате многостадийного синтеза. В продолжение систематического исследования физических характеристик пиридиновых оснований нами в данной работе сняты ультрафиолетовые спектры и определены межплоскостные расстояния пикратов пиридинов III и IV.

Экспериментальная часть

Синтез бициклических пиридинов проводился в проточной каталитической установке по приведенной ранее методике [3]. Катализатор $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) готовился осаждением фосфата кадмия на окиси алюминия.

2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин (III)

1. Винилэтинилциклогексанол (I) (т. кип. 102—105° при 10 мм Hg, n_D^{20} 1,5185) синтезирован по методу Иоуча из циклогексанона и винилацетилена [4].

28,0 г винилэтинилциклогексанола пропущено над катализатором $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ при 390°, объемной скорости 0,9 час⁻¹, молярное отношение карбинола и аммиака равно 1 : 3. Получено 18,2 г катализата. Последний обработан разбавленной соляной кислотой (1 : 1) для выделения пиридиновых оснований. При перегонке выделенных 5,2 г оснований получены фракции: I фр. с т. кип. до 90° при 12 мм Hg — 0,2 г, II фр. с т. кип. 95—110° при 12 мм Hg — 3,5 г. II фракция представляет собой 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин, который после двукратной перегонки имеет т. кип. 101—103° при 12 мм Hg, n_D^{20} 1,5358, пикрат — т. пл. 154,5—155°, хлорплатинат — т. пл. 192—195°. По литературным данным [5], т. кип. 101—102° при 12 мм Hg, n_D^{20} 1,5310, пикрат — т. пл. 154—157°, хлорплатинат — т. пл. 198°. Выход 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолина составляет 12,7% от теории.

2. Смесь 84,1 г циклогексанона (т. кип. 155—157°, n_D^{20} 1,4500) и 14,9 г винилацетилена одновременно с аммиаком подавалась в каталитическую трубку над катализатором с объемной скоростью 1,4 час⁻¹ при 380° и молярном отношении винилацетилена, циклогексанона и аммиака 1 : 3 : 6 соответственно. Из катализата выделено 15,7 г оснований, при перегонке которых отобраны следующие фракции: I фр. с т. кип. до 95° при 12 мм Hg — 0,6 г, II фр. с т. кип. 95—110° при 12 мм Hg — 11,4 г. Фракция II — 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолин, который после дополнительной перегонки имел т. кип. 101—103° при 12 мм Hg, n_D^{20} 1,5355, пикрат т. пл. 154—155°, хлорплатинат — т. пл. 192—195°. Проба смешения пикрата с аналогичным образцом, полученным из винилэтинилциклогексанола, не имела депрессии температуры плавления. Выход 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолина составляет 25% на пропущенный винилацетилен.

Определение межплоскостных расстояний пикратов и снятие ультрафиолетовых спектров проводилось по методике, описанной нами в предыдущей работе [6]. Рентгенометрические данные пикрата 2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолина представлены в табл. 1. Ультрафиолетовый спектр поглощения хинолина III приведен на рис. 1.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния пикрата
2-метил-5, 6, 7, 8-тетрагидрохинолина

I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
4	9,8	10ш	3,82	3	2,268	1	1,671
9	8,0	7	3,64	4	2,188	2р	1,624
9	7,49	8	3,47	2	2,127	2	1,586
3	6,52	7	3,32	4	2,050	2	1,534
3	6,07	9ш	3,12	4	1,991	1	1,510
3	5,58	9ш	3,00	2	1,880	1	1,484
5	5,22	3	2,76	2	1,820	1	1,468
5	4,83	3	2,68	1	1,774	1	1,431
7	4,47	3	2,60	2	1,758	1	1,325
6ш	4,16	4р	2,51	1	1,739	1	1,300
4	4,00	4	2,41	2	1,716		

Примечание. ш — широкая линия; р — размытая линия.

2-метил-6, 7-дигидропириндин (IV)

1. Винилэтинилциклопентанол (II) (т. кип. 85—87° при 7 мм Hg, n_D^{15} 1,5170) синтезирован из циклопентанона и винилацетилена [4]. Циклопентанон (т. кип. 128—130°, n_D^{20} 1,4360) получен из адипиновой кислоты, нагреванием с гидратом окиси бария [7].

40 г винилэтинилциклопентанола пропущено над катализатором $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ при 390°, объемной скорости карбинола 0,85 час⁻¹ и молярном отношении карбинола к аммиаку, равном 1 : 3. Получено 27,3 г катализата, из которого выделено 2,75 г оснований. Перегонкой последних выделены фракции: I фр. с т. кип. до 72° при 4 мм Hg — 0,2 г, II фр. с т. кип. 72—80° при 4 мм Hg — 1,42 г.

II фракция после дополнительной перегонки имеет т. кип. 76—79° при 4 мм, 190—192° при 640 мм Hg, т. пл. 28—29°, n_D^{30} 1,5277 (пикрат т. пл. 151—152°) и представляет собой 2-метил-6, 7-дигидропириндин,

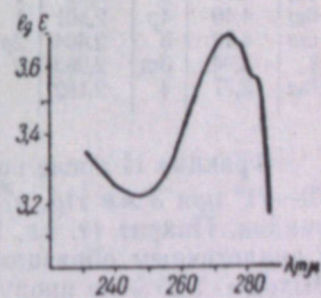


Рис. 1.

Выход 3,7% на пропущенный винилацетиленовый спирт. По литературным данным [8], т. кип. 195—196° при 750 мм Hg, т. пл. 31,8°, пикрат — т. пл. 151°, УФ-спектр, максимум 278 мμ ($\lg \epsilon = 3,8$).

Снят УФ-спектр 2-метил-6, 7-дигидропириндина (рис. 2) и определены межплоскостные расстояния его пикрата (табл. 2).

2. Смесь 27,0 г циклопентанона и 9 г винилацетилена одновременно с аммиаком подавалась в каталитическую трубку в условиях, аналогичных контактированию циклогексанона с винилацетиленом и аммиаком. Получено 22,0 г катализата. Выделенные основания перегонялись, и при этом отобраны фракции: I фр. с т. кип. до 65° при 3 мм Hg — 0,1 г, II фр. 65—75° при 3 мм Hg — 3,450 г.

Таблица 2

Межплоскостные расстояния пикрата
2-метил-6, 7-дигидропириндина

<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
5	9,6	5	3,59	2	2,121	2	1,532
3	8,3	6ш	3,44	3	2,045	1	1,506
8ш	7,52	6ш	3,29	3	1,997	1	1,488
2	6,34	7ш	3,09	2	1,875	1	1,469
2	5,90	7ш	2,97	2	1,819	1	1,431
3	5,49	2	2,75	1	1,783	1	1,371
4	5,11	3	2,67	1	1,758	1	1,323
4ш	4,74	3	2,62	1	1,713	1	1,297
6ш	4,40	4р	2,501	1	1,667	1	1,238
5ш	4,12	3	2,404	2р	1,614	2р	1,168
3	3,94	3ш	2,263	2	1,578	2р	1,164
10ш	3,77	4	2,182				

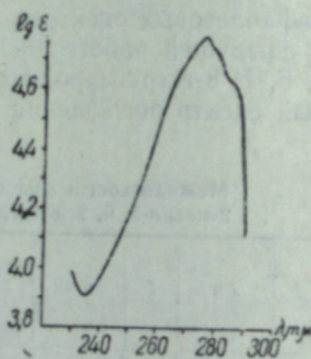


Рис. 2.

Фракция II после повторной перегонки имела т. пл. 28—29°, т. кип. 70—71° при 3 мм Hg, n_D^{20} 1,5275 и представляла 2-метил-6, 7-дигидропириндин. Пикрат (т. пл. 151°) не дал депрессии температуры плавления с аналогичным образцом, полученным из винилэтилциклопентанола. Выход — 15,5% на пропущенный винилацетилен.

Выводы

1. Разработан одностадийный синтез бициклических пиридиновых оснований каталитическим взаимодействием винилацетилена с алициклическими кетонами или соответствующих винилацетиленовых спиртов с аммиаком.

2. Определены межплоскостные расстояния пикратов полученных оснований.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

- И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Синтез пиридиновых оснований на основе винилацетилена. III. Каталитический синтез 2-метил-6-третбутилпиридина и 2-метил-6-арилпиридинов. Изв. АН СССР, ОХН, № 8, 1440 (1960).
- Л. И. Верещагин, И. Л. Котляревский, Синтез пиридиновых оснований на основе винилацетилена. V. Конденсация кетонов с метилвинилкетонами и аммиаком. Изв. АН СССР, ОХН, № 9, (1960).

- И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, Каталитическое взаимодействие диметилвинилэтилкарбинола с аммиаком. Изв. АН СССР ОХН, № 4, 715 (1959).
- И. Н. Назаров, А. Елизарова, Производные ацетилена. Реакция Гриньяра с магниобромвинилацетиленами. Изв. АН СССР, ОХН, 189 (1940).
- И. Хейльброн, Т. Бэнбери, Слов. орг. соед. ИИН, М. 1949.
- И. Л. Котляревский, Е. К. Васильев, Л. И. Верещагин, Некоторые физические характеристики 2-метил-6-Р-пиридинов, сообщение II. Изв. СО АН СССР, № 9, 52 (1959).
- Синтезы органических препаратов, I т. стр. 518, Изд-во ИЛ, М., 1949.
- V. Basu, Science and Culture, 2, 466 (1937), С. А. 31, 6658.

А. А. КРИЧКО, А. В. ЛОЗОВОЙ, Д. П. ПЧЕЛИНА,
Л. С. СОВЕТОВА, Л. Н. ШАГИНА

ПОЛУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ
ИЗ НЕПИРОЛИЗОВАННОЙ СМОЛЫ
ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОГО КОКСОВАНИЯ КУЗНЕЦКИХ УГЛЕЙ

При производстве формованного металлургического топлива из газовых и слабоспекающихся углей методом непрерывного коксования, разработанным в ИГИ АН СССР под руководством Л. М. Сапожникова, могут быть получены непиролизованные смолы в количестве 10—12% от перерабатываемого угля, являющиеся сырьем для производства химических продуктов [1, 2]. Эти смолы выделяются в стадиях формования нагретого угля и прокаливания формованных изделий в печах с внешним обогревом при отборе летучих «на холодную сторону» из верхней части печи.

Задачей настоящего исследования являлась разработка способа максимального превращения непиролизованной смолы в необходимые народному хозяйству химические и другие продукты.

Для исследования брались смолы формования и прокаливания, полученные на опытной установке непрерывного коксования Харьковского коксохимического завода при переработке шихты кузнецких углей, состоящей из 50% угля шахты Абашевская 3-4 и 50% угля ЦОФ Тайбинская и имеющей $A^c = 7,49\%$, $V^c = 26,77\%$, $S^c = 0,64\%$.

Характеристики смол и их фракций приведены в табл. 1 и 2.

Для настоящей работы использована смола, полученная в стадии прокаливания, составляющая до 80% жидких летучих продуктов процесса. Смола, выделяющаяся в стадии формования угля, также представляет интерес в качестве сырья для получения химических продуктов, так как содержит 70% богатых ароматическими соединениями дистиллятных фракций (см. табл. 1). В газах, выделяющихся при прокаливании формованных угольных изделий, содержится около 21 г/м³ газового бензина, пригодного для производства ароматических и непредельных углеводородов.

Смола перерабатывалась по следующей схеме (см. рисунок):

1. Разгонка смолы под атмосферным давлением.
2. Выделение из дистиллята фенолов, азотистых оснований и н-парафинов.
3. Переработка нейтрального депарафинированного дистиллята в низкокипящие ароматические углеводороды и другие продукты.

Разгонка смолы на фракции проведена в кубе емкостью 30 л в токе азота. Выход фракций (вес. % на безводную смолу) составил: до 170°—5,9%, 170—360°—54,3%, пек (с температурой плавления +78°)—38%, газ + потери—1,4%.

* Состав газа прокаливания (в объемн. %): $CO_2 + H_2S = 5,2-9,8$; $CO = 7,8-15,0$; $C_n H_{2n} = 0,7-1,0$; $C_n H_{2n+2} = 21,5-26,1$; $H_2 = 47,2-50,1$; $N_2 = 4,5-8,5$; $O_2 = 0,5-1,1$.

Пек испытывался в качестве связующего при брикетировании тощих каменных углей и по данным лаборатории брикетирования ИГИ АН СССР оказался вполне пригодным. Для получения брикетов с прочностью на сжатие около 100 кг/см², влагопоглощением—0,5% требуется 6—8% пека от веса угля.

Таблица 1

Характеристика непиролизованных смол, полученных при производстве формованного металлургического топлива из кузнецких углей методом непрерывного коксования

Показатели	Смола, полученная в стадии	
	формования угля при 415°	прокаливания формованных изделий до 850°
<i>I. Характеристика смолы</i>		
1. Удельный вес, d_4^{20}	0,9770	1,0407
2. Содержание асфальтенов, вес. %	12,1	26,8
3. Содержание карбондов, вес. %	2,1	0,5
4. Фракционный состав, вес. %		
до 170° выкипает	4,2	5,9
> 230° >	15,5	16,7
> 270° >	30,8	28,6
> 300° >	43,7	36,3
> 325° >	52,0	44,6
> 360° >	70,1	60,6
выше 360°+потери	29,9	39,4
<i>II. Характеристика фракции с т. кип. 170—360°</i>		
1. Содержание фенолов, вес. %	21,3	28,8
2. Содержание азотистых оснований, вес. %	3,5	6,4
3. Нейтральная часть фракции		
а) удельный вес, d_4^{20}	—	0,9285
б) йодное число	—	54,2
в) элементарный состав, %		
C	—	87,05
H	—	10,40
S	—	0,30
N	—	0,44
г) групповой химический состав (%)	объемн. %	вес. %
н-парафины		13,7
непредельные углеводороды	36,4	4,9
изопарафины + нафтены		7,3
моноциклические ароматические углеводороды	48,0	19,5
бициклические углеводороды		43,4
нейтральные кислородные соединения	15,6	11,0
потери при анализе	—	0,2

Из свежеперегранных фракций смолы с температурой кипения до 360° выделялись фенолы 10% раствором NaOH и азотистые основания—10% H₂SO₄. Растворы фенолятов и солей азотистых оснований промывались для извлечения эмульгированных масел смесью бензола и бензина, которая отгонялась, а экстракт прибавлялся к нейтральному продукту.

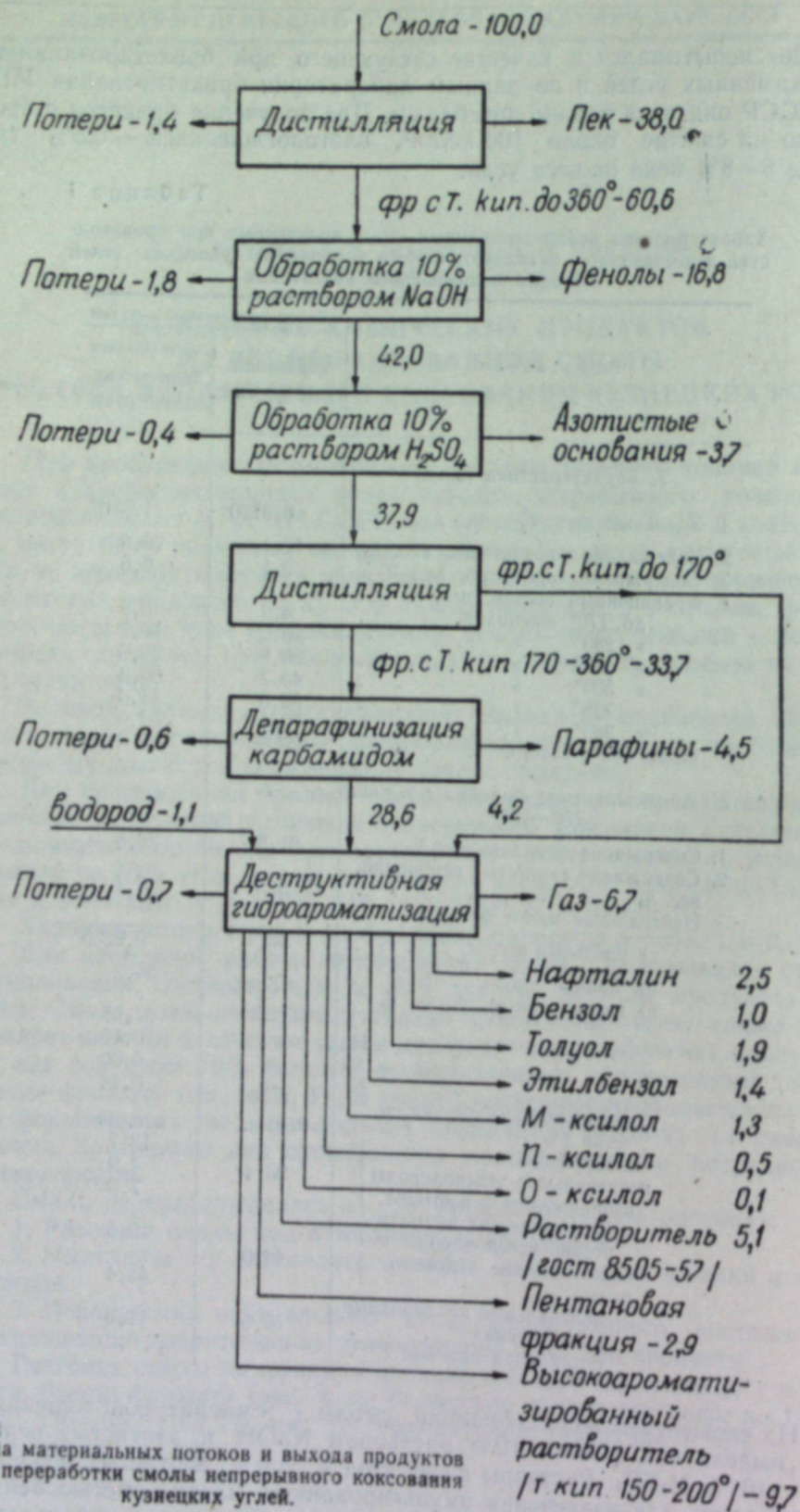


Схема материальных потоков и выхода продуктов (%) переработки смолы непрерывного коксования кузнецких углей.

Количество выделенных фенолов составило 16,8%, азотистых оснований — 3,7% а нейтральной фракции с температурой кипения до 360° — 38,3%, в расчете на исходную смолу (потери 1,8%). Остаточное содержание фенолов менее 1%.

Таблица 2

Характеристика фракций смол

Условия получения смолы	Показатели	Температура кипения фракций, °С			
		до 170	170—230	230—270	270—300
Формование угля при 415°	Удельный вес, d_4^{20}	0,8152	0,8831	0,9310	0,9486
	Содержание фенолов, вес. %*	11,5	19,8	27,5	19,0
Прокаливание формованных изделий до 850°	Удельный вес, d_4^{20}	0,8746	0,9381	0,9593	0,9759
	Содержание фенолов, вес. %*	18,7	37,9	33,7	25,6

* В том числе карбоновые кислоты, содержание которых менее 1%.

По данным Н. А. Давтян и М. К. Дьяковой [3], суммарные фенолы с температурой кипения до 320°, выделенные из дистиллята смолы непрерывного коксования кузнецких углей, содержат 0,9% фенола, 6,2% о-крезола, 3,8% м-крезола, 10,8% п-крезола, 34,1% ксиленолов (т. кип. до 225°), 29,7% высших одноядерных алкилфенолов и 14,5% бициклических фенолов. Суммарные фенолы с температурой кипения до 320° (а возможно и до 360°) могут быть использованы в качестве сырья при производстве клея для древесно-стружечных формованных изделий.

Нейтральный дистиллят смолы с т. кип. 170—360°, содержащий около 18% парафинов, обрабатывался кристаллическим карбамидом (100 : 60) при 20° в присутствии метанола для выделения н-парафинов. Полученный комплекс отфильтровывался, промывался ацетоном, насыщенным карбамидом, и разлагался водой при 60°. Парафины отделялись, а водный раствор экстрагировался легким бензином. Выход н-парафинов составлял 13—15% от нейтрального дистиллята смолы. Парафины имели т. пл. 17°, $n_D^{20} = 1,4340$, йодное число — 3,0. Фракционный состав (в объемных %): н. к. — 210°, 220°—2%, 230°—4,0%, 240°—8,0%, 250°—15,0%, 260°—22,0%, 270°—30,0%, 280°—37,5%, 290°—44,5%, 300°—53,0%, 310°—63,0%, 320°—71,0%, 330°—81,5%, 340°—91,0%, 345° (конец кипения) — 94,0%. Элементарный состав (%): С = 85,06, Н = 14,84, S = 0,06, N = 0,01. В результате хроматографического разделения парафинов на силикагеле получено (вес. %): 18,1% продукта с $n_D^{20} = 1,4318$, 79% — $n_D^{20} = 1,4328$, 1,1% — $n_D^{20} = 1,4385$ и 0,8% — $n_D^{20} = 1,4793$.

Из этих данных следует, что примесь ароматических углеводородов в выделенных н-парафинах очень мала. Остаточное содержание н-парафинов в сырье — 1,7%.

Таким образом, в результате перегонки смолы и разделения дистиллята могут быть получены (вес. % от смолы):

- | | |
|------------------------|---------|
| 1) фенолы | — 16,8% |
| 2) азотистые основания | — 3,7% |
| 3) н-парафины | — 4,5% |

4) нейтральный депарафинированный дистиллят	— 32,8%
5) пек	— 38,0%
6) потери	— 4,2%

Для получения ароматических углеводородов C_6-C_8 , нафталина, растворителей и других продуктов нейтральный депарафинированный дистиллят был подвергнут переработке методом деструктивной гидроароматизации [4].

Процесс деструктивной гидроароматизации сырья каменноугольного происхождения, содержащего 60—80% ароматических углеводородов и кипящего в широких пределах (до 360°), проводится под давлением 75—100 ат, при температуре 515—525° в присутствии катализатора $MnO_2 + Al_2O_3$. Он позволяет получать смеси углеводородов с температурой кипения до 150—200° (и выше), содержащих около 60% ароматических углеводородов, образующихся в результате дезалкилирования моноциклических ароматических углеводородов, деструктивной гидрогенизации бициклических ароматических и гидроароматических углеводородов, гидрирования нейтральных кислородных соединений, имеющих ароматическое ядро, и некоторых других реакций.

Опыты по деструктивной гидроароматизации нейтрального дистиллята смолы осуществлялись в лабораторной проточной установке с емкостью реактора 0,2 л по сменно-циклической схеме, когда в течение 120—150 час. осуществляется цикл гидроароматизации, а затем (5—10 час.) цикл регенерации катализатора кислородсодержащими газами для удаления отложений кокса, составляющих за рабочий цикл 4—6% от веса катализатора или около 0,05% от веса пропущенного сырья. После многократных регенераций, при общей длительности эксплуатации катализатора свыше 1000 час., активность катализатора не уступает первоначальной [4].

В процессе гидроароматизации исходного сырья (табл. 3) — смеси, состоящей из 15% фракции с температурой кипения до 170° и 85% —

Таблица 3

Характеристика сырья для процесса деструктивной гидроароматизации

Показатели	Нейтральная фракция смолы	
	с т. кип. до 170°	нейтральная депарафинированная фракция смолы с т. кип. 170—360°
1. Удельный вес, d_4^{20}	0,8230	0,9530
2. Групповой химический состав (в объемн. %):		
а) парафиновые, нафтеновые и непредельные углеводороды	41,0	10,6*
б) ароматические углеводороды	52,0	73,2
в) нейтральные кислородные соединения	7,0	16,2
3. Элементарный состав (%):		
С	87,30	87,72
Н	11,45	9,60
S	0,17	0,35
N	0,12	0,44
O	0,96	1,89
(по разности)		

* Содержание n-парафинов — 1,7%.

170—360°*, образуется гидроароматизат, кипящий до 200°, и более высококипящий остаток («возвратное масло»), содержащий до 13—15% нафталина (табл. 4, опыт. 1). Для полного превращения остатка необходимо его возвращение в цикл гидроароматизации и переработка в смеси 55 : 45 с исходным сырьем (см. табл. 4, опыт 2). В узкой фракции гидроароматизата, кипящей в интервале 210—230°, содержится нафталин в концентрации 70%, при выделении которого соотношение сырья и возвратного масла в рабочей смеси для гидроароматизата составит 50 : 50.

Таблица 4

Выход и состав продуктов деструктивной гидроароматизации нейтральной депарафинированной фракции с температурой кипения до 360° смолы кузнецких углей

Условия опыта	№ опыта			
	1	2		
Давление, ат	100	100		
Температура, °С	515—520°	515—525°		
Объемная скорость, кг/л катализатора в час	0,74	0,53		
Состав сырья (исходное — возвратное масло)	исходное	45 : 55		
Выход гидроароматизата, вес. %	82,5	88,3*		
Характеристика гидроароматизата				
Пределы кипения фракций, °С	Содержание фракций, вес. %	Содержание ароматических углеводородов, вес. %	Содержание фракций, вес. %	Содержание ароматических углеводородов, вес. %
до 60°	8,0	—	4,8	—
60—95°	5,5	26,0	4,9	33,3
95—122°	8,6	42,1	5,8	52,2
122—150°	5,3	59,1	7,9	68,7
150—200°	16,5	68,4	16,1	81,7
выше 200°	56,1	—	60,5	90,0

* Элементарный состав (%): С = 90,23; Н = 9,80; S = 0,015; N нет.

Гидроароматизат, получающийся при безостаточной переработке возвратного масла в количестве 78,8% на рабочую смесь (табл. 5), является сырьем для получения, с помощью широкоизвестных в коксо- и нефтехимической промышленности методов, бензола, толуола, ксилолов, этилбензола, растворителей, изопентана; из рециркулирующего возвратного масла может быть выделен нафталин.

Полный материальный баланс процесса гидроароматизации приведен ниже, в нем указан потенциально возможный выход ароматических углеводородов C_6-C_8 . Этот выход может быть увеличен, если фракция с температурой кипения 150—200° будет подвергнута вторичной гидроароматизации вместо использования ее в качестве растворителя.

* Это соотношение взято на основании баланса переработки смолы.

Таблица 5

Характеристика гидроароматизата с температурой кипения до 200°

Температура кипения фракций, °С	Содержание фракций, вес. %	Групповой химический состав фракций, вес. %		
		ароматические углеводороды	парафины	нафты
до 60°	12,2	—	изопентан—22,4 н-пентан—43,8	—
60—95°	12,4	33,3	40,8	25,9
95—122°	14,7	52,2	30,2	17,8
122—150°	20,0	68,7*	19,0	12,3
выше 150°	40,7	81,7	18,3	

* По данным С. Н. Андреева (ИОХ АН СССР), о-ксилол — 4%, м-ксилол — 40%, п-ксилол — 12%, этилбензол — 44%.

Общая схема и материальные потоки переработки смолы производства формованного металлургического топлива методом непрерывного коксования газовых и слабоспекающихся кузнецких углей приведены на стр. 90.

Материальный баланс процесса деструктивной гидроароматизации нейтральной депарафинированной фракции с температурой кипения до 360°, вес. %

Введено:	
1. Сырья	100,0
2. Водорода	3,4
Итого	103,4
Получено:	
1. Пентановая фракция с т. кип. до 60°	8,8
2. Бензол	3,0
3. Толуол	5,7
4. О-ксилол	0,4
5. М-ксилол	4,0
6. П-ксилол	1,2
7. Этилбензол	4,4
8. Дезароматизированная фракция с т. кип. 60—150°	15,7
9. Высокоароматизированная фракция с т. кип. 150—200°	29,5
10. Нафталин	7,7
11. Газ: CO ₂ + H ₂ S — 2,2; CO — 1,0 C ₁ — 1,0; C ₂ — 7,5; C ₃ — 1,8; C ₄ — 6,8	20,3
12. Потери	2,7
Итого	103,4

Выход ценных химических продуктов по разработанной комплексной схеме составляет около 50%, пека — 38%; расход водорода — 1,1% от веса смолы.

Выводы

1. На основании экспериментального исследования разработана принципиальная схема переработки непирилизованной смолы процесса непрерывного коксования кузнецких углей, составлен материальный баланс и определены материальные потоки схемы.

2. Показано, что при переработке смолы, получаемой в стадии прокалывания формованного топлива из кузнецких углей, могут быть получены (вес. % от смолы): фенолы суммарные с т. кип. до 360° — 16,8%, азотистые основания — 3,7, н-парафины — 4,5, нафталин — 2,5, ароматические углеводороды C₆—C₈ — 6,2, растворители — 14,8, лек — 38,0, газы (главным образом состава C_nC_{2n+2}) — 6,7%. Расход водорода составляет 1,1% от веса смолы.

Институт горючих ископаемых
АН СССР

Поступила в редакцию
12/XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Сапожников, А. З. Юровский, Новая техника коксования и обогащения углей. Изд. АН СССР, 1956.
2. М. Емцев, А. А. Кричко. Тр. Ин-та горючих ископаемых, т. X, стр. 155, М., 1959.
3. Н. А. Давтян, М. К. Дьякова. Изв. АН СССР, ОТН (Металлургия и топливо), № 4, стр. 250, 1959.
4. А. И. Блонская, А. А. Кричко, А. В. Лозовой, Д. Л. Муселевич. Сб. Вопросы химической переработки топлив Восточной Сибири. Изд. АН СССР, М., 1958.

М. Н. ЗЫРЯНОВ

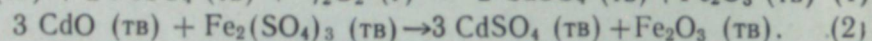
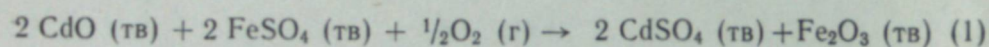
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИ КАРМИЯ С СУЛЬФАТАМИ ДВУХ- И ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Выявилась необходимость изучения реакций взаимодействия окиси кадмия с сульфатами двух- и трехвалентного железа как основных реакций процесса сульфатизации этих продуктов твердыми сульфатами железа. Данных по изучению этих реакций в условиях повышенной температуры в литературе нет.

По уравнению

$$\Delta Z = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298} - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad [1]$$

были вычислены значения изобарного потенциала и констант равновесия реакций



Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения изобарного потенциала
и констант равновесия реакций (1) и (2)

Реакции	Температура 723°K		Температура 873°K	
	ΔZ	Kp	ΔZ	Kp
(1)	-128797	$10^{38,8}$	-131622	$10^{39,1}$
(2)	-63793	$10^{19,3}$	-718917	$10^{30,4}$

Это значит, что равновесие реакций взаимодействия окиси кадмия с сульфатами двух- и трехвалентного железа сдвинуто в сторону образования сульфата кадмия и окиси железа, т. е. должны протекать реакции сульфатизации окиси кадмия сульфатами железа.

С целью подтверждения результатов термодинамических расчетов проводились экспериментальные исследования этих реакций в условиях обжига смеси. При этом рассматривались действия температуры, соотношение сульфата и окиси, влияние имеющихся в смеси других окислов и продолжительности обжига на степень взаимодействия компонентов смеси.

В ходе исследования применялись ч. д. а. препараты, из которых готовилась смесь компонентов стехиометрического состава в соответствии

с уравнениями (1) и (2) или смесь с некоторым избытком сульфата железа.

Реакции изучались на специальной установке. Кварцевая лодочка с исследуемой смесью помещалась в реакционную кварцевую трубку, обогреваемую трубчатой печью. Для создания герметичности в зоне протекания реакций один конец реакционной трубки был запаян, второй — закрыт шлифованной крышкой. Для помещения термопары со стороны запаянного конца имелась капсула, доходящая до середины трубки. Крышка имела три отвода. Один из них был присоединен к водоструйному насосу, за счет которого поддерживалось атмосферное давление в реакционной зоне. Давление контролировалось водяным манометром, присоединенным со вторым отводом. Третий отвод предназначался для подачи воздуха в случае применения сульфата закиси железа.

Методика исследований

Навеска смеси, состоящей из соответствующих количеств CdO и FeSO₄ или Fe₂(SO₄)₃, помещалась в заранее прокаленную до постоянного веса и взвешенную кварцевую лодочку. Лодочка с навеской исследуемой смеси ставилась в точно фиксированном положении с таким расчетом, чтобы центр ее приходился в зоне самой высокой температуры. До помещения навески в реакционную трубку температура поднималась на 20—30° выше заданной, после чего ставилась лодочка с навеской. При этом температура падала и время достижения заданной температуры считалось началом опыта. Температура измерялась и поддерживалась на заданном уровне с точностью ±5° при помощи платино-платинородиевой термопары и автотрансформатора.

При нагревании воздух из реакционной трубки вытеснялся воздухом, пропущенным через растворы KOH, H₂SO₄ и прокаленный CaCl₂. Очищенный и осушенный таким образом воздух подавался из газометра со скоростью 1—2 л/час, пока температура не достигала заданной величины. При применении сульфата трехвалентного железа подача воздуха прекращалась с помещением навески в реакционную зону. В случае использования сульфата двухвалентного железа необходимое количество кислорода подавалось из кислородного баллона. Ток его был постоянный и контролировался микрореометром.

По окончании опыта навеска с лодочкой охлаждалась в эксикаторе до комнатной температуры, затем взвешивалась и после отделения от лодочки измельчалась и направлялась на фазовый химический и рентгенофазовый анализы.

Газовые продукты анализировались на содержание серного, сернистого ангидридов и кислорода путем поглощения их соответствующим поглотителем по стандартной методике [2].

Результаты измерений

Влияние температуры на степень взаимодействия окиси кадмия с сульфатами железа изучалось при стехиометрическом соотношении компонентов и продолжительности опытов 4 часа (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что степень взаимодействия окиси кадмия с сульфатом окиси железа при стехиометрическом соотношении реагирующих веществ достигает максимума (80%) в интервале температур 500—600°. В случае же избытка сульфата, в частности

сульфата закиси железа, для достижения максимальной степени взаимодействия достаточна температура 400°.

Рентгенофазовый анализ твердых продуктов реакций показывает, в основном, содержание сульфата кадмия и высшей окиси железа. Менее

Таблица 2

Влияние температуры на степень взаимодействия окиси кадмия с сульфатами железа

Температура, °C	Содержание SO ₂ в твердом продукте реакции		Перешло CdO в сульфатную форму		Степень разложения исх. сульфата железа
	г	% к содержанию в исходной смеси	г	% к содержанию CdO в исх. смеси	
Fe ₂ (SO ₄) ₃					
300	0,51	81,6	0,55	55	73
400	0,53	84,8	0,76	76	91
500	0,51	81,6	0,81	81	100
600	0,52	83,4	0,80	80	100
700	0,32	51,1	0,52	52	100
Fe ₂ SO ₄ *					
150	0,93	100	0,75	75	51
300	0,74	79,6	0,93	93	83
400	0,68	73,0	0,975	97,5	92
600	0,61	34,5	0,98	98	100

* опыты проведены с 50% избытком FeSO₄ от стехиометрии.

интенсивные линии относились к окиси кадмия. Выше 500° сульфат железа разлагается практически нацело. При температуре 150—400° в состав твердых продуктов реакций входит еще и неразложившийся сульфат железа. В твердых продуктах реакции, проведенной при температуре 700°, рентгенофазовым анализом, кроме линий, принадлежащих окислам и сульфатам кадмия и железа, были зафиксированы

Таблица 3

Влияние количества Fe₂(SO₄)₃ на степень взаимодействия окиси кадмия с сульфатом окиси железа

Количество Fe ₂ (SO ₄) ₃ % к стехиометрии	Содержание SO ₂ в твердом продукте реакции		Перешло CdO в сульфатную форму	
	г	% к содерж. в исходной смеси	г	% к содерж. CdO в исходной смеси
100	0,51	81,6	0,81	81
115	0,62	86	0,97	97
150	0,74	78,8	0,98	98
200	0,81	65	0,94	94

температуре 700° предполагается появление новой фазы — феррита кадмия.

Влияние количества сульфата железа на взаимодействие между окисью кадмия и сульфатом окиси железа было изучено при температуре 500° и времени реакции 4 часа (табл. 3).

Увеличение количества сульфата железа (табл. 3) выше стехиометрического приводит к повышению степени взаимодействия окиси кадмия с сульфатом железа. При избытке сульфата железа 15—50% к стехиометрии окись кадмия почти нацело переходит в сульфатную форму.

Влияние окислов свинца и цинка. В некоторых металлургических продуктах содержание окисей свинца и цинка в несколько раз превышает содержание окиси кадмия. В процессе сульфатизации сульфатами железа указанные окиси могут оказать влияние на степень

Таблица 4

Влияние окисей свинца и цинка на степень сульфатизации окиси кадмия

Соотношение	Степень сульфатизации окислов, %			Степень перехода металлов в раствор, %		Состав газовой фазы по весу, % от суммы SO ₂ +SO ₃	
	свинца	цинка	кадмия	цинка	кадмия	SO ₂	SO ₃
MeO:CdO O:1	—	—	96,5	—	95,5	93,2	6,8
PbO:CdO 1:1	~100	—	98	—	97	88,8	11,2
25:1	89	—	98,5	—	96,8	100	нет
ZnO:CdO 1:1	—	99	99,5	98	~100	91	9
5:1	—	98	98,3	97,5	98	98,5	1,5

перехода окиси кадмия в сульфатную форму. Поэтому изучалось влияние окисей свинца и цинка на степень сульфатизации окиси кадмия сульфатом окиси железа при весовых соотношениях PbO : CdO = 25 : 1, 1 : 1 и ZnO : CdO = 5 : 1, 1 : 1. Опыты проводились в атмосфере инертного газа (азота) при температуре 500°, продолжительности обжига 4 часа, расходе сульфата железа 115% от теоретически необходимого количества на сульфатизацию всех окислов, присутствующих в смеси. Из реакционной трубки в течение часа перед нагреванием воздух вытеснялся очищенным азотом, подаваемым из баллона со скоростью 1 л/час. Технический азот очищался пропусканием его через насыщенный раствор хлористого

Таблица 5

Влияние продолжительности обжига на степень взаимодействия окиси кадмия и сульфатов железа

Продолжительность, час.	Степень перехода окиси кадмия в его сульфат	
	г	% к содержанию в исходной смеси
Fe ₂ (SO ₄) ₃		
1	0,9	90
2	0,945	94,5
3	0,96	96
4	0,975	97,5
4*	0,978	97,8
6	0,98	98
FeSO ₄		
1	0,94	94
2	0,97	97
4	0,985	98,5

* Температура 600°.

аммония в водном аммиаке в присутствии металлической меди. Для уменьшения тока азота во время протекания реакции скорость подачи его регулировалась с таким расчетом, чтобы давление в реакционном пространстве не превышало атмосферного больше, чем на 2—4 мм вод. ст.

Приведенные в табл. 4 результаты опытов показывают, что при незначительном избытке сульфата железа (15%) до высокой степени сульфатизируются все окиси и совместное нахождение окислов свинца и цинка с окисью кадмия на степень сульфатизации последней влияния не оказывает. При водном выщелачивании твердых продуктов реакций сульфаты цинка и кадмия переходят в раствор почти нацело. Кроме сульфатов металлов, основным твердым продуктом реакций является высшая окись железа Fe₂O₃. В газообразных продуктах преобладает серный ангидрид.

Влияние продолжительности обжига на степень взаимодействия окиси кадмия с сульфатами железа изучалось при температуре 500° и избытке сульфата железа 15% к теоретически необходимому количеству. Результаты опытов помещены в табл. 5.

Из приведенных в табл. 5 данных следует, что реакции взаимодействия окиси кадмия с сульфатами двух- и трехвалентного железа протекают довольно быстро и заканчиваются в основном за первый час. Значительная скорость этих реакций соответствует выполненным величинам энергии активации, которые равны ~ 3200 кал при взаимодействии окиси кадмия с сульфатом окиси железа и ~ 3000 кал — с сульфатом закиси железа.

В соответствии с вычисленными значениями констант скорости исследованные реакции протекают как гетерогенные реакции второго порядка.

Выводы

1. Реакции взаимодействия окиси кадмия с сульфатами двух- и трехвалентного железа в интервале температур $150-700^\circ$ протекают с образованием сульфата кадмия и окиси железа. Причем они сдвинуты в сторону образования сульфата кадмия и окиси железа.

2. Более полное взаимодействие происходит при участии в реакции сульфата железа в количестве 115—150% от стехиометрии.

3. Высказано предположение об образовании феррита кадмия при температуре 700° .

Иркутский совнархоз

Поступила в редакцию
9/VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии. ИЛ, 1954.
2. Б. Г. Еремина, Газовый анализ. Госхимиздат, 1955.

В. Г. РЕЙФМАН

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВИРУСА L И ВИРУСА X НА КАРТОФЕЛЕ В ПРИМОРСКОМ КРАЕ

Проведенное нами в последние годы обследование посевов картофеля в Приморском крае показало широкое распространение здесь вирусных заболеваний. Мы изучали заболевания картофеля, вызываемые, главным образом, вирусами L и X. В настоящей работе излагаются результаты этих исследований.

Вирус L (скручивания листьев)

Скручивание листьев встречается на посевах опытных учреждений, государственных участков по сортоиспытанию картофеля и в производственных условиях.

Таблица 2

Учет пораженных скручиванием
листьев растений на Спасском
сортоучастке, 1959 г. (в %).

Сорта	Всего	Поражен- ных скру- чиванием листьев
Агрономический . . .	79,5	67,0
Пушкинский . . .	57,5	55,5
Юбель	39,0	29,5
Берлинген	53,0	34,0
Пауль Вагнер	53,5	49,5
Уктусский	89,0	0,5
Зикинген	42,0	1,0

Таблица 1

Учет пораженных скручиванием листьев
растений на опытном участке (в %)

Сорта	1958		1959	
	всего	пора- женных скручи- ванием листьев	всего	пора- женных скручи- ванием листьев
Кобблер	14,6	2,3	26,6	11,6
Курьер	2,2	2,2	6,0	4,0
Пауль Вагнер	1,0	1,0	35,7	32,7
Берлинген	4,1	—	74,0	67,0
Зикинген	4,6	—	24,1	12,0
Агрономический	—	—	48,4	29,4
Индийский	—	—	53,9	34,5
Вольтман	—	—	19,1	17,7

В 1958 г. из разных хозяйств края мы завезли на опытный участок в Ботаническом саду Дальневосточного филиала СО АН СССР ряд сортов картофеля. В период цветения был проведен учет больных растений (табл. 1), показавший небольшой процент растений, пораженных скручиванием листьев. Однако уже на второй год, в следующем потомстве, больных растений стало во много раз больше. На сорте Пауль Вагнер на Приморской сельскохозяйственной опытной станции заболевание получило столь большое развитие, что станция вынуждена была прекратить производство элиты этого сорта.

На сортоучастках Приморья скручивание листьев распространено настолько, что на некоторых из них (табл. 2) не дает возможности объективно оценивать испытываемые сорта.

В производственных условиях это заболевание также широко распространено, в результате чего полностью выпали из посевов такие сорта, как Мажестик и Розафолия. Поражается им и сорт Пауль Вагнер, один из лучших столовых сортов, культивируемых в крае (табл. 3).

Таблица 3

Учет пораженных скручиванием листьев растений на производственных посевах сорта Пауль Вагнер, 1958 г. (в %)

Район	Хозяйство	Всего	Пораженных скручиванием листьев
Шкотовский	Совхоз № 6	12,2	9,1
Партизанский	» «Находкинский»	16,0	15,8
»	Сучанская МТС	29,3	29,3
Михайловский	Совхоз «Дубининский»	4,0	4,0
Черниговский	Колхоз «Красное знамя»	17,6	15,3
Чкаловский	Совхоз «Александровский»	42,0	40,0
»	»	2,0	1,7
»	Колхоз «Штаб Борисова»	1,6	—
Кировский	» «Ленинский путь»	3,6	1,6
»	» «Челюскинец»	10,3	10,3
»	Совхоз «Кировский»	19,0	19,0
Калининский	Колхоз «Червона Украина»	11,0	9,0
Чугуевский	» им. Лазо	2,0	2,0
Пожарский	Губеровское опытное поле	20,4	13,5

Известно, что скручивание листьев может быть результатом различных причин: ризоктониоза, черной ножки, нарушения физиологических отправления растений в результате почвенной засухи или внесения в почву избыточных доз хлористых удобрений, вызывается оно также вирусной инфекцией.

Проведенный во время обследования осмотр растений и учет экологических условий показали, что основной причиной заболевания следует считать вирусную инфекцию.

Вирус *L*, вызывающий скручивание листьев, относится к группе желтух и в электронном микроскопе наблюдается в виде шарообразных образований. Это единственный вирус картофеля, передающийся насекомыми и не передающийся втиранием инфекционного сока. Инфекция передается прививкой и тлями. Основным переносчиком является *Myzus persicae* Sulz, однако имеются данные, что заболевание могут передавать и другие насекомые — *M. ascalonicus* Doncaster, *Neomyzus circumflexus* Buckt., *Aulacorthum pseudosolani* Theob., *Macrosiphon solanifolii* Ashm. [1].

Вебб, Ларсон и Воккер [2] выделили четыре группы штаммов в зависимости от симптомов на растении *Physalis floridana* Rydb.

Признаки болезни следующие. В первый год после инфекции края долек верхних листьев слегка закручиваются, наблюдается легкий хлороз, появление антоциановой окраски по краям нижней стороны долек. Черешки листьев и боковые побеги располагаются у больных растений под более острым углом к главному стеблю, чем у здоровых. На второй и третий год патологические признаки усиливаются. Скручиваются вдоль срединной жилки уже все листья и становятся кожистыми и хрупкими (отчего при соприкосновении шуршат). Усиливается хлоротичная окраска. Ветвление у пораженных растений более слабое, рост подавлен. На верхушках долек нижних листьев появляются многочисленные мелкие некрозы.

У больных растений нарушается отток углеводов из листьев, и последние переполняются крахмалом. Во флоэме стеблей и клубней пораженных растений образуются пробки из полисахарида каллезы, закупоривающие ситовидные трубки. Иногда скручивание листьев сопровождается сетчатым некрозом клубней. В условиях Приморья нам пришлось только однажды — в засушливом 1958 г., когда сильно проявилось скручивание листьев на сорте Курьер в Чкаловском районе, — наблюдать в клубнях этот некроз.



Рис. 1. *Physalis floridana* Rydb. с привитыми побегами картофеля сорта Пауль Вагнер: слева — здоровое, справа — пораженное скручиванием листьев.

Существует ряд способов диагностики вируса *L* [3—13]. В своей работе мы использовали метод диагностики путем прививки черенков растений сортов Мажестик и Пауль Вагнер на индикатор *Physalis floridana* и колориметрический метод Игель — Ланге.

В теплице в горшках были выращены растения *Physalis floridana*. У хорошо развитых экземпляров срезалась верхняя часть стебля и в расщеп прививалась верхушечная часть побегов здоровых и пораженных скручиванием листьев растений картофеля. Вскоре подвой с привитыми черенками со скрученными листьями стали отставать в росте, листья, особенно на вновь образующихся пазушных побегах, стали приобретать хлоротичную окраску. Через месяц после срастания прививок у этих подвоев отчетливо были видны симптомы поражения вирусом *L*, переданного привоем: угнетенный рост, хлоротичность и слабое скручивание листьев (рис. 1).

Для анализа по методу Игель — Ланге были взяты клубни с заведомо больных растений сортов Берлихинген и Пауль Вагнер, выращенных на опытном участке, а также образцы семенного картофеля сорта Пауль Вагнер из совхоза «Дубининский». Все пробы в течение двух недель до начала анализов хранились при комнатной температуре.

Раствор резоблау готовился путем растворения 1 г резорцина в 100 мл дистиллированной воды с добавлением к раствору 1 мл концент.

рированной аммиачной воды. Приготовленный таким образом раствор в течение 15 дней до употребления стоял в открытой для доступа воздуха склянке.

Срезы готовились с каждого клубня. Для этого отделялась на расстоянии 1,5—2,0 см от столонного следа перпендикулярно к продольной оси пуповинная часть клубня, разрезавшаяся затем пополам. Из каждой части рядом со столонным следом делалось два среза толщиной в

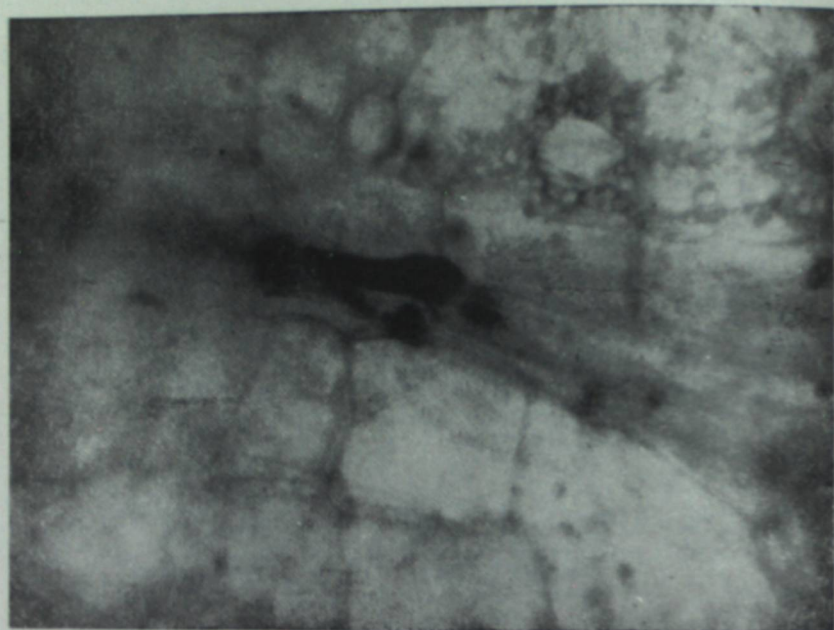


Рис. 2. Микрофотография участка среза клубня сорта Пауль Вагнер, пораженного скручиванием листьев, обработанного резорцином (ув. 400 раз).

1 мм (г. е. с каждого клубня 4 среза), которые опускались на 10 мин. в раствор резорцина. Окрашенные срезы отмывались в водопроводной воде и просматривались под микроскопом при 80-кратном увеличении. На микрофотографиях (рис. 2) хорошо видны окрашенные в черный цвет (в микроскопе — темно-синий) участки каллезы. Для большей четкости снимок сделан при увеличении в 400 раз.

Из литературы известно, что этот метод не отличается большой точностью, которая в значительной мере связана с особенностями определенных сортов. Так, Хаман [14] указывает, что у сортов Зиглинде, Фрюмелле, Фрюботе и Миттельфрюе получено большое совпадение результатов при сравнении с методом индексации клубней. В то же время такого соответствия не было получено при анализе сортов Капелла, Фрюнудель, Форан, Иоханна. Такие же выводы можно сделать и на основании наших анализов (табл. 4). Если для сорта Берлихинген совпадение составляет около 90%, то для сорта Пауль Вагнер — всего 54%. Отсюда следует, что полученные нами данные для проб из совхоза (23%) являются заниженными и что использование этого метода для отбора здоровых клубней сорта Пауль Вагнер не обеспечивает достаточно надежных результатов.

Применение прививок и окрашивание срезов клубня резорцином позволило нам установить вирусную природу распространенного в крае скручивания листьев.

Вирусное скручивание листьев, наиболее вредоносное заболевание картофеля и в европейских странах, по данным Келера и Клинковского [15], является одним из существенных факторов, ограничивающих картофелеводство (урожайность снижается на 40—90%) [1, 16, 17].

Таблица 4
Результаты определения зараженности клубней картофеля вирусом L методом Игель—Ланге

Сорт	Происхождение клубней	Количество анализов	Реакция по Игель—Ланге		
			положительная	сомнительная	отрицательная
Берлихинген	От растений, пораженных скручиванием листьев, с опытного участка	100	88	6	4
Пауль Вагнер	»	100	54	9	37
Пауль Вагнер	Средний образец семенного картофеля из совхоза «Дубининский»	300	69	17	214

В 1959 г. на опытном участке выращивались сорта Кобблер, Курьер, Агрономический, Индийский, Пауль Вагнер, Берлихинген, Зикинген и Вольтман. Во время цветения было отмечено состояние каждого растения, а в период уборки учтен урожай. Продуктивность здоровых и вырожденных растений представлена в табл. 5. У больных растений

Таблица 5
Продуктивность растений картофеля, пораженных скручиванием листьев. Опытный участок, 1959 г. (на 1 куст)

Сорта	Состояние растений	Количество клубней		Вес клубней			
		всех	товарных	всех		товарных	
				г	% к здоровым	г	% к здоровым
Кобблер	здоровые	10	5	430	—	346	—
»	больные	7	2	153	35,5	79	22,8
Курьер	здоровые	14	8	552	—	416	—
»	больные	6	4	345	62,5	237	56,9
Агрономический	здоровые	10	8	723	—	677	—
»	больные	8	3	261	36,0	175	25,8
Индийский	здоровые	9	7	826	—	793	—
»	больные	7	4	321	38,8	272	34,3
Пауль Вагнер	здоровые	12	7	607	—	473	—
»	больные	9	2	196	32,2	92	19,4
Берлихинген	здоровые	15	8	811	—	739	—
»	больные	14	3	324	39,9	152	20,5
Зикинген	здоровые	10	8	704	—	624	—
»	больные	6	2	228	32,3	128	20,5
Вольтман	здоровые	11	7	747	—	690	—
»	больные	5	2	210	28,1	178	25,7

уменьшается количество клубней, особенно товарных; снижается общая урожайность в зависимости от сорта на 38—72%, а урожай товарного картофеля — на 43—81%. Наименьшее снижение урожайности отмечено у сорта Курьер, наибольшее — у сорта Пауль Вагнер. Клубни больных растений мелкие, гладкие, без характерных для других типов вырождения корост и трещин, чаще скрученные, прижатые к стеблю. Приведенные данные говорят о высокой вредоносности скручивания листьев картофеля.

Борьбу с этим заболеванием рекомендуется проводить на семеноводческих посевах, используя для этой цели ряд приемов: индексацию и колориметрический анализ клубней; размещение семеноводческих участков вдали от общих посевов картофеля; систематическое проведение прочисток от больных растений на ранних стадиях развития картофеля; уборку картофеля при зеленой ботве до массового лета тли, главного переносчика вируса *L*.

Вирус X (*Solanum virus-1*)

Вирус X может поражать многие виды растений. Он является весьма вирулентным для пасленовых. Заболевание на табаке проявляется крапчатостью и некротической пятнистостью; у помидоров — желтой мозаикой; у дурманов — различными типами мозаик. На картофеле вирус X вызывает заболевание с различными симптомами. Его называют вирусом латентной мозаики, вирусом здорового картофеля, так как этот вирус в очень многих сортах картофеля находится в скрытом виде [17]. С. М. Букасов сообщает [18], что скрытый вирус был причиной того, что на Полярной станции ВИРа, несмотря на двукратную ежегодную прочистку картофеля в посевах, проводимую 3 года подряд, не удалось снизить процент больных растений. Однако, если растение, имеющее скрытое поражение вирусом, привить на другой сорт, то появляются симптомы заболевания, например некроз верхушки. На некоторых сортах вирус X способен вызывать мозаичность, поэтому его иногда называют вирусом обыкновенной мозаики. Симптомы его варьируют от незначительной крапчатости, или обыкновенной мозаики, до летального верхушечного некроза [19].

Вирус X обладает способностью усиливать действие других вирусов. Совместно с вирусом Y он вызывает на картофеле очень сильную форму заболевания — морщинистую мозаику, а с вирусом F — междужилковую мозаику.

Вирус X может вызывать потери урожая от 10 до 70 и больше процентов. До недавнего времени его считали маловредоносным. Однако при более внимательном изучении оказалось, что он может вызвать значительные потери. Широкое распространение вируса X заставляет считать его одним из самых вредоносных вирусов [20].

Для идентификации вируса мы применяли индикаторный метод, основывающийся на способности некоторых видов растений определенным образом реагировать на заражение отдельными вирусами, и одновременно серологический, который, как показывают работы М. С. Дунина [21], позволяет резко ускорить исследования. Любезное согласие проф. М. С. Дунина предоставить в наше распоряжение необходимое количество сыворотки, специфичной к вирусу X, позволило провести этим методом значительное количество анализов.

Для идентификации вируса X индикаторным методом чаще всего применяются *Gomphrena globosa*, *Capsicum annuum*, *Datura tatula*, *Datura stramonium*, *Nicotiana glutinosa*, *Nicotiana tabacum*, *Physalis floridana*, виды *Amaranthus* и др.

На листьях *G. globosa* через 8—11 дней после инокуляции (при температурах 25—30° на 5—6-й день) появляются коричневые округлые пятна с красноватыми расплывчатыми краями. При заражении *C. annuum* молодые растущие листья, находящиеся выше натертых, делаются крапчатыми, а на 18—23-й день желтеют и опадают, верхушка растения отмирает. На *D. stramonium* и *D. tatula* на 10—23-й день после натирания на верхних листьях появляется системная мозаика, расположенная

между жилками. Симптомы вируса X на *N. glutinosa* — междужилковая мозаика на всех листьях растения, ясно различимая на 21—24-й день после заражения. При заражении *N. tabacum* на 18—23-й день на всех листьях появляются крупные и мелкие резко отграниченные пятна, а чаще — «мраморность». Н. М. Щербакова [22] при заражении *N. tabacum* (сорт *White Burly*) в зависимости от штамма вируса наблюдала различные проявления: междужилковую мозаику, сильную крапчатость и кольцевую пятнистость. На листьях *A. retroflexus* на 6—7-й день появляются местные некрозы.

Работа с индикаторами была проведена нами в теплице Ботанического сада Дальневосточного филиала СО АН СССР. Начиная с первых чисел января, в ящиках систематически высевались семена растений-индикаторов, которые, достигнув возраста 2—4 листочков, распикировывались в цветочные горшки.

Для того, чтобы начать работу, не дожидаясь полевого периода, в горшках были высажены проросшие верхушечные ростки клубней сортов Кобблер, Пауль Вагнер, Пилот, Мажестик, Берлихинген. Кроме того, в Ботаническом саду выращивались сорта Кобблер, Курьер, Пауль Вагнер, Берлихинген, Уктусский и Зикинген. Клубни для посадки были завезены из различных хозяйств края.

В фазе цветения на всех сортах был проведен учет вырожденных растений (табл. 6). Как видно из таблицы, наиболее здоровыми (по внешним признакам) оказались сорта Пауль Вагнер и Курьер. Больше всего были вырождены сорта Кобблер и Уктусский, отобранные в 1957 г. с внешне вырожденных растений. Обращает на себя внимание высокий процент морщинистой мозаики у сорта Уктусский. Вырождение

Таблица 6

Учет вырожденных растений

Сорт	Отобраны клубни в 1957 г. от раст. внешне	Всего растений	Из них вырожд. по внешним признакам		В том числе				
			колич.	%	крапчатость	морщин. мозаика	скручивание	готика	курчавость
Кобблер	здоровых	131	19	14,6	2	14	3	—	—
»	вырожд.	138	68	49,2	—	65	3	—	—
Пауль Вагнер	здоровых	100	1	1,0	—	—	1	—	—
»	вырожд.	128	18	14,1	—	5	12	2	—
Курьер	здоровых	90	2	2,2	—	—	—	—	—
Берлихинген	здоровых	24	1	4,1	—	—	—	—	1
Уктусский	здоровых	84	48	57,1	—	48	—	—	—
»	вырожд.	38	30	78,9	—	30	—	—	—
Зикинген	здоровых	104	8	7,7	—	8	—	—	—
»	здоровых	91	1	1,1	—	1	—	—	—

у сорта Пауль Вагнер, как правило, проявляется в виде скручивания листьев. Крапчатость не имела значительного проявления. На каждой деланке были отмечены колышками отдельные растения (внешне здоровые и вырожденные), сок листьев которых брали для последующего натирания индикаторов.

Инфицировались хорошо развитые растения с 4—6 листьями. За сутки до натирания растения ставились на затенение для повышения их восприимчивости к заражению.

Сок из листьев испытуемого растения отжимался плоскогубцами через марлю в бюкс и разводился на $\frac{1}{3}$ от своего объема дистиллированной водой. Натирание производилось двумя способами.

В первом случае на лист индикатора легким встряхиванием кисточки наносилось небольшое количество карборунда. Затем стеклянной палочкой в лист втирался приготовленный сок. Через повреждения, наносимые абразивом на поверхности листа, вирус легко проникает внутрь. Сразу после натирания порошок смывался с листа. Второй способ заключался в том, что лист натирался петлей из вольфрамовой нити (электрод крупной электрической лампочки). Натирание производилось без нанесения абразива и последующего смывания его. Сок не разбавлялся. Лист поддерживался пинцетом за кончик, который после натирания отрывался. Это уменьшало возможность случайного заражения при инфицировании. Отмеченного в литературных источниках резкого различия в реакции растений, натертых с карборундом и без него, у нас не наблюдалось.

Во избежание переноса вирусов при натирании после каждого растения мы кипятили все инструменты, а руки мыли с мылом и затем протирали спиртом.

Соком одного растения инфицировались 3 индикатора каждого вида. Для надежности заражения натиралось по 2 листа.

Для предупреждения переноса вирусов тлями растения опрыскивались никотин-сульфатом (0,2% раствор с двойным количеством мыла) через 7—10 дней и несколько раз 0,05% раствором тиофоса.

Сок брался с 3—8 растений каждого сорта, как внешне здоровых, так и пораженных различными типами вырождения. После инфицирования через каждые 3 дня проводились наблюдения за растениями-индикаторами. В табл. 7 приведены результаты реакции на 2 растениях про-

Таблица 7

Реакция индикаторов на натирание соком растений различных сортов картофеля

Индикаторы	Кобблер		Курьер		Пилот		Мажестик		Пауль Вагнер		Берлин-хинген		Роза-фолия		Уктусский		Зикинген	
	внешне здоровое	морщ. мозаика	внешне здоровое	скручив. листьев	кратность	скручив. листьев	внешне здоровое	скручив. листьев	внешне здоровое	скручив. листьев	внешне здоровое	скручив. листьев	внешне здоровое	морщ. мозаика	внешне здоровое	морщ. мозаика	внешне здоровое	морщ. мозаика
<i>G. globosa</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>C. annuum</i>	+	-	+	+	0	0	0	0	-	0	0	+	+	+	+	+	+	+
<i>D. stramonium</i>	+	+	+	+	-	+	+	+	0	0	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>D. tatula</i>	+	+	+	+	0	0	0	0	0	0	+	0	0	0	0	0	0	0
<i>N. tabacum</i>	+	+	+	+	+	-	0	0	-	0	0	0	0	0	0	-	0	0
<i>N. glutinosa</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	0	0	+	0	+	+	-	0	0
<i>Ph. floridana</i>	+	+	+	+	+	+	+	+	-	0	+	+	0	+	+	+	+	0
<i>Amaranthus sp.</i>	+	+	+	±	+	+	+	+	±	-	+	+	+	+	-	0	+	0

Примечание. + реакция положительная.
- проявления вируса X не отмечены.
0 — растение не натиралось.

веренных сортов. В подавляющем большинстве случаев обнаружен вирус X как у внешне здоровых, так и у вырожденных растений. Только у сорта Пауль Вагнер внешне здоровые растения не были носителями скрытой инфекции. На рисунках 3—6 показаны проявления вируса X на индикаторах *G. globosa*, *D. stramonium*, *N. tabacum* и *A. retroflexus*.

Серодиагностика вируса X проводилась с сывороткой, полученной со станции защиты растений Тимирязевской сельскохозяйственной Академии.

В 1957 г. было сделано всего около 600 анализов. Серологическая реакция была положительной со всеми внешне здоровыми растениями сорта Кобблер. У проверенных растений сорта Пауль Вагнер положительную реакцию давали только те, у которых были морщинистые или



Рис. 3. Проявление вируса X на листьях *Gomphrena globosa* L.



Рис. 4. Проявление вируса X на листьях *Oatara stramonium* L. (системное).

скрученные листья. Другие сорта, выращиваемые на Горно-Тажной станции в коллекционном питомнике (Ранняя Роза, Юбель, Берлихинген, Кунгла и др.), оказались вирусоносителями на 100%. Это объясняется тем, что вирус X передается очень легко контактным путем, а указанные



Рис. 5. Проявление вируса X на листьях *Nicotiana tabacum* L. (системное).



Рис. 6. Проявление вируса X на листьях *Amaranthus retroflexus* L.

сорта возделываются без пространственной изоляции уже более 20 лет. Проанализированные семена Кобблера и других сортов, выращиваемые на изоляционном участке (анализ проводился дважды — в июле и сентябре), показали полное отсутствие вирусной инфекции.

Значительно более широко серологический анализ использовался нами в 1958 г. для проверки сортов в Ботаническом саду и при проведении обследований посевов картофеля в районах Приморского края.

В табл. 8 приводятся результаты анализа растений, выращенных на опытном участке и в коллекционном питомнике.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что весь посадочный материал у нас сильно заражен вирусом X. Только один сорт — Пауль Вагнер — все еще остается относительно здоровым. Сравнивая оценку вырожденности по внешним признакам и по данным серологического

Таблица 8

Результаты серологического анализа на наличие вируса X в сортах картофеля

Сорта	% растений, вырожденных по внешним признакам	Серологический анализ	
		количество	% положительных реакций
Пауль Вагнер	7	268	21
Мажестик	100	20	75
Уктусский	64	122	78
Розафолия	нет	20	80
Пилот	100	20	84
Курьер	2	90	90
Зикинген	5	195	94
Юбель	нет	20	95
Кобблер	28	417	96
Берлихинген	4	24	96

анализа, мы видим, что, пользуясь только внешними признаками, нельзя получить надежные результаты при проведении семеноводческих прочисток посевов. Эти данные говорят также и о том, что, несмотря на исключительно сильное заражение, пользуясь серологическим методом, можно отобрать нужное количество здоровых растений, которые при посадке на изоляционном участке могут стать исходным материалом для получения безвирусного семенного картофеля. Уменьшение процента вырожденных растений при серологическом анализе у сортов Мажестик и Пилот связано с тем, что здесь заболевания вызваны разными

Таблица 9

Влияние заражения вирусом X на урожайность картофеля (учет проводился на внешне здоровых растениях)

Сорта	Серологическая реакция на вирус X	Урожай с 1 куста		Средний вес товар. клубней (г)	Средний вес нетовар. клубней (г)
		г	%		
Пауль Вагнер	—	1239,8	100	103,1	24,0
»	+	1111,0	89,6	92,6	15,3
Зикинген	—	1533,3	100	128,9	25,5
»	+	726,5	47,3	68,3	16,2
Уктусский	—	1368,5	100	146,1	16,2
»	+	1012,5	60,0	133,3	17,9

вирусами (Мажестик — скручивание листьев, Пилот — вирус A). Использование серологического анализа позволяет выявить начальные стадии заболевания и своевременно принять необходимые меры для предотвращения прогрессирующего снижения урожайности.

Поскольку о вредности вируса X в Приморье не имелось никаких данных, при уборке картофеля была произведена раздельная выкопка внешне здоровых растений, показавших положительную и отрицатель-

ную реакцию на вирус (табл. 9). Из приведенного материала можно сделать вывод о том, что в крае распространены агрессивные штаммы вируса X, резко снижающие урожайность сортов картофеля: Пауль Вагнер — на 10,4, Уктусский — на 40, Зикинген — на 52,3%. В 1958 г. в течение июля—августа было проведено обследование посевов в 14 районах, расположенных в различных зонах Приморского края*. В каждом хозяйстве на анализируемом участке производился подсчет вырожденных растений по внешним признакам (3 пробы по 100 растений). Затем отбирались пробы по 10 растений для серологического анализа.

Таблица 10

Итоги обследования посевов картофеля на зараженность вирусом X в колхозах и совхозах Приморского края

Сорта	Произвед. анализов	% растений, зараженных вирусом X
Корневский	130	16,9
Пауль Вагнер	473	17,1
Вольтман	210	31,2
Агрономический	60	51,7
Берлихинген	230	53,9
Уктусский	222	70,0
Зикинген	280	75,0
Курьер	172	76,7
Юбель	90	78,8
Кобблер	236	80,0
Передовик	40	82,2

В зависимости от размера участка бралось по 2—3 пробы основного сорта и примесей.

Установлено, что наибольшее распространение имеют морщинистая мозаика и скручивание листьев, т. е. наиболее вредоносные формы. Значительное развитие крапчатости было отмечено только на сортах Уктусский и Берлихинген в одном хозяйстве Калининского района, а полосчатая мозаика — на Вольтмане в колхозе им. Калинина Чугуевского района. Наименее пораженным сортом оказался Юбель, наиболее — Уктусский.

В табл. 10 подведены итоги обследования. Сорта за исключением Корневского и Пауля Вагнера, оказались сильно зараженными вирусом X. Однако по всем сортам выделены хозяйства, где процент поражения невелик и где можно произвести отбор здоровых растений для последующего размножения.

Таблица 11

Поражение вирусом X основного сорта и примесей (по данным серологического анализа в %)

Основной сорт	Примеси				Где проведено обследование
	Вольтман	Берлихинген	Корневский	Пилот	
Пауль Вагнер 10	—	—	—	100	Совхоз «Дубининский» Михайловского района
» 0	30	90	30	—	»
» 10	70	70	—	—	»
» 0	—	—	20	—	Колхоз «Ленинский путь» Кировского района
» 0	—	—	20	—	Колхоз «Челюскинец» Кировского района
Берлихинген-50	80	—	30	—	Колхоз «Путь к коммунизму» Шкотовского района
Вольтман-10	—	—	60	—	Совхоз «Тадуши» Кавалеровского района

Анализируя основной сорт и примеси, мы убедились, что примеси в ряде случаев могут явиться источником распространения инфекции

* В обследованиях посевов картофеля, кроме автора, участвовали В. Е. Космакова, В. Д. Костин, А. В. Крылов.

(табл. 11). Так, в совхозе «Дубининский» сорт Пауль Вагнер на большинстве массивов совершенно здоров, а засоряющие его сорта заражены вирусом X. Такое же положение мы наблюдали на посевах сорта Берлихинген в колхозе «Путь к коммунизму» и в совхозе «Тадуши» — на посевах сорта Вольтман.

Большой интерес представляет выявленная нами при обследовании зона здорового картофеля в отрогах хребта Сихотэ-Алинь в долине р. Сандагоу (Чугуевский район). Это единственное место в крае, где не наблюдалось ни одного растения с признаками вырождения, что было затем подтверждено результатами серологической реакции.

В колхозе «Улахинский маяк» возделывается преимущественно сорт Вольтман (сортовая чистота 95%), завезенный сюда более 50 лет назад. За эти годы сортомена не проводилась. Почвенно-климатические условия являются благоприятными для развития картофеля и отвечают его биологическим потребностям. Почвы мощные, оструктуренные, наносные. Земельные участки небольшие (3—10 га), расположены по берегам рек, среди сопок и таежной растительности. Картофель в этих условиях не страдает от продолжительных засушливых периодов. Эти условия и обеспечили хорошее состояние картофеля, хотя в этом же районе, где посевы состоят из смеси сортов, процент вырожденных растений довольно значителен.

Выводы

1. Обнаружено широкое распространение вируса скручивания листьев и вируса X на посевах картофеля в Приморском крае.
2. Вирус X установлен индикаторным и серологическим методами в латентной форме повсеместно и на всех проведенных сортах. Наиболее устойчивым к вирусу X оказался сорт Пауль Вагнер.
3. В посевах картофеля имеется значительный процент здоровых растений, что позволяет начать работу в крае по производству безвирусного семенного материала всех районированных сортов.
4. Долина р. Сандагоу Чугуевского района является зоной здорового картофеля. В хозяйствах этой зоны целесообразно проводить начальные стадии семеноводческой работы.
5. Широкое распространение и большая вредоносность вирусных болезней картофеля в Приморском крае требуют незамедлительного и повсеместного использования рекомендуемых приемов борьбы с ними, а также разработки новых, более действенных способов.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
6/1 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Bodo, Die Virose der Kartoffel und des Tabaks. M. Klinkowski «Pflanzliche Virologie», II, Berlin, 1958.
2. R. E. Webb, R. H. Larson and J. C. Walker, Relationships of potato leaf roll virus strains. Research Bull. 178. University of Wisconsin, 1952.
3. C. W. Mc. Anelly, M. G. Payne, S. L. Fults, Detection of potato leaf roll by paper chromatography and electrophoresis. Am. Potato, J. 33, No. 4, 1956.
4. J. G. Bald, Additional methods for fixing and staining viruses in infected plant tissues. Amer. J. Bot., 36, 1949.
5. F. M. Sheffield, Value of phloem-necrosis in the diagnosis of potato leaf roll. Ann. Appl. Biol., 30, 1943.

6. J. H. Wilson, The use of phloroglucinol test for diagnosis of leaf roll in potatoes. J. Austr. Inst. Agr. Sci., 14, 1948.
7. O. Bode, Beitrag zum frühzeitigen Nachweis der Blattrollkrankheit der Kartoffel durch Anfärbung des Phloems, Festschrift O. Appel, Biol. Zentralanstalt f. Land- und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, 1947.
8. M. Kus, Vera Lusin, Milan Panjan, Komparativa diagnostica virusa unijenosti lista krumpira. Заштита билья, No. 47—48, 1958.
9. W. Hofferbert und G. zu Pulitz, Neue Erkenntnisse und Erfahrungen über die Blattrollkrankheit der Kartoffel. Nachrichtenbl. Deutsche Pflanzenschutzdienstes, 7, Heft 7, 1955.
10. V. Moericke, Über den Nachweis der Blattrollkrankheit in Kartoffelknollen durch den Resorzintest. Phytopathologische Zeitschrift, 24, Heft 4, 1955.
11. G. Schuster, Zum Kallosetest («Igel-Lange-Test») für den Virusnachweis an Kartoffeln. Nachrichtenbl. Deutsche Pflanzenschutzdienstes, 10, Heft 12, 1956.
12. G. Schuster und O. Bynan, Zur Präzisierung des Kollosetestes für den Nachweis der Blattrollkrankheit bei Kartoffeln. Zeitschrift für Landwirtschaftliches Versuchs- und Untersuchungswesen, 4, Heft 1, 1958.
13. С. М. Букасов, А. Я. Камераз, Основы селекции картофеля. Изд. с.-х. литературы. М.-Л., 1959.
14. Хамаи, Проведение контроля посадочного материала в Германской Демократической Республике. Матер. конф. по вопр. семеноводства картофеля. ВАСХНИЛ, М., 1958.
15. E. Köhler, M. Klinkowski, Viruskrankheiten. Handb. Pflanzenkrankheit, 2, 1 Lief, 6, Aufl., Berlin, 1954.
16. И. Н. Абрамов, Болезни картофеля на Дальнем Востоке. Хабаровск, 1953.
17. В. Л. Рыжков, Фитопатогенные вирусы. Изд. АН СССР, М.-Л., 1946.
18. С. М. Букасов, Методы борьбы с вырождением и вирусными болезнями картофеля. Матер. конф. по вопр. семеноводства картофеля. ВАСХНИЛ, М., 1958.
19. Т. Уайтхед, Г. Мак-Интош, У. Финдлей, Картофель здоровый и больной. Изд. ИЛ, М., 1955.
20. Д. Шпаар, Усовершенствование и применение серологического анализа вируса X для оздоровления картофеля. Дисс., М., 1958.
21. М. С. Дуниин, О мероприятиях для оздоровления и повышения урожайности картофеля. Матер. сессии ВАСХНИЛ по вопр. развития овощеводства, садоводства и виноградарства, М., 1958.
22. Н. М. Щербакова, Методы определения семенных качеств картофеля. Дисс., ВИР, Л., 1958.

И. Л. КЛЕВЕНСКАЯ

ЧИСЛЕННОСТЬ И СОСТАВ АКТИНОМИЦЕТОВ В СОЛОНЦАХ НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

Сведения о распространении актиномицетов в засоленных почвах немногочисленны и противоречивы. А. К. Паносян [1], изучавший микрофлору таких почв Армении, обнаружил в верхних слоях (0—25 см) коркового, мокрого и пухлого солончака большое число актиномицетов (от 18 до 38 млн. на 1 г почвы). Исследованные им почвы характеризовались однородным составом актиномицетов, среди которых почти отсутствовали пигментные формы. Е. Н. Мишустиним [2] и Т. Е. Кузнецовой [3, 4], наоборот, было установлено в солонцах много форм актиномицетов, обладающих ярко окрашенным пигментом.

В настоящем сообщении излагаются результаты изучения численности и видового состава актиномицетов в корковых, высокостолбчатых и среднестолбчатых солонцах черноземной зоны Новосибирской области. По данным Т. Н. Рябовой [5], эти солонцы характеризуются сульфатно-содовым засолением. Общее содержание солей (в % к сухой почве) и рН почвенной вытяжки в отдельных генетических горизонтах приводятся ниже.

На корковых солонцах	Соли	рН
В горизонте А (0—3 см)	0,621%	8,58
В горизонте В ₁ (3—10 см)	0,878%	8,51
В горизонте В ₂ (10—20 см)	0,711%	8,51
ВС (20—30 см)	0,765%	8,7
(30—40 см)	0,853%	8,49
В высокостолбчатых солонцах		
А (0—7 см)	0,265%	7,8
В ₁ (7—20 см)	0,201%	8,57
В ₂ (20—30 см)	0,220%	8,7
ВС (30—40 см)	0,316%	8,5

Состав солей: Са(НСО₃)₂ — 0,304 м-экв, Mg(НСО₃)₂ — 0,324 м-экв, Na₂СО₃ — 0,304 м-экв, Na₂SO₄ — 2,271 м-экв, NaCl — 0,323 м-экв на 100 г почвы.

Микробиологические исследования проводились в полевой лаборатории временного стационара Биологического института СО АН СССР, организованного на базе совхоза № 44 Татарского района Новосибирской области. Образцы почвы для анализов брались по общепринятой методике из отдельных генетических горизонтов почвы до глубины 40 см. Учет числа актиномицетов проводился на крахмало-аммиачном агаре (КАА). Определение видов производилось по определителям Н. А. Красильникова [6] и Г. Ф. Гаузе и др. [7] с идентификацией по коллекционным видам, полученным из Института микробиологии АН СССР и Музея культур продуцентов антибиотиков ВНИИА при Министерстве здравоохранения.

Результаты исследования

По данным З. Ф. Тепляковой и Т. Г. Максимовой [8], луговые корковые солонцы Казахстана значительно беднее актиномицетами, чем темно-каштановые карбонатные почвы. Как можно видеть из табл. 1, в которой приводятся средние показатели численности актиномицетов и их процентное соотношение с другими микроорганизмами, солонцы Новосибирской области содержат большое число актиномицетов.

В отличие от солонцов Казахстана, солонцы Новосибирской области богаче актиномицетами, чем незасоленные почвы, расположенные в этой же зоне. Так, в горизонте А солонцов Татарского района содержится от 1574 до 1962 тыс. актиномицетов на 1 г почвы, а в черноземе нами было обнаружено лишь 770 тыс. Т. Е. Кузнецова также нашла, что в солонцах Северной Кулунды содержание актиномицетов выше, чем в черноземах этой зоны [3].

При сравнении численности актиномицетов в различных почвах необходимо иметь в виду их своеобразное распределение по почвенному профилю. Рядом авторов было установлено, что в незасоленных почвах число актиномицетов с глубиной почти не уменьшается и в процентном отношении к общему числу микроорганизмов даже возрастает [8—12]. Эта закономерность хорошо выражена и в южном черноземе Северной Кулунды [13]. В солонцах же наблюдается иное распространение актиномицетов по профилю, резко отличающееся от других почв (см. табл. 1). В солонцах большое количество актиномицетов содержится в горизонте А. В столбчатом горизонте и подсолонцовом их значительно меньше. Особенно беден этими микроорганизмами горизонт ВС. В отличие от незасоленных почв в солонцах не обнаруживается также относительного увеличения числа актиномицетов в более глубоких слоях почвы. Процентное содержание актиномицетов от общего числа микроорганизмов с глубиной сильно снижается; в корковых солонцах от 21,9% до 3,5%, в высокостолбчатых от 20,5% до 7,0%, в среднестолбчатых от 25,5% до 3,6%. Падение относительного числа актиномицетов, хотя и не такое резкое, было установлено Т. Е. Кузнецовой [3] в среднестолбчатых солонцах Северной Кулунды.

Причины своеобразного распределения актиномицетов в солонцах до сих пор остаются невыясненными. По-видимому, они заключаются в неблагоприятных физических свойствах солонцеватого и подсолонцеватого горизонтов, а не в содержании солей. Как показали лабораторные опыты, актиномицеты, выделенные из этих почв, хорошо выживают при содержании в среде 7% Na₂SO₄ и 5% NaCl (табл. 2). По данным Н. А. Красильникова [14], некоторые виды могут расти и при значительно более высоких концентрациях солей (10% NaCl и 20% Na₂SO₄).

Концентрация же солей в горизонтах В и ВС исследуемых солонцов, как было показано выше, не превышает 1%.

Солонцы Новосибирской области содержат большое число разнообразных форм актиномицетов (табл. 3). Они значительно богаче, чем корковые солонцы Казахстана, в которых З. Ф. Тепляковой и Т. Г. Максимовой [8] было выделено всего 9 видов актиномицетов, в то время как в солонцах Новосибирской области их обнаруживается 24 вида.

Разные почвы отличаются также составом видов актиномицетов. Наиболее распространенными видами в солонцеватом черноземе являются *Actinomyces flavus*, *A. griseolus*, *A. longisporus ruber*, *A. albus*.

В меньшем количестве встречаются *A. globosus*, *A. nigrescens*, *A. chromogenes*, *A. globisporus*, *A. viridis*, *A. aureus*, *A. griseoalbus*, *A. griseorubiginosus*, *A. roseolilacinus*, *A. lavendulae*, *A. cyaneus*, *A. mutabilis*, *A. fradiae*, *A. violacea niger*.

Таблица 3

Видовой состав актиномицетов в различных почвах

Корковый солонец Акмолинской обл. Казахской ССР (по З. Ф. Тепляковой)	Солонцы Татарского района	Солонцеватый чернозем
1. <i>A. globisporus</i>	1. <i>A. albus</i>	1. <i>A. albus</i>
2. <i>A. viridis</i>	2. <i>A. griseus</i>	2. <i>A. griseus</i>
3. <i>A. albus</i>	3. <i>A. globosus</i>	3. <i>A. globosus</i>
4. <i>A. griseus</i>	4. <i>A. flavus</i>	4. <i>A. flavus</i>
5. <i>A. longisporus</i>	5. <i>A. nigrescens</i>	5. <i>A. nigrescens</i>
6. <i>A. rectus bruneus</i>	6. <i>A. chromogenes</i>	6. <i>A. chromogenes</i>
7. <i>A. cilindrosporus</i>	7. <i>A. globisporus</i>	7. <i>A. globisporus</i>
8. <i>A. reticuli</i>	8. <i>A. ruber</i>	8. <i>A. ruber</i>
9. <i>A. virgatus</i>	9. <i>A. viridis</i>	9. <i>A. viridis</i>
	10. <i>A. flaveolus</i>	10. <i>A. flaveolus</i>
	11. <i>A. aureus</i>	11. <i>A. aureus</i>
	12. <i>A. griseolus</i>	12. <i>A. griseolus</i>
	13. <i>A. griseoalbus</i>	13. <i>A. griseoalbus</i>
	14. <i>A. griseorubiginosus</i>	14. <i>A. griseorubiginosus</i>
	15. <i>A. roseolilacinus</i>	15. <i>A. roseolilacinus</i>
	16. <i>A. longisporus ruber</i>	16. <i>A. longisporus ruber</i>
	17. <i>A. circulatus</i>	17. <i>A. circulatus</i>
	18. <i>A. lavendulae</i>	18. <i>A. lavendulae</i>
	19. <i>A. mutabilis</i>	19. <i>A. mutabilis</i>
	20. <i>A. syringini</i>	20. <i>A. violacea niger</i>
	21. <i>A. griseoruber</i>	21. <i>A. griseoflavus</i>
	22. <i>A. cyaneus</i>	22. <i>A. cyaneus</i>
	23. <i>A. fasciculus</i>	23. <i>A. fradiae</i>
	24. <i>A. virgatus</i>	

В горизонте А солонцов, как правило, обнаруживались те же виды, что и в солонцеватом черноземе, но в несколько ином соотношении. В большом количестве в солонцах мы находили *A. nigrescens*, *A. chromogenes*, *A. flaveolus*, *A. griseorubiginosus*, *A. albus*, *A. griseus*, *A. globosus*, *A. flavus*, *A. globisporus*, *A. ruber*, *A. viridis*, *A. aureus*, *A. griseoalbus*, *A. roseolilacinus*.

З. Ф. Тепляковой и Т. Г. Максимовой [8] было обнаружено, что в корковых солонцах Казахстана имеются свои специфические виды (*A. reticuli* и *A. virgatus*).

В солонцах Новосибирской области был обнаружен только *A. virgatus*, который не встречался в черноземе. Из других специфических видов для исследованных нами солонцов можно указать на *A. syringini* и *A. griseoruber*. Последний встречался летом в очень больших количествах.

В солонцеватом черноземе можно было обнаружить *A. fradiae*, который мы часто находили в южных черноземах [13].

Число видов актиномицетов также, как и численность, уменьшается с глубиной. В верхнем слое (гор. А) в летнее время постоянно можно обнаружить от 10 до 15 видов, в горизонте В — от 5 до 7 и в горизонте ВС их насчитывается лишь 3—4.

Выводы

1. Солонцеватые почвы характеризуются своеобразным распространением актиномицетов по почвенному профилю. Численность и видовое разнообразие их, достигающие большой величины в горизонте А, резко уменьшаются в горизонтах В и ВС.

2. Исследуемые солонцы содержат значительное число разнообразных актиномицетов, среди которых большой удельный вес имеют пигментные формы.

3. Сравнение различных типов солонцов (корковых, высокостолбчатых и среднестолбчатых) показало, что наиболее богаты актиномицетами среднестолбчатые солонцы.

4. Численность и видовое разнообразие актиномицетов в горизонте А солонцов Новосибирской области превышает число в черноземных почвах той же зоны.

Институт биологии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
10/XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Паносян, Микробиологическая характеристика солончаков Армянской ССР в связи с вопросом их освоения. Ереван, 1948.
2. Е. Н. Мишустин, Микроорганизмы и плодородие почвы. Изд-во АН СССР, М., 1956.
3. Т. Е. Кузнецова, К характеристике микрофлоры средних солонцов. Тр. Биологич. ин-та, ЗСФ АН СССР, вып. 3, Новосибирск, 1957.
4. Т. Е. Кузнецова, Микрофлора солонцов Северной Кулунды. Докл. и тез. докл. конф. «Природа и природные ресурсы Алтайского края», Бийск, 1959.
5. Т. Н. Рябова, Научный отчет за 1958 г. Биологич. ин-т СО АН СССР, Новосибирск.
6. Н. А. Красильников, Определитель бактерий и актиномицетов. Изд-во АН СССР, М.-Л., 1949.
7. Г. Ф. Гаузе, Т. П. Преображенская, Е. С. Кудрина, Н. О. Блинов, И. Д. Рябова, М. А. Свешникова, Вопросы классификации актиномицетов-антагонистов. Медгиз, 1957.
8. Т. З. Теплякова, Т. Г. Максимова, Распространение актиномицетов в почвах Северного Казахстана. Микробиология, т. XXVI, вып. 3, 1957.
9. S. Waksman, R. Curtis, The Actinomycetes of the soil. Soil Sci., v. 1, № 2, 1916.
10. S. Waksman, The actinomycetes, Chronica Botanica, London, 1950.
11. З. Ф. Теплякова, Микробиологические особенности бурых почв Джез-Казганского района. Тр. Ин-та почвовед. АН Казахской ССР, вып. 2, Алма-Ата, 1953.
12. А. В. Рыбалкина, Микрофлора почв Европейской части СССР. Изд-во АН СССР, 1957.
13. И. Л. Клевенская, Распространение и состав актиномицетов в южных черноземах Кулунды. Изв. СО АН СССР, № 6, 1959.
14. Н. А. Красильников, Микроорганизмы почвы и высшие растения. Изд-во АН СССР, М., 1958.

О. М. КОЖОВА

**ФИТОПЛАНКТОН БАЙКАЛА
В РАЙОНЕ ЗАЛИВА ЛИСТВЕНИЧНОГО И ЕГО ВЛИЯНИЕ
НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАНКТОННОЙ ФЛОРЫ
ИРКУТСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

В последние годы Байкальской лимнологической станцией проводилось комплексное исследование зал. Лиственичного — одного из участков южного Байкала, прилежащего к истоку Ангары. В состав этих работ были включены и наблюдения над развитием фитопланктона с целью установления особенностей его развития и распространения в заливе и выявления влияния на него вод прилежащих участков южного Байкала. С другой стороны, возникла необходимость определить роль фитопланктона Байкала в формировании планктонной флоры р. Ангары и Иркутского водохранилища. В настоящей статье мы пытаемся подвести некоторые итоги этих наблюдений.

Материалы и методика

Материал собирался в течение 1956—1958 гг. в следующих районах. Периодические ежедекадные наблюдения были организованы в зал. Лиственичном: сначала в 1,5 затем в 6 км от берега, а позднее — в 7 км от берега, против м. Березового. Кроме того, в течение этих лет производились экспедиционные выезды в южный Байкал, охватившие район: м. Устьянский — м. Березовый — пос. Танхой — протока Харауз — м. Колокольный. В истоке Ангары фитопланктон собирался круглогодично: в 1956 г. — 1 раз в месяц, а в 1957—1958 гг. — 2—3 раза в месяц. Мы располагали также данными экспедиционных сборов фитопланктона р. Ангары (летом 1956 г.) и Иркутского водохранилища (за летний период 1957—1958 гг.). В Иркутском водохранилище материал собран экспедициями Биолого-географического научно-исследовательского института Иркутского университета.

Пробы воды отбирались батометром и после их концентрирования обрабатывались обычным счетным методом. Биомасса подсчитывалась путем определения объема отдельных клеток или колоний водорослей. Удельный вес принимался за единицу. Средний объем (в μ^3) клеток водорослей за время наших наблюдений в период их максимального развития был следующим:

<i>Melosira baicalensis</i>	— 15000
<i>Melosira islandica</i> subsp. <i>helvetica</i>	— 5000
Споры <i>M. islandica</i> subsp. <i>helvetica</i>	— 10000
<i>Cyclotella baicalensis</i>	— 10000
<i>Cyclotella minuta</i>	— 3400
<i>Stephanodiscus binderanus</i>	— 1200
<i>S. hantzschii</i>	— 100

<i>S. dubius</i>	— 900
<i>Synedra acus</i>	3000 — 4600
<i>Ankistrodesmus</i> sp.	— 200
<i>Sphaerocystis schroeteri</i>	— 100
<i>Dinobryon cylindricum</i>	— 4000
<i>D. divergens</i>	— 400
<i>Gymnodinium baicalense</i>	14000 — 18000
<i>Gloeotrichia echinulata</i>	— 0,5 мм ³ (колонии)
<i>Anabaena lemmermannii</i>	— 0,5 мм ³ (колонии)

В сборе и обработке материала принимали большое участие студенты Иркутского университета Л. А. Караваева и Н. А. Госмер, а также лаборантки Байкальской лимнологической станции Э. Л. Афанасьева и С. П. Мальцева.

**Развитие фитопланктона в зал. Лиственичном
и прилежащих участках южного Байкала**

Как известно [1, 2], в открытых глубоководных районах Байкала развитие фитопланктона в разные годы протекает различно. Лиственичный залив в этом отношении не является исключением. Сезонный ход развития фитопланктона, его количество и качественный состав за годы наших наблюдений показаны на рис 1.

В 1956 г. фитопланктон зал. Лиственичного был бедным, максимальное развитие водорослей (*Cyclotella minuta*, *Stephanodiscus dubius*, *S. hantzschii*, *Sphaerocystis Schroeteri* и др.) отмечалось в октябре, когда биомасса их в среднем в слое 0—25 м составляла около 130 мг/м³. В 1957 г. фитопланктон здесь развивался во много раз обильнее. Максимальная вегетация водорослей (*Melosira islandica* subsp. *helvetica*, *M. baicalensis*, *Synedra acus*) происходила ранней весной в подледный период (биомасса до 3,5 г/м³ в зоне фотосинтеза 0—25 м). Летом и осенью биомасса фитопланктона исчислялась лишь десятками миллиграммов на 1 м³.

1958 г. отличался от предыдущих двух лет как по составу, так и по количеству фитопланктона. Ранней весной, в марте — апреле, в необычайно большом для Байкала количестве вегетировали перидинии *Gymnodinium coeruleum* и *G. baicalense*, из которых последняя преобладала. Особенно много гимнодиниумов (до 9,5 млн. клеток в литре) было в поверхностном слое воды литоральной зоны Лиственичного залива, где биомасса их была 100 г/м³ и более. В открытой части залива и против м. Березового концентрация гимнодиниумов в поверхностном слое была 1—1,4 млн. клеток в литре. Кроме них, здесь в концентрации до 800 тысяч клеток в литре развивалась *Synedra acus* и *Ankistrodesmus* sp. (до 300—400 тысяч клеток в литре). Позднее к ним

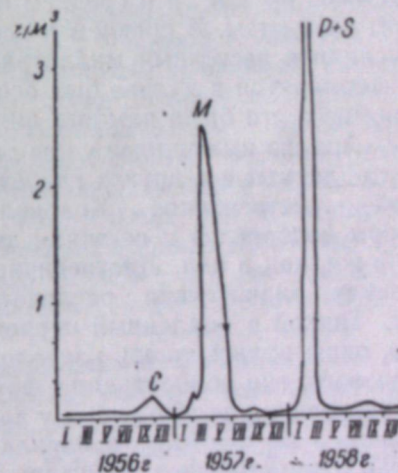


Рис. 1. Биомасса фитопланктона в зал. Лиственичном в 1956—1958 гг. в слое 0—25 м.

Буквами обозначены доминирующие формы: C — *Cyclotella minuta*, M — *Melosira islandica* subsp. *helvetica* и *M. baicalensis*, P + S — *Peridinium baicalense* и *Synedra acus*.

присоединился *Dinobryon cylindricum*, максимальная численность которого была отмечена в конце мая — начале июня и составляла 10—16 тысяч клеток в литре (в слое 0—25 м). Общая биомасса фитопланктона в открытой части зал. Лиственичного и против м. Березового в зоне фотосинтеза 0—25 м составляла в период максимума до 4 г/м³ (из них 2,9 г/м³ перидиней).

Лето 1958 г. было ранним, теплым и в первую половину (июль — первая половина августа) почти безветренным. Летнее прогревание вод началось в первой половине июля, а 20 июля на поверхности температура воды была уже 10°. Этим, по-видимому, и объясняется появление в этот период теплолюбивых планктонных водорослей *Anabaena lemmermannii*, *A. spiroides* (до 16 колоний в литре), *Botryococcus braunii* (до 70 колоний в литре), а также *Dinobryon cylindricum* (до 10 тыс. клеток на литр), *Ankistrodesmus falcatus* (до 10—20 тысяч клеток на литр) (у двух последних максимальное развитие отмечалось весной) и зоопланктона, из которого по обилию особенно выделялись коловратки и инфузории. При подсчете осадочным методом количество коловраток составляло 130 экземпляров в литре, а инфузорий — 4000. В результате развития зоо- и фитопланктона прозрачность воды понизилась до 5—6 м, а взвешенные в воде организмы, в частности крупные колонии анабей и ботрикокков, были видны невооруженным глазом. Биомасса фитопланктона в период его летнего максимума в отдельных точках в районе зал. Лиственичного, в пробах, где присутствовала *Anabaena*, достигала нескольких граммов на 1 м³, а в среднем была 0,5—1 г/м³, но только в поверхностном слое воды. В среднем в слое 0—25 м биомасса фитопланктона исчислялась десятками миллиграммов на 1 м³. Таким образом, в 1958 г. фитопланктон в заливе был особенно обилен весной (под льдом), летом биомасса его была намного ниже.

Анализ имеющихся у нас данных о пространственном распределении фитопланктона в других глубоководных районах южного Байкала (Танхой — Лиственичное — Колокольный) показал, что смена руководящих форм водорослей и сезонная динамика численности здесь в общем такие же, как в зал. Лиственичном, хотя концентрация их в отдельных точках значительно различается. Так, на разрезе м. Березовый — ст. Танхой в подледный период 1957 г. наиболее богатыми, как правило, оказывались точки, расположенные в 3—5 или в 10—20 км от м. Березового, где концентрация фитопланктона, в основном мелозеры, была в несколько раз выше, чем у самого берега (в 1—1,5 км) или в зал. Лиственичном, особенно в начале вегетации. В конце мая — начале июня 1957 г. наивысшие концентрации уже начавшей отмирать мелозеры (до 400 тыс. клеток на литр) были обнаружены вдоль восточного берега, особенно в части, прилегающей к дельте р. Селенги. У западного берега водорослей в это время было во много раз меньше — несколько тысяч клеток на литр. В конце июля 1957 г. фитопланктон над глубоководной частью (Березовый — Танхой — Колокольный), как и в заливе Лиственичном, был беден (биомасса несколько миллиграммов на 1 м³) и состоял из одиночных, полуразрушенных клеток мелозеры и анкистродесмуса (до 20 тыс. клеток на литр). В середине августа этого года биомасса фитопланктона за счет развития анкистродесмуса и *Nitzschia acicularis* увеличилась до 10 мг/м³.

Летом 1958 г. в открытых глубоководных районах южного Байкала развитие водорослей было более обильным, чем в 1957 г. Наибольшее развитие планктона было обнаружено вдоль западного берега, в районе Бугульдейка — Песчаная, где вода из-за массового развития коловраток, несущих на себе яйца, приобрела бурно-оранжевый цвет, а крупные ко-

лонии *Anabaena lemmermannii* и *Botryococcus braunii* можно было видеть простым глазом. Биомасса водорослей в некоторых точках поверхностного слоя вод достигала даже нескольких граммов в 1 м³, но, как правило, была не выше 1 г/м³, в пересчете на слой 0—25 м, как и в заливе Лиственичном, составляла от нескольких десятков до нескольких миллиграммов на 1 м³.

Мы имели также возможность сравнить сезонный ход развития водорослей в зал. Лиственичном и в районе пос. Б. Коты, находящемся в 18 км от залива по западному берегу, где регулярные наблюдения над фитопланктоном проводятся Н. Л. Антиповой. Оказалось, что в общих чертах сезонные и годовые колебания численности и состава фитопланктона в этих пунктах озера происходят одинаково. Однако в сроках появления некоторых видов и их количестве иногда отмечается заметная разница. Так, в 1956—1957 гг. в районе Б. Котов значительно обильнее, чем в зал. Лиственичном, развивались перидиней, наоборот, в 1958 г. более массовое развитие этих организмов происходило в зал. Лиственичном.

Таким образом, для открытых глубоководных районов южного Байкала, включая и зал. Лиственичный, характерны в общем одинаковые закономерности развития фитопланктона.

Существенно в этом отношении отличается от открытых вод Селенгинское мелководье. Установлено [3, 4], что летом здесь обильно развиваются зеленые и сине-зеленые водоросли — *Rivularia planktonica*, *Gloeotrichia echinulata*, *Anabaena lemmermannii*, *A. spiroides*, *Scenedesmus quadricauda*, *Oocystis lacustris*, диатомей — *Asterionella formosa*, *Stephanodiscus dubius*, *Melosira granulata*, *M. italica*, а весной — *Melosira bairdalis*, *M. islandica* subsp. *helvetica*, *Stephanodiscus binderanus*. Биомасса фитопланктона в наиболее урожайные годы составляет несколько граммов на 1 м³. Так же, как и в других районах Байкала, урожайные годы здесь чередуются с годами относительно слабого развития водорослей, но даже в неурожайные годы развитие водорослей происходит интенсивнее, чем в открытом Байкале. Так, в июле 1957 г. биомасса водорослей селенгинского мелководья (главным образом *Ankistrodesmus* sp. и *Nitzschia acicularis*) составила около 10 мг/м³, а в августе (нитцшии, анкистродесмуса и *Rivularia planktonica*) — до 0,5 г/м³ в среднем для слоя 0—10 м.

Богатство Селенгинского района фитопланктоном существенно связано с его мелководностью. Здесь, а также на участках вдоль восточного берега (Селенга — Мысовая) создаются, по-видимому, благоприятные условия для зимовки покоящихся стадий водорослей, которые поднимаются перед началом массовой вегетации со дна в толщу вод. Вдоль западного берега, где береговая отмель выражена очень слабо, и на открытых участках Байкала, где глубины огромны, опустившиеся на дно водоросли вряд ли могут снова подняться в зону фотосинтеза. Бурному развитию теплолюбивых водорослей вдоль восточного берега, кроме этого, способствует быстрое прогревание в летний период вод мелководной зоны. Качественный состав фитопланктона селенгинского мелководья обогащается также в некоторой степени за счет выноса водорослей р. Селенгой.

Касаясь состава фитопланктона селенгинского мелководья, необходимо отметить ярко выраженную зональность в его распределении. Это было проследжено нами летом 1957 г. Наиболее бедными по количеству фитопланктона были прибрежные воды мелководья р. Селенги. Это наиболее прогретая зона (в июле 1957 г. температура здесь, как и в р. Селенге, была 18,5—20°), с пониженной прозрачностью (0,5 м и менее) и

большим количеством взвешенных минеральных частиц. Мутные речные воды имеют ясно очерченные границы. При выходе из них температура сразу же понижается (в июле до 13°), а прозрачность повышается до 3 м. В разные периоды полоса мутных селенгинских вод распространяется ближе или дальше от берега. Во время наших наблюдений в августе 1957 г. она проходила в 3 км от берега (при слабом юго-восточном ветре, начавшемся после штилевой погоды), а в июле этого же года (при слабом северо-восточном ветре после штиля) — в 500—800 м от устья р. Харауз. Вероятно, ширина распространения селенгинских вод в Байкале связана с величиной речного стока, а также с ветровым режимом района. Типично планктонных водорослей в этой зоне было во время наших наблюдений мало, представлены они некоторыми видами зеленых и диатомовых, очевидно, вынесенными Селенгой. В очень большом количестве здесь встречались донные диатомеи (*Cocconeis*, *Cymbella*, *Navicula*, *Gomphonema*), также, вероятно, принесенные рекой и поднятые волнением со дна мелководья.

Дальше от берега (1—3 км) речные воды уже в значительной степени перемешиваются с байкальскими: мутность их уменьшается, исчезает грязно-серый цвет. Эта зона и может считаться типичными водами селенгинского мелководья. Фитопланктон здесь бывает обычно богат качественно и количественно и в «урожайные» годы сходен с таковым в обычных эвтрофных озерах.

Такая же зональность в распределении фитопланктона селенгинского мелководья отмечается и ранней весной, о чем свидетельствуют наблюдения Л. А. Караваевой, любезно предоставившей нам свои материалы. Так, в подледный период 1958 г. *Melosira islandica* subsp. *helvetica* и *Ankistrodesmus* sp. встречались здесь в некотором удалении от берега, за границей речных вод. В зоне речных вод были в изобилии представлены донные диатомеи, особенно навикулы, а также не определенная водоросль, встречающаяся в р. Селенге.

Границы вод селенгинского мелководья не стабильны. Под действием ветров и течений отдельные «поля цветения» могут относиться далеко в открытый Байкал. В августе 1957 г. такое цветение отмечалось нами в 18 км от берега против устья р. Харауз, где значительно повысилась содержание водорослей, в частности *Rivularia planktonica*.

Сопоставляя развитие фитопланктона в открытом Байкале и на селенгинском мелководье, можно заключить, что мелководье в значительной степени определяет характер развития, состав и количество водорослей открытого Байкала, а именно развитие большинства видов водорослей начинается на селенгинском мелководье, и оттуда они распространяются в открытый Байкал. Так, наиболее массовая диатомея Байкала — *Melosira islandica* subsp. *helvetica* весной появляется сначала на селенгинском мелководье и при значительном урожае распространяется и в другие районы озера. В малоурожайные годы (например, в 1958 г.), когда концентрация мелозир на селенгинском мелководье невелика (несколько тысяч клеток в литре), в открытом Байкале она появляется лишь в единичных экземплярах и в более поздние сроки.

Теплолюбивые водоросли в открытые глубоководные районы южного Байкала также распространяются от селенгинского мелководья и других участков восточного побережья. В районе Песчаная — Коты — Лиственичное зеленые, сине-зеленые и теплолюбивые диатомеи (*Anabaena lemmermanni*, *A. spiroides*, *Asterionella formosa*, *Oocystis lacustris*, *Sphaerocystis schroeteri*) появляются в период их максимального развития на селенгинском мелководье — в августе — сентябре.

Встает вопрос, каким путем распространяются водоросли из центра своего обитания, в частности с селенгинского мелководья, в открытый глубоководный Байкал. М. М. Кожов [5] считает, что на распределение планктона в летний период существенным образом влияют ветры и вызванные ими течения. Он пишет, что при наличии ветров северо-восточного направления зоопланктон из района Селенги заносится к западным берегам озера, в район б. Бугульдейка — б. Песчаная — пос. Коты и до истока Ангары, т. е. на 100 и более километров от дельты Селенги, и подтверждает это многочисленными картами распространения зоопланктона.

Наши наблюдения летом 1958 г. также показали, что во время сильного северо-восточного ветра отдельные «поля цветения» относились с селенгинского мелководья и, разбиваясь на полосы, прижимались к западному берегу. Наличием течения вдоль западного берега со стороны р. Селенги объясняется, по-видимому, и тот факт, что на разрезах Лиственичное — Танхой, проведенных в сентябре 1956 г., наиболее богатыми оказались точки, примыкающие к западному берегу.

Нужно отметить, что в период летнего максимума развития планктонных водорослей (в конце июля — в августе) наибольшую силу и повторяемость в открытом Байкале имеют северо-восточные ветры. По наблюдениям гидрологической группы БЛС в 1958 г., в районе пади В. Хомуты, расположенной на западном берегу Байкала против селенгинского мелководья (данные М. Н. Шимараева), повторяемость северо-восточных и северных ветров составляет 45% всех ветров в июле, 58% — в августе и 56% — в сентябре. Произведение средней скорости на повторяемость ветров в данном пункте за июль—сентябрь показано в таблице.

Таким образом, на распределение фитопланктона в зал. Лиственичном и прилегающих участках большое влияние оказывают ветры северо-восточного направления (со стороны селенгинского мелководья). Кроме них, большое значение в изучаемом нами районе имеют, по-видимому, северо-западные и северные ветры, сгоняющие с подветренного западного берега к восточному поверхностные воды, на место которых поднимаются более холодные глубинные воды. Так, в июле 1957 г. на разрезе зал. Лиственичный — Танхой пониженная до 5° температура отмечалась у м. Березового. Здесь же появилась отмирающая диатомея мелозира, опустившаяся в других точках к этому времени в глубинные слои воды.

Однако ветры северо-западного сектора в районе зал. Лиственичного изменяют распределение фитопланктона только при достаточной силе и продолжительности. Так, например, 19—20 сентября 1956 г. были отобраны пробы во время северо-западных ветров, однако это не сказалось на распределении фитопланктона, наивысшая концентрация которого была у м. Березового и в зал. Лиственичном, т. е. у западного подветренного берега. Периодические наблюдения в истоке Ангары также показывают, что северо-западные ветры не всегда вызывают сгон поверхностных вод и поднятие глубинных. Концентрация фитопланктона в истоке, даже при северо-западных ветрах, как правило, соответствует таковой в заливе в слое 0—25 м.

Произведение средней скорости ветра на повторяемость летом 1958 г. в районе Хомутов (по М. Н. Шимараеву)

Месяцы	Июль	Август	Сентябрь
С	118	113	26
СВ	74	164	250
В	3,3	1,7	5
ЮВ	1,6	5,2	5
Ю	1,5	24,3	28
ЮЗ	60	22,9	22
З	16	3,6	16
СЗ	12	13,2	6

Следовательно, особенности пространственного распределения планктона не всегда могут быть объяснены влиянием ветрового режима.

Перераспределение водорослей в подледный период, когда действие ветров сведено до минимума, также заставляет предположить, что на изменение горизонтального распределения планктона оказывают влияние не только ветры, но и постоянные, не зависящие от ветров течения.

Летом 1958 г. сотрудник Байкальской лимнологической станции Б. А. Помыткин наблюдал в южной части Байкала течения даже в штилевую погоду. По его данным, течение от устья Селенги идет поперек Байкала к западному берегу. Один из потоков течения от м. Колокольного поворачивает в сторону зал. Лиственичного. Против м. Березового основные массы воды отклоняются от берега и идут на противоположную сторону, к Танхою. Другая часть воды отгибает Лиственичный залив и попадает в него с западной стороны, образуя свое круговое течение. Часть течения, идущая к Танхою, поворачивает от этого пункта на север и движется мимо Посольска к р. Селенге, замыкая, таким образом, приселенгинский круг течения в южном Байкале. В самой южной оконечности Байкала существует свое круговое течение, примыкающее с восточной стороны к первому «приселенгинскому». Существование описанных течений, проявляющихся даже в штилевую погоду и усиливающихся, по-видимому, во время сильных ветров одного направления, объясняет некоторые закономерности распределения водорослей в указанном районе Байкала.

Так, ранневесенние формы фитопланктона в подледный период, когда влияние ветров невелико, сначала появляются в районе Б. Котов и лишь несколько позднее — против м. Березового. В зал. Лиственичном концентрация весенних форм фитопланктона увеличивается в еще более поздний период.

Характер распределения водорослей на разрезе м. Березовый — Танхой в подледный период 1957 г., когда наиболее богатыми оказались точки в 5—10 км от берега, также, вероятно, связано с тем, что именно здесь проходит струя течения с селенгинского мелководья.

Здесь уместно привести наблюдения В. М. Сокольников (ВСФ СО АН СССР), произведенные им зимой 1957 г. на ледовой станции на середине Байкала между м. Березовым и ст. Танхой. Он отметил наличие связи между направлением течения и прозрачностью вод: при течении со стороны м. Березового прозрачность вод уменьшается, при перемене направления течения на противоположное — резко возрастает. Автор объясняет это тем, что более интенсивно планктон развивается под западным берегом, а не под восточным, что в свою очередь связано, по его мнению, с распределением снегового покрова. Нам кажется, что на распределение планктона в данном районе более существенно влияет динамика водных масс, а не распределение снегового покрова*.

Изменение прозрачности воды в зависимости от направления течения происходит, по-видимому, оттого, что указанная точка находится на стыке двух течений. Богатые фитопланктоном селенгинские воды, идущие вдоль западного берега и отклоняющиеся в районе м. Березового к восточному берегу, вызывают понижение прозрачности воды в упомянутой точке. Воды становятся более прозрачными там, где через точку

* Наши наблюдения над концентрацией фитопланктона в районе м. Березового, подо льдом, покрытым снегом и без снега, также показали, что распределение фитопланктона не связано с распределением снега на поверхности льда.

наблюдений проходит ветвь течения из южной оконечности Байкала, более бедной планктоном, чем воды селенгинского мелководья.

Коротко резюмировать сказанное относительно распределения фитопланктона в районе зал. Лиственичного можно следующим образом. Сезонный и годовой ход развития фитопланктона как по качественному составу, так и по количеству в районе зал. Лиственичного и на других исследованных нами участках Южного Байкала протекает в общем одинаково. Но в отдельных точках концентрации водорослей может иногда заметно разниться. Пространственное распределение водорослей в указанном районе в значительной степени зависит от течений, как ветровых, так, по-видимому, и постоянных, с селенгинского мелководья, откуда приносятся воды, богатые фитопланктоном.

Влияние Байкала на формирование планктонной флоры р. Ангары

Рассмотрим теперь материалы, касающиеся выноса фитопланктона из Байкала в Ангару и его влияния на состав фитопланктона Иркутского водохранилища.

Сравнение состава и количества фитопланктона истока р. Ангары и зал. Лиственичного показывает, что фитопланктон в истоке Ангары претерпевает те же сезонные и годовые изменения, что и в прилегающих районах открытого Байкала. Располагая данными по фитопланктону и зная среднемесячный расход воды р. Ангары (данные Гидрометслужбы), мы подсчитали, какое количество планктонных водорослей выносятся Ангарой из Байкала. Количество это не одинаковое во времени и зависит от интенсивности развития планктона в Байкале. За «неурожайный» 1956 г. сток фитопланктона был невелик — около 1 тыс. т, за «урожайный» 1957 г. — приблизительно в 15 раз больше — около 17 тыс. т. Для сравнения укажем, что сток фитопланктона р. Волги у Куйбышева [6] равен 1138 тыс. т в год, Днепра у Переяславля [7] — до 537 тыс. т в год. Очевидно, что сток фитопланктона Ангары во много раз уступает стоку названных рек.

Нужно отметить, что наши данные по стоку фитопланктона из Байкала в Ангару не позволяют согласиться с мнением Е. А. Корякова [8] о том, что главную роль в формировании биостока играет динамика вод, а не сезонные и годовые колебания в «урожайности» планктона. Материалы по биостоку за 1956—1958 гг. свидетельствуют о том, что величина его в различные годы и сезоны различна и соответствует «урожайности» планктона в открытом озере. Это же положение подтверждают наблюдения Э. Л. Афанасьевой (ВСФ СО АН СССР) над зоопланктоном в районе истока Ангары.

Исследованиями Г. Ю. Верещагина [9] было установлено, что существенное влияние на режим вод истока оказывают ветры и что при нагонных ветрах в Ангару поступают поверхностные, более богатые живыми организмами воды, а при сгонных ветрах выходят обедненные воды из глубинных слоев.

Влияние ветрового режима на обогащение или обеднение вод истока фитопланктоном можно ожидать не во все сезоны года. В период подледного развития фитопланктона ветры оказывают очень слабое влияние на распределение водорослей в истоке. В это время концентрация фитопланктона в истоке Ангары соответствует концентрации водорослей в слое 0—5 м в прилежащем участке открытого Байкала. Следовательно, в Ангару стекает, как правило, верхний пятиметровый слой воды. Это же подтверждают данные о температуре воды за этот период.

В период установления весенней гомотермии и начала летнего прогревания вод (вторая половина мая — середина июля), когда фитопланктон в Байкале бывает, как правило, необильным и равномерно рассеянным в толще вод, сгонно-нагонные ветры не оказывают заметного влияния на концентрацию водорослей в истоке. Такая же закономерность имеет место в период осеннего охлаждения вод и установления гомотермии (октябрь—ноябрь).

Заметным влиянием сгонно-нагонных ветров на изменение количества водорослей в истоке может быть в период летнего максимума фитопланктона (в августе—сентябре). В это время достаточно отчетливо проявляется вертикальное расслоение фитопланктона. Сопоставление вертикального распределения фитопланктона в Байкале с содержанием его в истоке показывает, что в это время стоком Ангары захватываются более глубокие слои, чем зимой, — преимущественно поверхностный слой воды от 0 до 25 м или несколько глубже. Например, в августе—октябре 1956 г. в истоке Ангары постоянно встречались такие водоросли, как *Sphaerocystis schroeteri* и другие, обитающие в открытом Байкале в слое 0—25 м. Летом 1958 г. в воде истока Ангары наблюдались *Botryococcus braunii*, *Anabaena lemmermannii*, встречавшиеся в открытом Байкале в слое 0—25 м.

Нужно подчеркнуть, что наши наблюдения в летний период 1956—1958 гг. приходились как на время сгонных ветров (понижение уровня в истоке), так и на время нагонных ветров (повышение уровня).

Анализ данных по фитопланктону истока не позволяет говорить о «подсосе» Ангарой глубинных вод Байкала, по крайней мере в штилевые и маловетренные дни.

По-видимому, поступление в Ангару глубинных вод Байкала (глубже 50 м), о чем писал Г. Ю. Верещагин [9], происходит в результате сгона после крайне сильных северо-западных ветров, меняющих характер распределения водорослей не только в районе стока, но и по всему Лиственичному заливу и в прилегающей части открытого Байкала.

Нужно также отметить, что существенное влияние на изменение концентрации фитопланктона в истоке оказывают не только сгонно-нагонные ветры, изменяющие вертикальное распределение водорослей, но и горизонтальное перемещение водных масс или отдельных струй, характеризующихся различной концентрацией фитопланктона.

Влияние байкальского фитопланктона на состав флоры р. Ангары и Иркутского водохранилища, как и в истоке Ангары, зависит от обилия водорослей в Байкале. Меньше всего оно проявляется в «неурожайные» годы. Тогда концентрация водорослей в верхней части Ангары, как и в Байкале, исчисляется сотнями клеток в литре.

Заметно возрастает численность байкальского фитопланктона (до нескольких тысяч клеток в литре) в Иркутском водохранилище в годы и периоды его обилия в Байкале. Так, весной 1957 г. в верхней, приистокковой части Иркутского водохранилища, так же как и в Байкале, одной из ведущих форм была *Melosira islandica* subsp. *helvetica*, весной 1958 г. — *Dinobryon cylindricum*.

Влияние Байкала на состав и количество фитопланктона Иркутского водохранилища уменьшается от истока Ангары к плотине. Весной 1957 г. количество доминирующей в Байкале мелозире в приистокковой части водохранилища составляло несколько тысяч клеток в литре, а в приплотинной части ее почти не было. В нижней, приплотинной части водохранилища развивается более богатый местный планктон, а влияние Байкала становится ничтожным. В весенне-летний период в массе вегетируют *Dinobryon cylindricum*, *Asterionella formosa*, зеленые нитчат-

ки (*Spirogyra* sp.) и сине-зеленые (*Anabaena* sp., *Oscillatoria bornetii*) водоросли.

Сказанное относится к транзитной части Иркутского водохранилища. Фитопланктон заливов водохранилища по составу и количеству водорослей резко отличен от такового транзитной части и тем более от Байкала. Летом в заливах, как правило, отмечается обильное «цветение» воды, вызванное вегетацией зеленых нитчаток (*Spirogyra* sp. sp., *Ulothrix* sp.) и сине-зеленых (*Anabaena* sp., *Oscillatoria bornetii*) водорослей, а из диатомовых — фрагиллярий.

Гораздо большее значение, чем влияние Байкала, для развития жизни Иркутского водохранилища имеет его гидрологический режим. Так, в 1957 г., первом году жизни водохранилища, в толще вод преобладали донные диатомовые водоросли, значительная часть которых была мертвой. Они были, вероятно, подняты со дна и смыты с прибрежных макрофитов во время наполнения водохранилища. В 1958 г. среди растений, населяющих толщу вод водохранилища, преобладали планктонные водоросли (*Dinobryon cylindricum*, *Asterionella formosa*, *Synedra acus*), а количество донных диатомей заметно уменьшилось. Большое влияние на состав планктонной флоры водохранилища оказывает спуск воды через плотину ГЭС. При интенсивном спуске воды через плотину в него поступают обедненные байкальские воды, а поэтому количество водорослей уменьшается. Это особенно проявляется в летние месяцы, когда фитопланктон в водохранилище развивается обильно, а количество водорослей, выносимых из Байкала, — невелико.

Выводы

1. Состав и количество фитопланктона в районе зал. Лиственичного за период исследования (1956—1958 гг.) был различным.

В 1956 г. максимум биомассы отмечался в осенний период и составлял (в зоне фотосинтеза) до 130 мг/м³, в 1957 г., в период весеннего максимума, — до 3,5—5 г/м³ за счет массового развития *Melosira baicalensis* и *M. islandica* subsp. *helvetica*. В 1958 г. обильно развивались перидинеи и *Synedra acus*, а биомасса составляла около 5 г/м³.

2. Распределение фитопланктона в южном Байкале (Лиственичное — Танхой) бывает неравномерным, хотя общие закономерности смены доминирующих видов и их количества проявляются во всех точках исследуемого района.

3. Несравненно богаче по составу и количеству водорослей, чем глубоководные районы, селенгинское мелководье, где и начинается развитие большинства планктонных организмов, откуда они течениями выносятся в открытый глубоководный Байкал. Главная струя течения от селенгинского мелководья проходит, по-видимому, вдоль западного берега Байкала, что необходимо учитывать при рассмотрении вопроса об урожайности фитопланктона в открытых районах озера.

4. Байкал оказывает влияние на состав планктонных водорослей Ангары, которое уменьшается от истока к плотине Иркутской ГЭС. Однако в общем объеме создающегося в водохранилище органического вещества роль вынесенных из Байкала водорослей невелика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Л. Антипова, М. М. Кожов, Материалы по сезонным и годовым колебаниям численности руководящих форм фитопланктона оз. Байкал. Тр. Иркутск. гос. ун-та, т. 7, вып. 1—2, Иркутск, 1953.
2. М. М. Кожов, Сезонные и годовые изменения в планктоне оз. Байкал. Тр. Всесоюзн. гидробиолог. об-ва, т. 6, М., 1956.
3. А. П. Скабичевский, Фитопланктон селенгинского мелководья Байкала. Тр. Байкальск. лимн. ст. АН СССР, т. 15, Иркутск, 1954.
4. О. М. Кожова, Горизонтальное распределение фитопланктона в оз. Байкал. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 4—5, 1957.
5. М. М. Кожов, Горизонтальное распределение планктона и планктоноядных рыб в Байкале. Тр. Байкальск. лимн. ст. АН СССР, т. 15, Иркутск, 1954.
6. А. А. Кузнецов, Динамика и сток фитопланктона р. Волги в районе г. Куйбышева. Тр. пробл. и тематич. совещ., вып. 7, 1955.
7. Я. В. Родл, Ю. М. Марковский, Планктосток среднего Днепра в связи с прогнозом будущего Кременчугского водохранилища. Зоол. журн. 34, вып. 3, 1955.
8. Е. А. Коряков, Первые данные по биостоку оз. Байкал. Изв. Вост. фил. АН СССР, № 7, 1957.
9. Г. Ю. Верещагин, Материалы к познанию термического режима р. Ангары на участке от Байкала до Иркутска. Тр. Байкальск. лимн. ст. т. 3, Иркутск, 1933.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. И. КИКНАДЗЕ, И. Т. ФИЛАТОВА

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РНК В ЯДРАХ СЛЮННЫХ ЖЕЛЕЗ *CHIRONOMUS DORSALIS* ПРИ МЕТАМОРФОЗЕ

Согласно исследованиям последних лет [1—4], определенные этапы онтогенеза животных организмов сопровождаются структурными модификациями соответствующих участков хромосом (образование пuffed, бульб, колец Бальбиани). В связи с тем, что структурные модификации рассматриваются как места наиболее активного синтеза, понятен интерес к исследованию биохимических изменений, сопровождающих их образование [5—9]. Однако последний вопрос изучен еще крайне мало, и имеющиеся данные весьма противоречивы.

В настоящем исследовании приводятся наблюдения над динамикой хромосомной РНК при образовании добавочных ядрышек, а также при развитии колец Бальбиани и основного ядрышка во время метаморфоза у *Chironomus dorsalis*. Цитохимический анализ (окраска метиловым зеленым с пиронином в сочетании с рибонуклеазой, модификация ацетокарминового метода по Раттенбури [10]) сочетался с прижизненными наблюдениями в фазовом контрасте.

РНК при образовании добавочных ядрышек. Ядра клеток слюнной железы у личинок 4-го возраста *Ch. dorsalis* характеризуются появлением так называемых добавочных ядрышек, выделяемых соответствующими участками I и II хромосомы (рис. 1). Однако прижизненные наблюдения показали, что между ядрами различных участков железы наблюдаются большие функциональные различия в отношении количества продуцируемых добавочных ядрышек. Наиболее высокую активность в образовании таких ядрышек обнаруживают два крупных ядра, лежащих в основании боковой доли железы (рис. 1, а—в). Напротив, ядра нижней части основной доли железы содержат очень мало добавочных ядрышек (1—2) или совсем лишены их (рис. 1, 2). Большую вариабельность в образовании добавочных ядрышек обнаруживают ядра передней и боковой доли железы.

Количество добавочных ядрышек меняется также в зависимости от сезона и условий развития. По всей вероятности, интенсивность продуцирования добавочных ядрышек выражает определенное функциональное состояние клетки и степень ее участия в деятельности всего органа.

Как выяснилось при цитохимическом анализе, у исследуемого вида хирономуса добавочные ядрышки на данной стадии развития личинки не содержат РНК (изучаемый параллельно *Chironomus* sp. имеет богатые РНК добавочные ядрышки).

Образование добавочных ядрышек такого типа продолжается также в период развития предкуколки, постепенно ослабевая (рис. 1, д—ж). К концу стадии предкуколки, и в особенности в момент превращения предкуколки в куколку, определенные РНК-содержащие участки хромосом начинают образовывать добавочные ядрышки другого типа, отличающиеся повышенным содержанием РНК (рис. 2). Таких участков обычно обнаруживается 3—5 на ядро в зависимости от возраста животного и расположения ядра в железе.

Таким образом, на различных стадиях метаморфоза у *Ch. dorsalis* по признаку образования добавочных ядрышек могут быть выделены наиболее активно функционирующие участки хромосом. При этом смена стадий метаморфоза сопровождается не только включением в активный метаболизм различных участков хромосом, но и продуцированием качественно иных добавочных ядрышек.

Период превращения предкуколки в куколку характеризуется также и общим усилением продукции хромосомальной РНК, так как большое количество РНК-содержащих дисков во всех хромосомах становится резче выраженным, обогащаясь РНК. Напротив, у старой предкуколки заметно снижается содержание РНК в хромосомах, сокращается продукция добавочных ядрышек.

РНК колец Бальбиани. У *Ch. dorsalis* на IV хромосоме развиваются два кольца Бальбиани (рис. 1, а—г). Как показали наши исследования, РНК в них резко

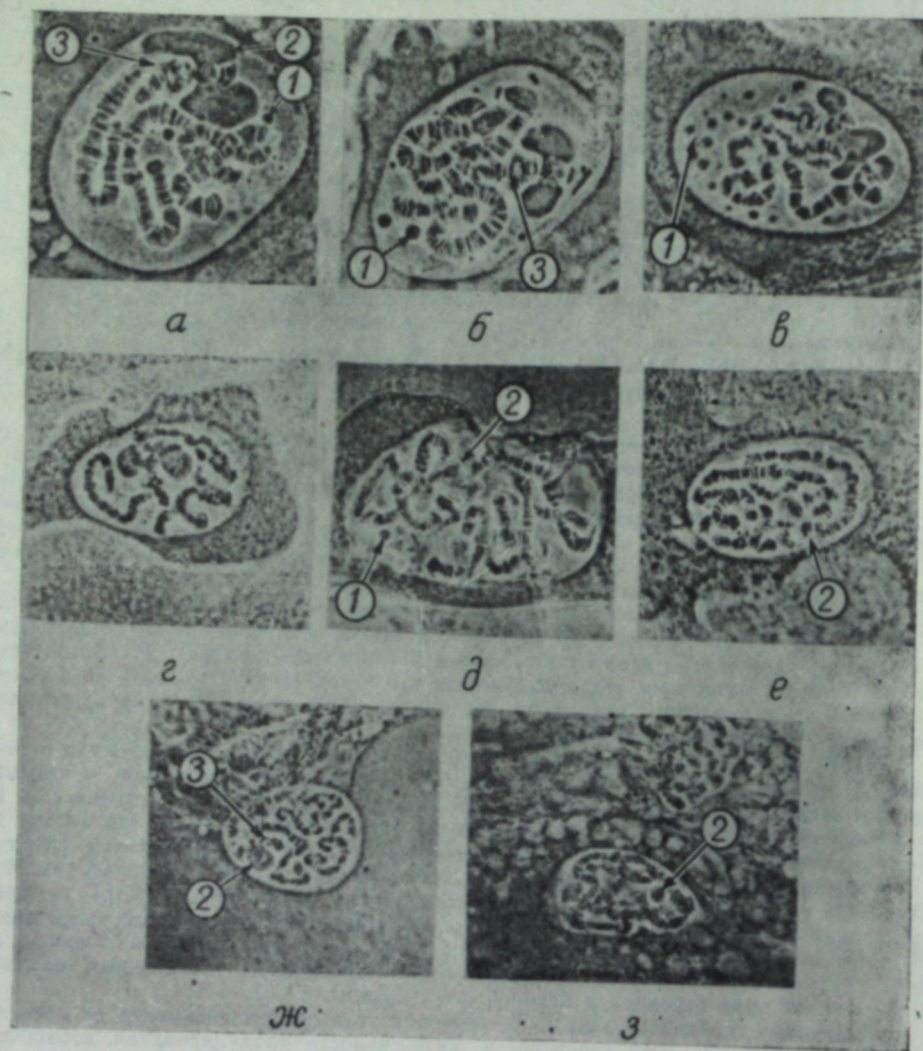


Рис. 1. Ядра слюнных желез *Chironomus dorsalis* (фазовый контраст). а—г слюнные железы личинок IV возраста; д—ж—предкуколки; з—куколки. 1—добавочные ядрышки, 2—основное ядрышко, 3—кольца Бальбиани.

меняется в зависимости от степени выраженности колец Бальбиани и стадии развития личинки. Так, у личинок в возрасте 25 суток наблюдается большая вариабельность в степени развитости колец Бальбиани между отдельными клетками железы (рис. 3). В большинстве клеток на этом этапе развития сильнее выраженным оказывается первое кольцо Бальбиани (BK_1) по сравнению со вторым (BK_2). При этом разница между этими двумя кольцами Бальбиани выражается прежде всего в развитости пиронинофильной части: BK_1 содержит больше РНК, чем BK_2 .

Нужно отметить, кроме того, что у личинок этого возраста в слюнной железе можно найти группу клеток, расположенных в передней доле, в которых, кроме BK_1 и BK_2 , функционирует еще и BK_3 (рис. 3, а). В таких клетках BK_2 развивается очень слабо. Прежде всего это относится к пиронинофильной зоне BK_2 , содержащей РНК.

С возрастом (личинки 28—32-суточного возраста) разница между отдельными клетками железы в отношении развитости тех или иных колец Бальбиани стирается: почти во всех клетках большее развитие получает BK_2 (рис. 4). Увеличивается и количество РНК в нём по сравнению с BK_1 . BK_3 на этих стадиях развития почти или совершенно исчезает (рис. 4).

Максимального развития BK_1 и BK_2 достигают к моменту превращения личинки в предкуколку, обнаруживая в этот момент и максимальное содержание РНК. В

указанный период в большинстве клеток кольца Бальбиани почти равны друг другу. По мере развития предкуколки и превращения ее в куколку наступает постепенный регресс колец Бальбиани (рис. 3, д), прежде всего выражающийся в редукции их пиронинофильной части.

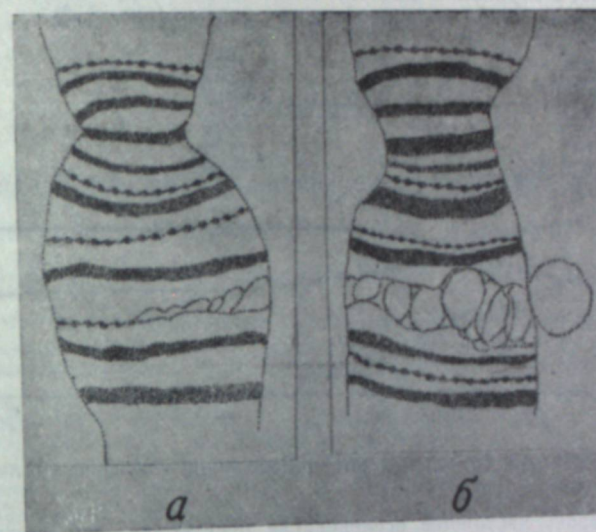


Рис. 2. Участок правого плеча II хромосомы: а—у личинки; б—у предкуколки.

Из сказанного вытекает, что развитие или регресс колец Бальбиани сопровождается соответствующим накоплением или уменьшением содержания РНК в них. Во время максимального развития колец Бальбиани при образовании из личинки предкуколки наблюдается и максимальное накопление РНК.

РНК основного ядрышка. У личинок 4-го возраста основное ядрышко хорошо развито и имеет высокое содержание РНК. В ходе метаморфоза происходит

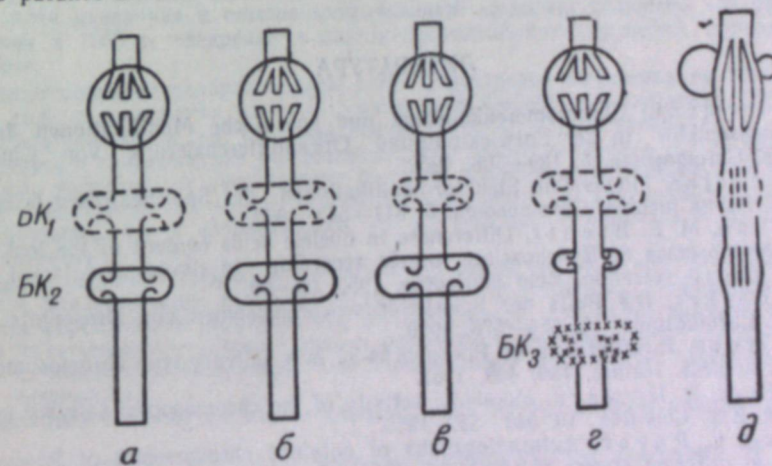


Рис. 3. Развитие основного ядрышка и колец Бальбиани: а—г—у личинки; д—у куколки (схема).

постепенный регресс ядрышка (рис. 1, а—з). Начало этого регресса наблюдается уже у предкуколки, что выражается в сокращении продукции ядрышкового вещества в области ядрышкового организатора, хотя само ядрышко не обнаруживает признаков уменьшения. Следует отметить, что на последующих этапах развития предкуколки, когда обнаруживается уменьшение размеров самого ядрышка, регресс его идет не одновременно: с одной стороны хромосомы ядрышко остается еще довольно хорошо

развитым, тогда как с другой стороны оно уже совершенно редуцируется (рис. 1, ж). Этот факт интересен и требует дальнейшего изучения в связи с наблюдениями Пайнича [11] о функциональной гетерозиготности хромосом.

У старых куколок на месте ядрышка восстанавливается нормальная структура хромосомы с РНК-содержащим диском. Около него обнаруживаются остатки ядрышка в виде нескольких слабо пиронинофильных капель (рис. 3, д).

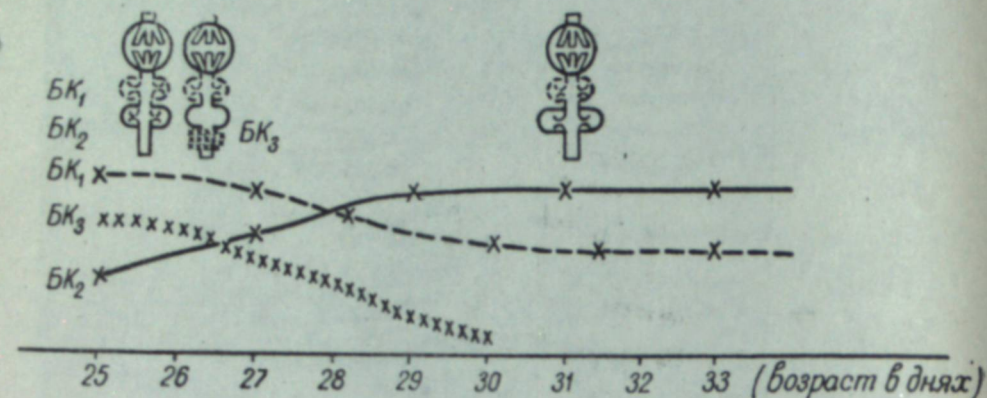


Рис. 4. Развитие отдельных колец Бальбиани с возрастом личинки.

Таким образом, настоящее исследование показывает, что критические периоды метаморфоза (превращение личинки в предкуколку и предкуколки в куколку) сопровождаются усиленной продукцией ядерной РНК. Активизация этого процесса сопровождается и определенными структурными изменениями соответствующих участков хромосом (место образования добавочных ядрышек II типа, развитие колец Бальбиани). Начало регресса клеток слюнной железы у старых куколок прежде всего выражается в уменьшении продукции ядерной РНК (регресс основных и добавочных ядрышек, колец Бальбиани).

Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
18/X 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Beer mann, Chromomerenkonstanz und spezifische Modifikationen der Chromosomenstruktur in der Entwicklung und Organdifferenzierung von Chironomus tentans. *Chromosoma*, 5, 139—198, 1952.
2. F. Mechelke, Perversible Strukturmodifikationen der Speicheldrüsenchromosomen von *Acritopus lucidus*. *Chromosoma*, 5, 511—543, 1953.
3. C. Pavan, M. E. Breuer, Differences in nucleic acids content of the loci in polytene chromosomes of *Rhynchosciara angele* according to tissues and larval stages. *Symp. on cell secretion. Belo Horizonte*, 1955, 90—99.
4. H. J. Becker, Die Puffs der Speicheldrüsenchromosomen von *Drosophila melanogaster*. *Chromosoma*, 10, 654—678, 1959.
5. I. D. Gross, Incorporation of Phosphorus-32 into salivary-type chromosomes which exhibit «puffs». *Nature*, 180, 440, 1957.
6. S. R. Pelc, A. Howard, Metabolic activity of the chromosomes salivary glands in Diptera. *Exp. Cell Res.*, 10, 549—552, 1956.
7. A. Fig, C. Pavan, Autoradiography of polytene chromosomes of *Rhynchosciara angele* at different stages of larval development. *Nature*, 180, 983—984, 1957.
8. G. T. Rudkin, P. S. Woods, Incorporation of H-3 thymidine and H-3 cytidine into giant chromosomes of *Drosophila* during puff formation. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 45, 997—1003, 1959.
9. G. Pelling, Chromosomal synthesis of ribonucleic acid as shown by incorporation of uridine labelled with tritium. *Nature*, 184, 655—656, 1959.
10. I. A. Rattenbury, Specific staining of nucleolar substance with aceto-carmin. *Stain Technol.*, 27, 113—120, 1952.
11. R. Panitz, Gewebespezifische Manifestierung einer Heterozygotie des Nucleolus in Speicheldrüsenchromosomen von *Acritopus lucidus*. *Naturwiss.*, 47, Jahrg., 15, 359, 1960.

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АН СССР

20 октября 1960 г. состоялось очередное Общее собрание Сибирского отделения АН СССР.

Собрание обсудило доклады руководителей объединенных ученых советов и председателя Комиссии по общественным наукам Сибирского отделения АН СССР о планах научно-исследовательских работ учреждений Отделения на 1961 год, а также о работах, включаемых в план внедрения и опытно-промышленной проверки результатов законченных научных исследований в народном хозяйстве.

С докладами выступили: по физико-математическим и техническим наукам — акад. С. Л. Соболев; по химическим наукам — член-корр. АН СССР А. В. Николаев; по геолого-географическим наукам — акад. А. А. Трофимук; по биологическим наукам — д-р сельскохозяйственных наук А. Б. Жуков; по экономическим наукам — член-корр. АН СССР Г. А. Пруденский; по общественным и гуманитарным наукам — д-р филос. наук И. И. Матвеевков.

В обсуждении планов приняли участие акад. С. А. Христианович, члены-корреспонденты АН СССР Г. Б. Бокий, И. И. Новиков, В. В. Воеводский, Н. Н. Ворожцов, Г. И. Будкер, канд. техн. наук А. А. Наумов и др.

План научных исследований включает 90 проблем, в том числе по физико-математическим и техническим наукам — 40 проблем, по химическим — 20, по геолого-географическим — 8, по биологическим — 13, по экономическим — 2 и по общественным и гуманитарным наукам — 7 проблем.

Проблемный план направлен на реализацию решений XXI съезда КПСС, отвечает задачам быстрого подъема производительных сил Сибири и Дальнего Востока.

В 1961 г. возрастет количество работ, внедряемых в народное хозяйство. В план внедрения и опытно-промышленной проверки включено 139 работ, в то время как в 1960 г. внедрение и опытно-промышленная проверка проводились по 41 работе.

Общее собрание одобрило планы работ учреждений Отделения на 1961 год. О ходе строительства научных учреждений Сибирского отделения АН СССР и плане строительства на 1961 г. сделал доклад акад. С. А. Христианович.

«Вопрос о строительстве учреждений Сибирского отделения, — сказал докладчик, — это вопрос вопросов, от него зависит будущее Сибирского отделения и наша работа. Однако, несмотря на то, что за последний год работа по строительству идет значительно успешнее, чем в прошлые годы, все же выполнение плана за 9 месяцев 1960 г. задерживается».

Ученые обсудили наболевшие вопросы строительства объектов Сибирского отделения как в Академгородке, так и в центре города Новосибирска. Подчеркивалась необходимость форсирования строительства корпусов институтов, культурно-бытовых учреждений в Академгородке, а также здания библиотеки, необходимость быстрого перевода ее из Москвы в Новосибирск как необходимого условия для нормальной работы ученых Отделения.

Рассмотрено также состояние строительства в филиалах и комплексных институтах.

В результате обсуждения, в котором приняли участие академики И. Н. Векуа, А. Л. Яншин, члены-корреспонденты АН СССР А. В. Николаев, И. И. Новиков, Г. Б. Бокий, Н. Н. Ворожцов, Э. Э. Фотиади, канд. техн. наук М. М. Савкин, канд. техн. наук А. А. Наумов, начальник строительства Сибкадемстроя И. М. Иванов, был утвержден план строительства на 1961 г.

На Общем собрании заместитель председателя Новосибирского Совета депутатов трудящихся тов. М. П. Смирнов по поручению Президиума Верховного Совета СССР вручил члену-корр. АН СССР Т. Ф. Горбачеву высшую правительственную награду — орден Ленина — за большие заслуги в деле развития угольной промышленности и горной науки в связи с 60-летием со дня рождения.

Общее собрание избрало председателем Президиума Дальневосточного филиала СО АН СССР члена-корр. АН СССР А. С. Хоментовского.

Члены-корреспонденты АН СССР Л. А. Мелентьев и А. С. Хоментовский избраны членами Президиума Сибирского отделения АН СССР.

На вечернем заседании Общее собрание заслушало два научных доклада. Заведующий отделом высоких напряжений Транспортно-энергетического института д-р техн. наук проф. В. К. Щербаков сделал доклад на тему «Дальние электропередачи по линиям, настроенным на полуволну».

Полученные результаты исследований позволяют по-новому подойти к решению такой государственно важной проблемы, как создание единой энергетической системы СССР и, в частности, к вопросу о передаче больших мощностей от ангаро-енисейских ГЭС и тепловых электростанций, базирующихся на дешевых бурых углях Канско-Ачинского бассейна, на Урал и далее в Европейскую часть СССР. Показано, что дальние электропередачи, настроенные на полуволну, являются экономически целесообразными и технически возможными при осуществлении передач энергии на расстоянии в 2—3 тыс. км. В отличие от дальних электропередач постоянного тока высокого напряжения настроенные на полуволну передачи переменного тока не требуют каких-либо сложных изысканий по созданию специальной аппаратуры (в случае постоянного тока стоит большая проблема по разработке высоковольтных вентилях и т. п.), так как они могут быть осуществлены на уже прошедших эксплуатационную проверку аппаратах и приборах в действующих высоковольтных электропередачах переменного тока.

Директор Института катализа член-корр. АН СССР Г. К. Боресков выступил с докладом «Моделирование каталитических процессов». Докладчик осветил принципы расчета контактных аппаратов, т. е. тех реакторов, в которых осуществляются в промышленности каталитические химические превращения. Этот вопрос является важным для развития всей химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Задачи определения оптимальных условий требуют учета сложных закономерностей кинетики каталитического превращения. Точные решения практически всех задач, связанных с расчетом контактных аппаратов, могут быть получены только с помощью быстродействующих цифровых электронных машин, открывающих широкие перспективы для прогресса химической промышленности. Содружество химиков, математиков, гидродинамиков, специалистов в области автоматизации и электрометрии и других, работающих в учреждениях Сибирского отделения, создает благоприятные условия для реализации этих возможностей в короткий срок.

А. К. Черненко

В ОБЪЕДИНЕННОМ УЧЕНОМ СОВЕТЕ ПО ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИМ И ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ

17 и 18 октября 1960 г. состоялись очередные заседания Объединенного ученого совета по физико-математическим и техническим наукам Сибирского отделения АН СССР.

Ученый совет обсудил и одобрил проблемные планы учреждений Сибирского отделения физико-математического и технического профиля на 1961 г. Одновременно были обсуждены планы внедрения и опытно-промышленной проверки результатов научно-исследовательских работ в народном хозяйстве на 1961 г. Рассмотрен и утвержден план сессий, конференций, дискуссий и совещаний, намеченных институтами на этот период.

Д-р техн. наук проф. В. А. Смирнов сделал доклад о направлениях научных исследований вновь организуемого в составе Института радиофизики и электроники отдела радиосвязи. Ученый совет одобрил направления исследований по дальней радиосвязи и структуру этого отдела в составе пяти новых лабораторий.

На утреннем заседании Ученого совета 17 октября была проведена защита диссертации канд. техн. наук Б. В. Войцеховским на тему «Детонационный спин и стационарные детонация», представленной на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Официальными оппонентами выступили члены-корреспонденты АН СССР К. И. Щелкин, Д. В. Ширков, А. А. Ковальский. В обсуждении диссертации приняли участие акад. С. А. Христианович и другие члены совета. Защита прошла успешно.

18 октября продолжались защиты диссертаций. А. М. Дыхне присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук за диссертацию на тему «Изменение адиабатических инвариантов в классической и квантовой физике». На защите официальными оппонентами выступили д-р физ.-мат. наук проф. И. М. Халатников и канд. физ.-мат. наук Б. В. Чириков.

В. И. Волосов защитил диссертацию на тему «Изучение некоторых особенностей интенсивных электронных потоков», представленную им на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Официальными оппонентами выступили д-р физ.-мат. наук проф. Ю. Б. Румер и канд. физ.-мат. наук М. В. Незлин.

Рассмотрены дела по присуждению ученого звания старшего научного сотрудника канд. техн. наук Г. В. Кривошекову и канд. физ.-мат. наук С. М. Белоносову, а также решен ряд других вопросов.

А. К. Черненко

ОБСУЖДЕНИЕ ВОПРОСОВ ЭКОЛОГИИ В БИОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ СО АН СССР

15 октября 1960 г. в Новосибирске состоялось обсуждение книги проф. Томского государственного университета Б. Г. Иоганзена «Основы экологии»*. Обсуждение было организовано Биологическим институтом Сибирского отделения АН СССР совместно с научными работниками Центрального Сибирского ботанического сада, Комиссии по охране природы и Барабинской комплексной экспедиции СО АН СССР, Западно-Сибирского отделения ВНИИЖП, Новосибирского отделения ГОСНИОРХ и членами новосибирских отделений всесоюзных обществ — ботанического, лесного, микробиологического и энтомологического. На совещании присутствовало свыше 60 биологов разных специальностей.

Председательствующий д-р биол. наук Г. В. Крылов во вступительном слове призвал собравшихся всесторонне обсудить «Основы экологии»; подвергнуть критике недостатки книги и тем помочь автору в его дальнейшей работе над курсом.

Проф. Б. Г. Иоганзен изложил задачи преподавания основ общей экологии по новому учебному плану специальности биология в государственных университетах, а также обратил внимание на полезность руководства по общей экологии для научных сотрудников, работающих в области гидробиологии, почвоведения, микробиологии и в различных областях частной экологии растений и экологии животных. Общезнакомая трактовка таких явлений, как «среда», «факторы», унификация представлений в области взаимоотношений организма и среды, динамики численности популяции и изучения природы биоценозов — вопросы давно назревшие в биологической науке, их разрешение будет содействовать ее дальнейшему развитию.

Следует заметить, что книга проф. Б. Г. Иоганзена, представляющая собой первый опыт изложения основ общей экологии, вызвала большой интерес у советских и зарубежных экологов. Тираж книги (3500 экз.) в короткое время полностью разошелся. Встает задача подготовки нового издания руководства по общей экологии.

Книга «Основы экологии» вызвала многочисленные отзывы в печати. Большая часть из них — положительные.

В обсуждении книги приняли участие доктор биол. наук Г. В. Крылов, С. С. Фолитарек, проф. В. И. Полтев, доценты Г. М. Кривошеков, Н. М. Бергер, кандидаты биол. наук Г. С. Золоторенко, Б. С. Юдин, Д. В. Терновский, ст. научн. сотрудник В. Н. Надеев.

В результате обмена мнениями совещание единодушно приняло решение, в котором отмечается, что как в экологии растений, так и в экологии животных назрела необходимость общезнакомой трактовки ряда вопросов. В этом отношении появление книги проф. Б. Г. Иоганзена вполне своевременно.

Выступающие отметили, что в книге содержится большой фактический материал из области экологии, обобщенный и изложенный автором в свете развития творческого дарвинизма.

Совещание отметило и некоторые недостатки книги (в частности, односторонняя критика теории акад. В. Н. Сукачева).

Совещание находит целесообразным выпуск в ближайшие годы издательством «Высшая школа» учебника проф. Б. Г. Иоганзена по общей экологии.

Участники совещания высказались за предварительное обсуждение рукописи второго издания книги по общей экологии специалистами различных отраслей биологии в г. Новосибирске.

Г. М. Кривошеков

* Б. Г. Иоганзен. Основы экологии. Изд. Томского университета, Томск, 1959, 389 стр. Тираж: 3500 экз. Цена 19 р. 30 к.

СТАТЬИ,
ОПУБЛИКОВАННЫЕ В ЖУРНАЛЕ «ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР»
в 1960 году

- Развитие науки в Сибирском отделении АН СССР, № 1.
Торжество ленинских идей в развитии производительных сил социалистического общества, № 4.
Баталин А. М. Состояние и перспективы океанологических исследований на Дальнем Востоке, № 9.
Соболев С. Л. В. И. Ленин и наука, № 5.
Зубков А. И. Проблема промышленного освоения Ангаро-Питского железорудного бассейна, № 5.
Академик М. А. Лаврентьев (к 60-летию со дня рождения), № 10.

Экономика

- Крапчин И. П. Перспективы развития угольной промышленности Восточной Сибири, № 12.
Кутявин И. Д., Чиненов П. П. К определению экономической эффективности затрат при сравнении гидравлических и замещающих их тепловых электростанций, № 7.
Некрасов Н. Н. Современное развитие и размещение производительных сил Сибири и Дальнего Востока — воплощение ленинских идей, № 6.
Фаддеев Б. В. Значение капитальных затрат при определении предельной глубины открытых работ, № 8.

Физико-математические и технические науки

- Абрамов К. К., Ильин А. А. Первичные и вторичные параметры контактной сети шахты, № 11.
Аниенкова В. З. Получение металлургического кокса из углей Иркутского бассейна и отходов полукоксового производства, № 7.
Аниенкова В. З., Полубенцев А. В., Федюков М. А., Клец А. Е., Бризон Л. П. Влияние добавки извести на качество металлургического кокса из многосернистых углей Иркутского бассейна, № 10.
Баюла А. Г., Ямпольская М. Я., Львова Р. Т. Флотация флюорита из силикатных руд Дальнего Востока, № 2.
Бибик К. В. К вопросу определения экономической эффективности систем разработки мощных пологих пластов Ольжерасского месторождения, № 10.
Болштянский М. П. Экспериментальное исследование напряжений в грунтовом основании, № 11.
Борщевский Ю. Т. Влияние спирального корпуса на работу колеса землесоса, № 6.
Будрина О. В., Подбельский Г. Н. Выбор рационального метода определения окисленности каменных углей, № 12.
Вотьяков И. Н. Связь между содержанием незамерзшей воды в мерзлых грунтах и гигроскопической влажностью грунтов, № 3.
Газизов Б. Г. Изгиб и устойчивость многослойных пластин, № 5.
Галкин С. И. Кручение каркасированной круговой цилиндрической оболочки с прямоугольным вырезом, № 4.
Галкин С. И. Кручение открытой цилиндрической оболочки при упругой заделке торцовых сечений, № 8.
Гурков К. С. К теории вибрационных рабочих органов погрузочных машин, № 2.
Григолюк Э. И. О смятии цилиндрической трубы за пределом упругости, № 8.

- Гусев Е. П. Исследование к. п. д. характерных схем настроенных электропередач, № 8.
Деятов Б. Н., Лапшин С. В. Передаточные функции и структурные схемы теплообменных аппаратов, как объектов регулирования, № 8.
Дюнин А. К. Опытные исследования закономерностей метелей, № 1.
Еник Г. И., Дмитриев Г. Н., Бреслер А. Е., Сысков К. И. Кокс из иркутских и красноярских углей, № 10.
Зиновьев А. А. Исследование работы погружного молотка на воздушно-водяной смеси, № 9.
Зыков А. А. Функции от графов, определяемые линейными уравнениями. Сообщение 2, № 9.
Зыков А. А. Функции от графов, определяемые линейными уравнениями. Сообщение 3, № 12.
Карымов Р. Г. О влиянии волновых процессов на статическую устойчивость настроенных электропередач, № 1.
Комиссаров В. А. Об использовании тепла отходящих газов электростанций для агротеплофикации, № 4.
Корень Л. И., Ожигов Е. П. Андезитобазальты Приморского края как сырье для получения литых и пористых материалов, № 7.
Курындин К. С., Козырева Р. А. Особенности действия ингибиторов кислотной коррозии стали, № 3.
Легченко И. Г. Действие решетчатых щитов и заборов на снеговетровой поток, № 7.
Лоскутова Е. Н. К вопросу о коксовании каменных углей с органическими добавками, № 12.
Малинин Н. И. О механизме усталостной релаксации высокополимеров, № 1.
Меньщиков Ф. С., Назаров П. Г. Интенсификация процесса обезвоживания очень мелких углей совместным действием реагентов, № 10.
Мизюк Л. Я. Об измерительной аппаратуре для двухчастотной аэроэлектроразведки, № 9.
Минич В. В. Возбуждение круглого волновода на волне H_{01} от резонаторной системы Магнетрона, № 7.
Моргунов В. К. Упрощенный способ определения размеров плавущих льдин по фотографиям, № 7.
Морозов Ю. А. Исследование высокочастотных помех в контактных сетях шахт, № 5.
Мустафин Ч. Г., Соколов Б. П. О выборе поля допусков на размеры шагов и определение рациональных зазоров между опорными поверхностями зубьев многоопорных хвостовых соединений рабочих лопаток турбин, № 1.
Наместников В. С. Об одной гипотезе в теории трехосной ползучести, № 2.
Оренбах М. С. Изменение реакционных свойств каменных углей при выветривании, № 11.
Оренбах М. С. Изменение пористой структуры при выветривании каменных углей, № 12.
Павленко В. Г., Полуин А. М. Приближенное определение инерционных характеристик судов на подводных крыльях, № 2.
Павленко В. Г. Определение предельных габаритов речных судов и толкаемых составов с учетом течения, № 3.
Печковская З. Б., Смуткина З. С., Касаточкин В. И. Исследование процесса термического разложения углей, № 9.
Пиоттух Ю. Н. Исследование термического разложения сибирских углей термографическим методом, № 3.
Полубаринова-Кочина П. Я. О радиусе влияния скважины, № 5.
Попырин Л. С. К вопросу о выборе конечных параметров крупных конденсационных турбин, № 8.
Савицкий В. Г., Попов К. В. Исследование температурной зависимости предела текучести стали при малых скоростях нагружения, № 2.
Троицкий Ю. В. Экспериментальная проверка работы электронной пушки в магнитном поле, направленном вдоль траектории электронов, № 1.
Турко М. Н., Коршакевич И. И. Некоторые результаты зондовых исследований дуги переменного тока, № 5.
Тыртиков А. П. Опыт использования растительности в качестве индикатора состава и свойств сезонноталого, сезонномерзлого слоев и многолетнемерзлой толщи в Игарском районе, № 11.
Фаддеев М. П. Вопросы подобия аэродинамических русловых моделей, № 9.
Федулов А. И., Каменский В. В. О выборе параметров экскаваторного ковша с зубьями ударного действия, № 6.

- Чернов И. Е. Определение оптимальных углов раствора раздвижного щита при разработке крутопадающих пластов в Кузбассе, № 4.
 Щербаков В. К., Васильев А. И., Чельцов М. Б. Основные направления развития электроэнергетики Центральной Сибири, № 4.
 Щербаков В. К., Карымов Р. Г. О влиянии промежуточных подключений на статическую устойчивость настроенных электропередач, № 7.
 Щербаков В. К. Промежуточный отбор мощности в настроенных на полувольту электропередачах последовательно включенными трансформаторами, № 11.
 Щербаков В. К., Гусев Е. П. О коэффициенте полезного действия настроенных на полувольту линий электропередач, № 11.
 Яворский И. А. Об участии внутренней поверхности пор при окислении и горении ископаемых углей, № 9.

Химия

- Алексеева И. А., Семернева Г. А. Спектры комбинационного рассеяния фенола и крезолов и количественный анализ их смесей, № 7.
 Акишин П. А., Вилков Л. В., Соколова Н. П. Электронографическое исследование строения молекул монохлор- и монобромдиметилвых эфиров, № 5.
 Бабин Е. П., Плюснин В. Г., Насакина М. И. Влияние количества хлористого алюминия на соотношение между константами скорости образования изопропилбензолов, № 3.
 Бабин Е. П., Плюснин В. Г., Родигин Н. М., Зеленцова М. И. Обратимо-последовательные реакции при пропилировании диизопропилбензола с хлористым алюминием, № 5.
 Бабин Е. П., Плюснин В. Г., Алексеева И. А. О кинетике образования изомеров алкилбензолов в процессе алкилирования, № 8.
 Бардамова М. И. О комплексообразовании галогеноорганических соединений с кислородсодержащими органическими веществами, № 2.
 Бацинов С. С. Структурно-химические проблемы теории электроотрицательностей, № 1.
 Буслев Ю. А., Николаев Н. С., Густякова М. П. Исследование растворов в системе $\text{HF} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, № 10.
 Бутина И. В., Плюснин В. Г. Разделение фталевых кислот методом высаливания и сублимации, № 6.
 Вальцев В. К., Соловьев Л. К. Распределение редкоземельных элементов в процессе растворения в воде продуктов взаимодействия их окислов с йодистым аммонием, № 4.
 Вальцев В. К., Озиашвили Е. Д. Распределение редкоземельных элементов при гидролизе сплавов их окислов с роданистым аммонием, № 6.
 Вальцев В. К., Ковырзина В. П. Взаимодействие окисла лантана с нитратом и сульфатом аммония, № 10.
 Верещагин Л. И., Васильев Е. К., Котляревский И. Л. Синтез и некоторые физические характеристики бициклических пиридиновых оснований. Сообщение III, № 12.
 Вилулис Н. И., Решетников Н. А. Взаимодействие между гидроокисями и бромидами натрия и лития в отсутствие растворителей, № 9.
 Зырянов М. Н. Изучение взаимодействия окиси кадмия с сульфатами двух- и трехвалентного железа, № 12.
 Казаринова Н. Ф., Латош Н. И., Постовский И. Я. Исследование комплексонов производных аминокислот, № 2.
 Калабина А. В., Тюкавкина Н. А., Писарева Т. Н., Пенская В. М. Синтез виниловых эфиров некоторых алкоксифенолов, № 4.
 Киргинцев А. Н., Долженко З. В. О точке равных концентраций при обменной адсорбции ионов, № 3.
 Киргинцев А. Н. Применение молекулярно-кинетического метода к теории бинарных растворов неэлектролитов, № 7.
 Киргинцев А. Н. О нижней границе смешиваемости в гетерогенных системах, № 8.
 Киргинцев А. Н. Влияние вакансий на термодинамические свойства регулярных растворов, № 9.
 Киргинцев А. Н., Висякина Л. Н. Об аналогии между двумя типами диаграмм фазовых равновесий, № 10.
 Киргинцев А. Н. О химическом потенциале в растворах ионных солей, № 11.
 Киргинцев А. Н. Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных растворов неэлектролитов вблизи критической температуры растворения, № 12.
 Коршунов А. В., Коловский А. А. Спектры комбинационного рассеяния света малых частот кристаллов некоторых квасцов, № 1.
 Кричко А. А., Лозовой А. В., Пчелина Д. П., Советова Л. С., Шагина Л. Н.

- Получение химических продуктов из непиролизованной смолы процесса непрерывного коксования кузнецких углей, № 12.
 Кузнецов В. И., Титов П. Д. Экстрагирование элементов в виде солей из кислородсодержащих анионов анилином, № 3.
 Кулев Л. П., Степнова Г. М. Синтез и исследование ацилпроизводных ряда пиразолона, № 5.
 Курбатов Д. И., Русакова М. С. О полярографическом поведении индия в присутствии больших количеств кадмия в хлорсодержащих пирофосфорнокислых растворах, № 7.
 Кусенко Ф. Г., Гельд П. В. Теплоты образования окислов карбидов ниобия, № 2.
 Левин И. С. О разделении индия и олова, № 2.
 Левинсон М. С., Ковров Б. Г. О механизме окислительного действия ультразвука, № 12.
 Лельчук Ю. Л., Скрипова Л. Л., Кристалев П. В. Фотоколориметрическое определение малых количеств кобальта в рудах цветных металлов β -нитрозо- α -нафтолом, № 11.
 Лепешков И. Н., Соловьев В. К., Минко Г. М., Колосов А. С., Василевская А. Г. О калиенности природных солей Красноярского края, № 10.
 Лодейщиков В. В., Скобеев И. К., Смагунов В. Н. Химические превращения благородных металлов при окислительном обжиге и значение их для процесса цианирования, № 11.
 Матвеев И. И., Гельд П. В., Алямовский С. И. Кинетика восстановления пяти- и четырехокси ванадия углеродом, № 11.
 Михайлов В. А. Экстракция с перекрестным током исходного раствора, № 4.
 Михайлов В. А., Дракин С. И. О механизме сольватации ионов, № 6.
 Морозова О. В., Иванова Р. П., Козлов В. Н. Химический состав древесины усыхающих и сухих стволов кедр корейского и ели аянской, № 3.
 Николаев А. В. Особенности гетерогенных равновесий при экстракции неорганических веществ, № 4.
 Николаев Н. С., Власов С. В., Буслев Ю. А., Опаловский А. А. Исследование процессов гидролиза и растворов высших фторидов подгруппы хрома во фтористом водороде, № 10.
 Николаенко Л. Н., Михайлова И. Ф., Чистякова А. В. О расщеплении α -изонитрозопроизводных жирноароматических кетонов концентрированной серной кислотой, № 7.
 Павлинова Г. Н. Ускоренный метод определения сурьмы в присутствии мышьяка, № 6.
 Плюснин В. Г., Молчанова В. В., Алексеева И. А., Алексеева Г. А. К вопросу об особенностях реакции дезалкилирования в присутствии хлористого алюминия, № 4.
 Попова Н. И., Вермель Е. Е. Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщение 4, № 11.
 Попова Н. И., Мильман Ф. А., Стукова Р. Н., Жданова К. П. Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщение 5, № 12.
 Соцков А. Д. Диффузия в гетерогенных системах, № 1.
 100 лет со дня рождения великого русского химика акад. Н. С. Курнакова, № 10.
 Троинов Б. В., Рыжова Г. Л. Физико-химическое изучение реакций комплексообразования аминофенолов и аминоспиртов, № 10.
 Фотиев А. А. О поведении сульфата натрия в процессе восстановления сульфата натрия углем, № 9.
 Чупахина Р. А., Скорик Н. А., Серебренников В. В. Разделение редкоземельных элементов на ионообменных смолах с помощью комплексных соединений трилона Б и тяжелых металлов, № 9.
 Шварцман Л. Н. О зависимости энергии основного состояния электронного примесного центра в ионном кристалле от химической природы примеси, № 5.
 Шостак Ф. Т., Виттих М. В., Шарова А. К., Чуфарова И. Г. Выделение германия методом ионного обмена, № 8.

Биология

- Альтергот В. Ф., Киселев В. Е. О подвижности кальция в связи с оценкой его физиологической роли и активности в растении, № 2.
 Афанасьева Э. Л. Науплиальные стадии рачка *Epischura baicalensis* Sars. из озера Байкал, № 8.
 Беликов И. Ф., Неделько Е. Я. Аминокислотный состав белка амурских сортов сои, № 8.
 Бельшев Б. Ф. Основные подразделения палеарктической области на основании распространения стрекоз (*Odonata, Insecta*), № 10.

- Брехман И. И. Новое лекарственное растение из семейства аралиевых — элеутерококк колючий, № 9.
- Бугаков П. С., Казанцев Н. В. К химической характеристике некоторых почв Канской лесостепи, № 11.
- Булгадаева Р. В. К характеристике процесса нитрификации почв Приангарья, № 7.
- Бурангулова М. Н., Галимов Г. Ф. К методике определения валового фосфора почвы, № 2.
- Васильев О. Ф., Притвиц Н. А., Титов В. М. Некоторые гидродинамические расчеты, относящиеся к методам борьбы с личинками кровососущих мошек (гниуса) в речных потоках, № 8.
- Васильева Г. Л., Кожова О. М., Госмер Н. А., Путятин Т. Н., Мишарина Э. Н. Планктон Иркутского водохранилища в первые годы его существования, № 10.
- Гаврилюк В. А. О характере корневой системы некоторых кустарничков Чукотки, № 4.
- Герасимов И. П., Ильина Л. П. Современный вулканизм и почвообразование на Камчатке, № 10.
- Гуревич Ф. А., Дрокин А. И., Бархатова И. М. Действие ультразвука на ранние периоды роста растений, № 7.
- Ивлев Л. А., Кононов Д. Г. Лиственничная муха (*Hylemia laricicola* Karl) — массовый вредитель семян лиственницы на Камчатке, № 9.
- Кикнадзе И. И. Содержание и локализация РНК в хромосомах, № 9.
- Клевенская И. Л. Микрофлора южного чернозема Кулундинской степи, № 7.
- Клевенская И. Л. Численность и состав актиномицетов в солонцах Новосибирской области, № 12.
- Кожова О. М. Фитопланктон Байкала в районе залива Лиственничного и его влияние на формирование планктонной флоры Иркутского водохранилища, № 12.
- Козлов К. А. Биологическая активность некоторых почв Иркутской области, № 4.
- Коломиец Н. Г., Терсков И. А. Об использовании ультрафиолетового излучения для борьбы с сибирским шелкопрядом, № 11.
- Комаренко Л. Е. Диатомовые водоросли р. Колыма, № 3.
- Комолова Г. С., Левинсон М. С. Действие ультразвука на дрожжевые клетки в зависимости от характера присутствующего газа, № 11.
- Коршунов Ю. П. К фауне булавоусых чешуекрылых *Lepidoptera Rhopalocera* Среднего Приобья, № 7.
- Кузнецова З. Д. О групповом составе частиц менее 0,001 мм в лугово-черноземной и серых лесных почвах Томской области, № 1.
- Кузнецова Т. Е. Микроорганизмы, разлагающие целлюлозу в солонцах Северной Кулунды, № 11.
- Кузьмин В. А. Опыт изучения кислотности различных механических элементов почв, № 4.
- Кулагин Ю. З. Особенности водного режима листьев различных форм березы, № 3.
- Куренцов А. И., Ивлев Л. А. О вредителях кедрового стланика на Камчатке, № 11.
- Мазепова Г. Ф. Морфология стадий метаморфоза у *Cyclops Kolensis* из озера Байкал, № 6.
- Малышева К. М. О физиологическом действии введенных в лист растворов минеральных веществ, № 1.
- Мартынов В. П. Некоторые данные о почвах байкальских горных степей, № 1.
- Минаева В. Г. К изучению эфирных масел патринии, № 6.
- Мозговая Е. Н., Арнаутов Н. В. Содержание микроэлементов в печени и поджелудочной железе крупного рогатого скота, № 2.
- Некрасов В. И. К программе изучения генетической природы лесных древесных пород при акклиматизации, № 5.
- Пеньковская Е. Ф. Сезонное развитие и рациональное использование луговой растительности в Колыванской пойме Оби, № 2.
- Петухова И. П. Деревья и кустарники Северной Америки в озеленении Среднего Урала, № 8.
- Пленник Р. Я. Формирование семян и плодов люцерны тьяншанской, № 5.
- Пода-Чикаленко В. Т. Некоторые биохимические изменения при срастании прививок, № 6.
- Поповская Г. И. О фитопланктоне дельтовых протоков р. Селенга, № 3.
- Поповская Г. И. Фитопланктон залива Провал озера Байкал, № 9.
- Привалов Г. Ф. Формы сосны в лесной опытной даче Сибирского отделения АН СССР, № 5.
- Рейфман В. Г. Распространение вируса L и вируса X на картофеле в Приморском крае, № 12.
- Сакс А. И. Особенности водопотребления видов и сортов земляники, № 6.

- Сакс А. И. Влияние гиббереллина на сельскохозяйственные культуры, № 10.
- Строганов С. У. Японский колонок, или итатси (*Mustela itatsi* Temminck) на Сахалине, № 3.
- Сухенко Ф. Т. Протеолитические ферменты ржавого и пушистого микроспорумов, № 8.
- Сухенко Ф. Т. Протеолитические ферменты ржавого и пушистого микроспорумов. Сообщение 2, № 9.
- Титова С. Д., Скрипченко Э. Г. Паразитофауна рыб верхней Оби в связи с гидростроительством, № 3.
- Черникова З. В. Углеводы мицелия пушистого микроспорума и методы их качественного определения, № 7.
- Шербаков И. П., Чугунова Р. В. О классификации гарей в юго-западной и центральной Якутии, № 1.
- Шербаков И. П. Об изучении зимнего покоя у древесных растений, № 4.

Краткие сообщения

- Бацанов С. С., Петрова И. Х. Смешанные халькогениды таллия, III, № 7.
- Болштынский М. П. Исследование вертикальных напряжений в трехфазном грунте под жестким штампом, № 6.
- Буравихин В. А., Савченко М. К. Изменение доменной структуры в кристаллах кремнистого железа под действием поля тока, № 10.
- Бурлакова Л. М. Формы фосфора в серых лесных и черноземно-луговых почвах Томской области, № 1.
- Васильев Е. К., Шварцберг М. С., Котляревский И. Л. Рентгенометрические константы некоторых арилзамещенных ацетиленовых гликолей и продуктов их превращений, № 2.
- Васильев Р. А. К познанию личинок листоедов, повреждающих ольху в Приморском крае, № 10.
- Виноградов В. В., Фукс Б. Б. Схема дифференциального гистохимического анализа мукополисахаридов, № 9.
- Гукасян А. Б. Новый возбудитель болезни сибирского шелкопряда, № 8.
- Гуревич Ф. А., Левинсон М. С. Действие озвученной воды на гидр, № 3.
- Еникеев М. Г. Метод анаэробноза в борьбе с *Ustilago Tritici* (Pers) Jens, № 6.
- Зырянов М. Н. Взаимодействие окиси индия с сульфатом двух- и трехвалентного железа, № 9.
- Капралов И. И., Марков Ю. Г. О роли вспомогательного разряда в процессе зажигания дуги, № 6.
- Капралов И. И., Маликов Н. П. О возможности управления разрядом отрицательными импульсами напряжения, № 7.
- Кикнадзе И. И., Филатова И. Т. Функциональные изменения содержания РНК в ядрах слюнных желез *Chironomus dorsalis* при метаморфозе, № 12.
- Киргинцев А. Н. О предельном распределении примеси при зонной плавке, № 4.
- Коломиец Н. Г., Гукасян А. Б. Роль мух-саркофагин в распространении септицемии сибирского шелкопряда, № 2.
- Кривошеков Г. В. О влиянии поверхностной миграции при получении сверхвысокого вакуума, № 9.
- Кривошеков Г. В. О качественных критериях выбора рабочей жидкости в вакуумных диффузионных насосах, № 11.
- Кунии И. А., Хон В. Ф. К теории взаимодействия вибратора с поглощающей жидкой средой, № 11.
- Максаков М. М. Отключение инвертора собственным сеточным управлением, № 4.
- Мальцев А. А., Дураков В. И. Фотоэлектрический спектральный анализ изотопов лития Li⁶ и Li⁷ методом эталонных смесей, № 3.
- Мионов К. Е. О тройных соединениях в системе NH₃—H₂O₂—H₂O, № 8.
- Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. О взаимодействии сфена (титанита) с кремнефтористым натрием, № 8.
- Родичев А. М., Саланский Н. М., Синегубов В. И. Статистическое распределение импульсов Баркгаузена по длительности, № 3.
- Рожков А. С., Малышев Л. И. Данные к орнитофауне Средней Сибири, № 2.
- Романов А. К. О возможности применения импульсного фильтра для генерирования электрических сигналов заданной формы, № 5.
- Савицкий В. Г., Попов К. В. Определение начала отклонения действительного хода температурной зависимости предела текучести от хода, предсказываемого теорией Котрелла, № 8.

Соловьев Ю. И. О пластическом состоянии материала над жестким шероховатым штампом при симметричном нагружении, № 8.

Тагин Г. Ф., Каменский В. В. Получение графика движения с помощью кино-съемочной камеры СКС-1М, № 1.

Троицкий Ю. В. Об одном методе осциллографической записи частоты генератора с электронной настройкой, № 5.

Турко М. Н., Ильченко В. Н. Влияние природы вещества электродов на величину напряженности поля в дуге, № 10.

Хлонов Ю. П., Реймерс Н. Ф. Почвенный запас семян и роль некоторых позвоночных животных в возобновлении липового леса Горной Шории, № 4.

Хлонова А. В. К вопросу о применении международных правил ботанической номенклатуры при описании ископаемых видов спор и пыльцы, № 8.

Критика и библиография

Казанский Н. Н. Актуальные вопросы развития сельского хозяйства Среднего Приангарья, № 1.

Кибальнич О. А. Проблемы географического изучения Восточной Сибири, № 11.

Крапчин И. П. Развитие промышленных районов Красноярского края, № 4.

Крылов Г. В., Коломиец Н. Г. Новый труд по экологии, № 5.

Кудрявцев В. Д. Полезный справочник, № 6.

Одинокое В. Г. Очерк истории бурятской советской литературы, № 5.

Хроника

Общее собрание Сибирского отделения Академии наук СССР, № 3.

Новое пополнение членов Сибирского отделения Академии наук СССР, № 8.

Беляков А. И. Якутское совещание по охране природы, № 8.

Васильев В. Н. Первое научно-координационное совещание по проблеме резервов роста производительности труда и использования трудовых ресурсов в народном хозяйстве Сибири и Дальнего Востока, № 2.

Воробьев В. В., Космачев К. П. Первое научное совещание географов Сибири и Дальнего Востока, № 1.

Гаврилов В. А. О путях лучшего использования трудовых ресурсов Сибири и Дальнего Востока, № 8.

Гриневич М. А., Гутникова З. И. Десятилетие Женьшеневого комитета, № 5.

Гукасян А. Б. Совещание по вопросам микробиологической борьбы с вредителями сельского и лесного хозяйства и микробиологии насекомых, № 6.

Ильинская С. А., Смагин В. Н. Исследования В. Н. Сукачева в Сибири (к 80-летию со дня рождения), № 6.

Коломиец Н. Г. Биологические исследования в Сибири, № 4.

Кривошеков Г. М. Обсуждение вопросов экологии в Биологическом институте СО АН СССР, № 12.

Миронов К. Е. В Объединенном ученом совете по химическим наукам, № 3.

Ожигов Е. П. О работе Приморского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева в 1959 г., № 7.

Соскин В. Л. Об итогах научной конференции по истории Сибири и Дальнего Востока, № 7.

Черненко А. К. В Объединенном ученом совете по физико-математическим и техническим наукам, № 3.

Черненко А. К. В Объединенном ученом совете по физико-математическим и техническим наукам, № 8.

Черненко А. К. В Объединенном ученом совете по физико-математическим и техническим наукам, № 12.

Черненко А. К. Общее собрание Сибирского отделения АН СССР, № 12.

Чинакал Н. А., Приходько П. Т., Леонтьев В. Н. Член-корреспондент Академии наук СССР профессор Т. Ф. Горбачев (к 60-летию со дня рождения), № 5.

СОДЕРЖАНИЕ

ЭКОНОМИКА

И. П. Крапчин. Перспективы развития угольной промышленности Восточной Сибири 3

МАТЕМАТИКА

А. А. Зыков. Функции от графов: определяемые линейными уравнениями. Сообщение 3 13

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

М. С. Оренбах. Изменение пористой структуры при выветривании каменных углей 28

Е. Н. Лоскутова. К вопросу о коксовании каменных углей с органическими добавками 36

О. В. Будрина, Г. И. Подбельский. Выбор рационального метода определения окисленности каменных углей 50

ХИМИЯ

А. Н. Киргинцев. Влияние флуктуаций на коэффициент активности бинарных растворов неэлектролитов вблизи критической температуры растворения . 62

М. С. Левинсон, Б. Г. Ковров. О механизме окислительного действия ультразвука 67

Н. И. Попова, Ф. А. Мильман, Р. Н. Стукова, К. П. Жданова. Изучение процесса каталитического окисления пропилена. Сообщение 5 78

Л. И. Верещагин, Е. К. Васильев, И. Л. Котляревский. Синтез и некоторые физические характеристики бициклических пиридиновых оснований. Сообщение III 83

А. А. Кричко, А. В. Лозовой, Д. П. Пчелина, Л. С. Советова, Л. Н. Шагина. Получение химических продуктов из непиролизованной смолы процесса непрерывного коксования кузнецких углей 88

М. Н. Зырянов. Изучение взаимодействия окиси кадмия с сульфатами двух- и трехвалентного железа 96

БИОЛОГИЯ

В. Г. Рейфман. Распространение вируса L и вируса X на картофеле в Приморском крае 101

И. Л. Клевенская. Численность и состав актиномицетов в солонцах Новосибирской области 114

О. М. Кожова. Фитопланктон Байкала в районе залива Лиственичного и его влияние на формирование планктонной флоры Иркутского водохранилища . . 120

Краткие сообщения

И. И. Кикнадзе, И. Т. Филатова. Функциональные изменения содержания РНК в ядрах слюнных желез *Chironomus dorsalis* при метаморфозе 131

ХРОНИКА

А. К. Черненко. Общее собрание Сибирского отделения АН СССР 135

А. К. Черненко. В Объединенном ученом совете по физико-математическим и техническим наукам 136

Г. М. Кривошеков. Обсуждение вопросов экологии в Биологическом институте СО АН СССР 137

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ:

1. Статьи, направляемые в журнал, должны кратко освещать еще неопубликованные результаты исследований по актуальным научным проблемам, полученные за последние два-три года.

2. Объем каждой статьи не должен превышать 1 авторского листа, включая библиографию и иллюстративный материал.

3. На публикацию материалов, представляемых в редакцию, требуется письменное разрешение руководства организации, на средства которой проводились работы и соответствующая документация, удостоверяющая возможность печатания их в журнале.

4. Рукописи статей и иллюстративный материал к ним представляются в двух экземплярах. Рукопись должна быть четко перепечатана на машинке, через два интервала, на одной стороне листа, тщательно вычитана и подписана автором.

5. Корректур дается авторам лишь для контроля. Стилистическая правка, дополнения и сокращения в корректуре не допускаются. Иногородним авторам корректур не высылаются.

6. Формулы, латинские, греческие и т. п. выражения следует давать только в случаях необходимости, вписывая их на машинке или от руки (темными чернилами или тушью) четко и ровно, чтобы не было никаких сомнений при чтении каждого знака.

Во избежание недоразумений нужно делать ясное различие между заглавными и строчными буквами в формулах, имеющими одинаковое начертание (V и v, O и o, W и w, K и k, P и p, C и c), подчеркивая заглавные буквы двумя черточками снизу (S), а строчные — сверху (s).

7. Тоновые иллюстрации (фото) должны быть сделаны с хорошего негатива контрастной печатью. Штриховые же должны быть выполнены ровно наложенной тушью на кальке, допускается также платная белая бумага.

Не рекомендуется рисунки и чертежи загромождать надписями, лучше детали рисунка занумеровать и дать расшифровку номеров в подрисуночной подписи.

Все иллюстрации к статье должны иметь сквозную нумерацию. Номера эти проставляются простым карандашом на каждом рисунке или чертеже, а также в рукописи на левом поле страницы, против соответствующего места в тексте (вклеивать иллюстрации в текст рукописи нельзя). Кроме того, на обороте каждого рисунка ставится название статьи и фамилия автора. В рукопись должна быть вложена опись иллюстраций (в 2 экземплярах) согласно их порядковой нумерации.

Авторы должны избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графиках и тексте статей.

8. Библиографические списки: а) литература в списке дается на тех языках, на которых она издана; б) библиографические данные приводятся по титульному листу издания, все элементы библиографического перечня отделяются друг от друга запятыми; в) цифры, обозначающие том, выпуск, издание, страницы, ставятся после сокращенного слова, например: т. III, вып. 7, изд. 2; г) в тексте ссылка на литературу, перечисленную в библиографическом списке, помещенном в конце статьи, делается по такой форме: «Павлов [10, 11] указывает...».

Числа 10, 11, взятые в квадратные скобки, показывают порядковые номера трудов в библиографическом списке.

Схема перечня библиографических данных:

Для книг: фамилия и инициалы автора, название книги, название издательства (Медгиз, Техиздат), место издания, год издания (слово «год» не ставится, например: 1956).

Для периодических изданий: фамилия и инициалы автора, название статьи, название журнала (альманаха, газеты), том или выпуск (т. III, вып. 7), номер, год.

Говоря о месте издания, слова «Москва» и «Ленинград» можно заменять начальными буквами.

Статьи направлять по адресу: Новосибирск, ул. Советская, 20, комн. 401 — редакции журнала.

Художественный редактор А. А. Федяихин
Технический редактор Е. Г. Шамова.
Корректоры: И. П. Зайцева, М. В. Королёва.

Подписано к печати 14/1 1961 г. МН 01010. Бумага 70×108/16=9,25 печ. л., 12,67 усл. печ. л.,
14 уч.-изд. л. Тираж 1700.

Издательство Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск, Советская, 20. Зак. 1035.
Типография № 1 Полиграфиздата, Новосибирск, Красный проспект, 20.
Цена 70 коп.

Цена 70коп.

ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА

на ежемесячный научный журнал

ИЗВЕСТИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В журнале освещаются результаты теоретических работ и экспериментальных исследований по экономическим, техническим, химическим и биологическим наукам, проведенных в научных учреждениях, исследовательских институтах, высших учебных заведениях Сибири. В журнале печатаются также статьи методического характера, работы, посвященные важнейшим проблемам развития производительных сил восточных районов СССР.

В журнале регулярно дается разносторонняя информация о научной жизни и развитии науки в Сибири и на Дальнем Востоке, печатаются материалы по обмену опытом и координации научной работы, библиография и рецензии на книги, в которых рассматриваются вопросы, связанные с изучением Сибири.

Журнал рассчитан на научных работников, преподавателей вузов, инженеров и руководителей предприятий.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА ЖУРНАЛА

на 12 месяцев — 8 р. 40 к.

на 6 месяцев — 4 р. 20 к.

на 3 месяца — 2 р. 10 к.

Цена отдельного номера 70 коп.

Подписка принимается всеми отделениями Союзпечати и агентствами связи, а также магазинами «Академкнига», с любого очередного номера. Отдельные номера журнала могут быть высланы наложенным платежом. Заказы направлять в редакцию журнала (Новосибирск, Советская, 20, комната 401).