

П-167/2

65

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

3

НОВОСИБИРСК

1961

ИЗВЕСТИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

③

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1961

730875

Писать разборчиво	
Шифр	

Известия
СО АН СССР
№ 3

З. Г. КАГАНОВ

ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СРЕДЕ С ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЕЙ

1. Общие замечания

Рассмотрим электромагнитное поле цилиндрического проводника, окруженного слоем изоляции и помещенного в ферромагнитный (стальной) массив бесконечной протяженности (рис. 1). Длину провода считаем бесконечной.

Задачи подобного рода рассматривались многими авторами [1—10], допускавшими различные упрощения.

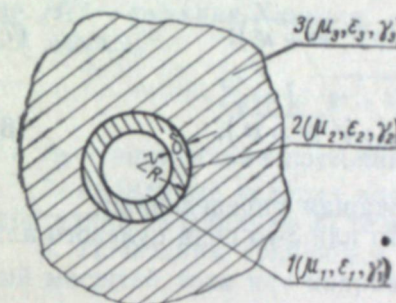


Рис. 1. Трехкомпонентная среда (медь, изоляция, сталь) с цилиндрической симметрией:
1 — медь, 2 — изоляция, 3 — сталь.

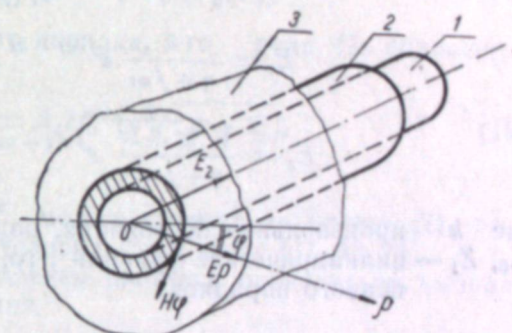


Рис. 2. Расположение осей цилиндрических координат и векторов E_z , E_ϕ , H_ϕ .

Настоящее решение, выполненное сколь возможно строго, предполагает, однако, постоянство магнитной проницаемости внешней ферромагнитной среды μ_3 . Принципиально возможно, используя метод Л. Р. Неймана [12], учесть нелинейность μ_3 , считая ее функцией расстояния от оси провода. Подобное решение, связанное с известными трудностями, предполагается выполнить в дальнейшем.

Примем как заданные величины: радиусы внутреннего провода и отверстия в стальном массиве — r и R , толщину изоляции — $\delta = R - r$, удельные проводимости — γ_1 , γ_2 , γ_3 , диэлектрические проницаемости — ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , магнитные проницаемости — μ_1 , μ_2 , μ_3 . Индексы относятся: 1 — к внутреннему проводу, 2 — к диэлектрику, 3 — к внешнему ферромагнитному массиву.

Расположим оси цилиндрических координат по рис. 2 и будем считать данную систему обладающей цилиндрической симметрией. Полагаем, что по внутреннему проводнику протекает синусоидальный переменный ток с угловой частотой ω и временная зависимость имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} = j\omega. \quad (1)$$

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 с.-х. наук В. Б. Енкен, д-р физ.-мат. наук Л. В. Кириенский, 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.

2. Исходные уравнения

При условиях, указанных в п. 1, уравнения Максвелла могут быть записаны так [2]:

$$\frac{\partial^2 H_\varphi}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial H_\varphi}{\partial \rho} + \left(\lambda^2 - \frac{1}{\rho^2} \right) H_\varphi + \frac{\partial^2 H_\varphi}{\partial z^2} = 0; \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 E_\rho}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial E_\rho}{\partial \rho} + \left(\lambda^2 - \frac{1}{\rho^2} \right) E_\rho + \frac{\partial^2 E_\rho}{\partial z^2} = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 E_z}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial E_z}{\partial \rho} + \lambda^2 E_z + \frac{\partial^2 E_z}{\partial z^2} = 0, \quad (4)$$

где

$$\lambda^2 = -j\omega\mu(\gamma + j\omega\epsilon), \quad (5)$$

H_φ , E_ρ и E_z — составляющие напряженности магнитного и электрического полей.

Применяя метод Фурье и считая все неизвестные функциями двух независимых переменных ρ и z , можем записать общие интегралы уравнений (2—5) следующим образом:

$$H_\varphi = e^{j\omega t - kz} Z_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda^2}); \quad (6)$$

$$E_\rho = \frac{k}{\gamma + j\omega\epsilon} e^{j\omega t - kz} Z_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda^2}); \quad (7)$$

$$E_z = \frac{\sqrt{k^2 + \lambda^2}}{\gamma + j\omega\epsilon} e^{j\omega t - kz} Z_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda^2}), \quad (8)$$

где k — произвольная постоянная, подлежащая определению; Z_0 , Z_1 — цилиндрические функции 1-го, 2-го или 3-го рода нулевого или первого порядков.

3. Граничные условия

1. На границах всех сред имеют место непрерывность составляющих H_φ и E_z вдоль оси z и составляющей E_ρ вдоль оси ρ , т. е.

$$k_1 = k_2 = k_3 = k.$$

2. При $\rho = r$ и $\rho = R$ (рис. 1) имеют место условия:

$$\frac{\sqrt{k^2 + \lambda_1^2}}{\gamma_1 + j\omega\epsilon_1} Z_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) = \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_2^2}}{\gamma_2 + j\omega\epsilon_2} Z_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}); \quad (9)$$

$$Z_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) = Z_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}). \quad (10)$$

Можно написать два выражения, аналогичные (11), (9) и (12), (10), подставляя вместо r , Z и $\bar{Z}$ соответственно R , $\bar{Z}$ и $\bar{Z}$. Функции $\bar{Z}_0$, $\bar{Z}_1$, $\bar{Z}_0$ и $\bar{Z}_1$ отличаются друг от друга и от Z_0 , Z_1 не только аргументом, но и постоянными. Цилиндрические функции в (9—10) с одинаковым количеством черточек сверху отличаются только аргументом.

3. В области 1 (провод) при $0 \leq \rho \leq r$ цилиндрическая функция Z принимает вид:

$$Z_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) = A_1 J_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}). \quad (11)$$

4. Подбираем такое значение k , чтобы для H_φ и E_z (уравнения 6 и 8) были бы одинаковые постоянные, т. е. чтобы

$$Z_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) = A_1 J_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}), \quad (12)$$

где A_1 — неизвестная постоянная, подлежащая определению.

5. В области 2 (диэлектрик) при $r \leq \rho \leq R$ соответствующие функции принимают вид:

$$\bar{Z}_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) = A_2 J_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) + A_3 N_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}). \quad (13)$$

По аналогии с п. 4 пишем:

$$\bar{Z}_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) = A_2 J_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) + A_3 N_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}), \quad (14)$$

где A_2 и A_3 — неизвестные постоянные.

6. В области 3 (сталь) при $R \leq \rho \leq \infty$ соответствующие функции принимают вид:

$$\bar{Z}_1(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}) = A_4 H_1^{(1)}(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}), \quad (15)$$

где $H_1^{(1)}$ — функция Ханкеля 1-го порядка, 1-го рода. По аналогии с п. 4 пишем:

$$\bar{Z}_0(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}) = A_4 H_0^{(1)}(\rho \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}), \quad (16)$$

где A_4 — неизвестная постоянная.

7. Граничные условия для E_ρ можно вывести на основе (7), распространяя на функцию Z_1 те же условия, что и выше (11, 13, 15).

8. Последним граничным условием является произвольно выбранный масштаб тока или напряжения.

4. Основное уравнение

Для определения постоянной k подставим соответственно (11—15) в (9—10), после чего получим:

$$A_1 J_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) = A_2 J_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) + A_3 N_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}); \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_1^2}}{\gamma_1 + j\omega\epsilon_1} A_1 J_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) = \\ & = \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_2^2}}{\gamma_2 + j\omega\epsilon_2} [A_2 J_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) + A_3 N_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2})]; \end{aligned} \quad (18)$$

$$A_2 J_1(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) + A_3 N_1(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) = A_4 H_1^{(1)}(R \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}); \quad (19)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_2^2}}{\gamma_2 + j\omega\epsilon_2} [A_2 J_0(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) + A_3 N_0(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2})] = \\ & = \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_3^2}}{\gamma_3 + j\omega\epsilon_3} A_4 H_0^{(1)}(R \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}). \end{aligned} \quad (20)$$

Исключая из этих уравнений постоянные $A_1 - A_4$, получим трансцендентное уравнение (21), включающее лишь одно неизвестное — произвольную постоянную k .

$$\frac{(\xi \dot{Z}_4 - \dot{Z}_3) \dot{Z}_{10} - (\xi \dot{Z}_8 - \dot{Z}_7) \dot{Z}_6}{(\xi \dot{Z}_4 - \dot{Z}_3) \dot{Z}_9 - (\xi \dot{Z}_8 - \dot{Z}_7) \dot{Z}_5} = \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_2^2} (\gamma_3 + j \omega \varepsilon_3) \dot{Z}_{12}}{\sqrt{k^2 + \lambda_3^2} (\gamma_2 + j \omega \varepsilon_2) \dot{Z}_{11}}, \quad (21)$$

$$\xi = \frac{\sqrt{k^2 + \lambda_1^2} (\gamma_2 + j \omega \varepsilon_2) \dot{Z}_1}{\sqrt{k^2 + \lambda_2^2} (\gamma_1 + j \omega \varepsilon_1) \dot{Z}_2}; \quad (22)$$

где

$$\begin{aligned} \dot{Z}_1 &= J_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) & \dot{Z}_7 &= N_0(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) \\ \dot{Z}_2 &= J_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_1^2}) & \dot{Z}_8 &= N_1(r \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) \\ \dot{Z}_3 &= J_0(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) & \dot{Z}_9 &= N_0(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) \\ \dot{Z}_4 &= J_1(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) & \dot{Z}_{10} &= N_1(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) \\ \dot{Z}_5 &= J_0(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) & \dot{Z}_{11} &= H_0^{(1)}(R \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}) \\ \dot{Z}_6 &= J_1(R \sqrt{k^2 + \lambda_2^2}) & \dot{Z}_{12} &= H_1^{(1)}(R \sqrt{k^2 + \lambda_3^2}) \end{aligned} \quad (23)$$

(Символ $\dot{Z}_i, i=1, \dots, 12$, в (21) обозначает цилиндрическую функцию, а не ее производную по времени).

Так как неизвестное k входит под знак функции Бесселя, общее решение уравнения (21) в аналитической или графической форме невозможно. Поэтому ограничимся теми случаями, когда можно воспользоваться первыми членами разложения цилиндрической функции в ряд или асимптотического разложения [10].

Как показывают расчеты (см. ниже), аргументы цилиндрических функций, характеризующих поле в диэлектрике, не превосходят по абсолютной величине 0,1 (при $\omega \leq \pi \cdot 10^7$ I/сек). Заменяя их первым членом разложения в ряд, делаем ошибку, не превосходящую $\pm 1\%$. Аргументы функций, характеризующих поле в металлах, не меньше 10,0. Считая их «бесконечно большими», уже можно воспользоваться асимптотическими разложениями функций Бесселя. Кроме того, пренебрегаем током смещения в металлах, что вполне допустимо до частот порядка 10^{14} I/сек.

Далее положим:

$$\sqrt{k^2 + \lambda_1^2} \approx \lambda_1; \quad \sqrt{k^2 + \lambda_3^2} \approx \lambda_3. \quad (24)$$

$$\sqrt{k^2 + \lambda_2^2} = p. \quad (25)$$

Справедливость допущения (24) будет показана ниже на конкретных примерах.

Применяя формулы приближенных выражений для цилиндрических функций [11] ко всем функциям, содержащим в аргументе новую неизвестную p , а ко всем остальным условия [24—25], получим после преобразований:

$$B_1 p^2 - [b_1 \ln(Rp) + b_2 \ln(rp)] p^2 + B_2 = 0, \quad (26)$$

где

$$B_1 = \left[\frac{1}{\Gamma_2} \ln \frac{R}{r} + j \cdot 0,058 \left(\frac{\lambda_1}{\gamma_1} r + \frac{\lambda_3}{\gamma_3} R \right) \right] \frac{1}{\Gamma_2}; \quad (27)$$

$$B_2 = \left[\frac{\lambda_1 \lambda_3}{2 \gamma_1 \gamma_3} \left(\frac{R}{r} - \frac{r}{R} \right) - j \cdot \frac{1}{\Gamma_2} \left(\frac{\lambda_1}{\gamma_1} \cdot \frac{1}{r} + \frac{\lambda_3}{\gamma_3} \cdot \frac{1}{R} \right) \right]; \quad (28)$$

$$b_1 = j \frac{\lambda_1}{\gamma_1} \cdot \frac{r}{2 \Gamma_2}; \quad b_2 = j \frac{\lambda_3}{\gamma_3} \cdot \frac{R}{2 \Gamma_2}; \quad (29)$$

$$\Gamma_2 = \gamma_2 + j \omega \varepsilon_2. \quad (30)$$

Уравнение (26) численно решается относительно p методом последовательных приближений, из которых хорошим первым приближением является

$$p^2 \approx - \frac{B_2}{B_1}. \quad (30a)$$

По величине p находится k (25).

5. Определение некоторых постоянных

Найдем постоянные $A_1 - A_4$, входящие в однородную систему уравнений (17—20), определитель которой подразумевается не равным нулю. Зададимся произвольной величиной тока в проводе $1 - I_p$ и выразим напряженность магнитного поля так:

$$(H_\varphi)_p = r = \frac{I_p}{2 \pi r}. \quad (31)$$

Подставляя в (31) уравнения (6), (11) и (24), получим, полагая $z=0$ и $t=0$, то есть рассматривая точку в начале координат и в начальный момент времени:

$$A_1 = \frac{I_p}{2 \pi r J_1(r \lambda_1)}. \quad (32)$$

Решая систему (17—20), получим:

$$A_2 = A_1 \frac{J_1(r \lambda_1) N_0(rp) - \frac{\lambda_1 \Gamma_2}{\gamma_1 p} J_0(r \lambda_1) N_1(rp)}{J_1(rp) N_0(rp) - J_0(rp) N_1(rp)}; \quad (33)$$

$$A_3 = \frac{A_1 J_1(r \lambda_1) - A_2 J_1(rp)}{N_1(rp)}; \quad (34)$$

$$A_4 = \frac{A_2 J_1(Rp) + A_3 N_1(Rp)}{H_1^{(1)}(R \lambda_3)}. \quad (35)$$

6. Определение компонент электромагнитного поля

Выразим все компоненты электромагнитного поля через постоянные $p, k, A_1 - A_4$. Эти постоянные, найденные при $t=0$ и $z=0$, могут быть распространены на любые моменты времени $t \neq 0$ и любые участки бесконечного проводника $z \neq 0$.

Напряженность магнитного поля:

в проводе ($0 \leq \rho \leq r$) — по (6), (11) и (24) —

$$H_{\varphi 1} = e^{j \omega t - kz} A_1 J_1(\rho \lambda_1); \quad (36)$$

в диэлектрике ($r \leq \rho \leq R$) — по (13) и (25) —

$$H_{\varphi 2} = e^{j \omega t - kz} [A_2 J_1(\rho p) + A_3 N_1(\rho p)]; \quad (37)$$

в стали ($R \leq \rho \leq \infty$) — по (15) —

$$H_{\varphi 3} = e^{j \omega t - kz} A_4 H_1^{(1)}(\rho \lambda_3). \quad (38)$$

Радиальная напряженность электрического поля при тех же значениях ρ :
в проводе — по (7), (11) и (24) —

$$E_{\rho 1} = \frac{k}{\gamma_1} e^{j\omega t - kz} A_1 J_1(\rho \lambda_1); \quad (39)$$

в диэлектрике — по (13) и (25) —

$$E_{\rho 2} = \frac{k}{\gamma_2} e^{j\omega t - kz} [A_2 J_1(\rho p) + A_3 N_1(\rho p)]; \quad (40)$$

в стали — по (15) —

$$E_{\rho 3} = \frac{k}{\gamma_3} e^{j\omega t - kz} A_4 H_1^{(1)}(\rho \lambda_3). \quad (41)$$

Аксиальная напряженность электрического поля при тех же ρ :
в проводе — по (8), (12) и (24) —

$$E_{z1} = \frac{\lambda_1}{\gamma_1} e^{j\omega t - kz} A_1 J_0(\rho \lambda_1); \quad (42)$$

в диэлектрике — по (8), (14) и (25) —

$$E_{z2} = \frac{p}{\gamma_2} e^{j\omega t - kz} [A_2 J_0(\rho p) + A_3 N_0(\rho p)]; \quad (43)$$

в стали — по (8) и (16) —

$$E_{z3} = \frac{\lambda_3}{\gamma_3} e^{j\omega t - kz} A_4 H_0^{(1)}(\rho \lambda_3). \quad (44)$$

Можно показать, что k имеет размерность $(1/m)$ и представляет собой собственную постоянную передачи рассматриваемой системы проводников [10].

7. Определение потерь на вихревые токи в ферромагнитном массиве

Выделим в ферромагнитном (стальном) массиве 3 элементарное кольцо, имеющее внутренний радиус ρ и ширину $d\rho$ (рис. 3). В этом кольце выделим бесконечно малую площадку

$$ds = dl \cdot d\rho \approx \rho d\varphi d\rho. \quad (45)$$

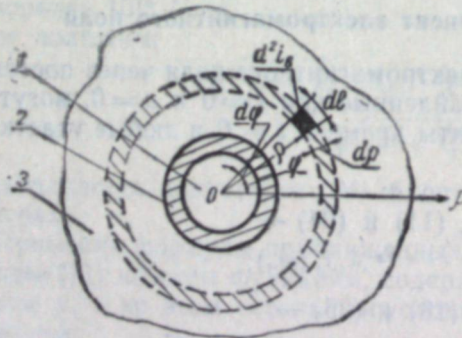


Рис. 3. К расчету вихревых токов в ферромагнитной среде.

Плотность вихревого тока, проходящего через эту площадку в направлении оси z , равна:

$$\delta i_{bz} = \gamma_3 E_{z3}. \quad (46)$$

То же в направлении радиуса ρ :

$$\delta i_{b\rho} = \gamma_3 E_{\rho 3}. \quad (47)$$

Отношение абсолютных величин этих плотностей токов по уравнениям (41), (44) и (24) равно:

$$\frac{|\delta i_{bz}|}{|\delta i_{b\rho}|} = \frac{|\lambda_3|}{|k|} \gg 1. \quad (48)$$

Следовательно, можно не учитывать отклонений вектора вихревого тока от оси z .

Вихревой ток, проходящий через элементарное кольцо, включающее площадку ds , равен, учитывая (45), (46) и (44),

$$di_b = \int_0^{2\pi} \delta i_{bz} ds = 2\pi \lambda_3 A_4 H_0^{(1)}(\rho \lambda_3) \rho d\rho. \quad (49)$$

Сопrotивление элементарного кольца на единицу длины вдоль оси z

$$d\bar{r} = \frac{1}{\gamma_3 2\pi \rho d\rho}. \quad (50)$$

Потери на вихревые токи в элементарном кольце

$$dP_b = [di_b]^2 \cdot d\bar{r} = 2\pi \frac{\lambda_3^2}{\gamma_3} A_4^2 [H_0^{(1)}(\rho \lambda_3)]^2 \rho d\rho. \quad (51)$$

Потери во всем массиве, создаваемые вихревыми токами i_{bz} ,

$$P_b = \int_R^\infty dP_b = 2\pi \cdot j \frac{\lambda_3}{\gamma_3} A_4^2 [R [H_1^{(1)}(R \lambda_3)]^2 - \rho [H_1^{(1)}(\rho \lambda_3)]^2], \quad (52)$$

$\rho \rightarrow \infty.$

Можно показать, что

$$\lim_{\rho \rightarrow \infty} \rho [H_1^{(1)}(\rho \lambda_3)]^2 \rightarrow 0,$$

Следовательно, второе слагаемое в (52) выпадает. Подставляя в первое слагаемое (52) формулы (32—35) и (24—25), получим после преобразований:

$$P_b = \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{\omega \mu_3}{\gamma_3}} I_0^2 e^{-j\frac{\pi}{4}} \cdot \left[1 + \frac{\sqrt{\frac{\omega \mu_1}{\gamma_1} \frac{\omega \mu_2}{2p}} e^{-j\frac{\pi}{4}} - (rp) [\ln(rp) - 0,116]}{2 - (rp)^2 [\ln(rp) - 0,116]} \cdot \frac{R}{r} (R - r) p \right]^2. \quad (53)$$

Оценим величину второго слагаемого (53) по сравнению с первым. Зададимся для этого следующими значениями постоянных: $r = 1$ см; $R = 1,3$ см; $\gamma_1 = 5,7 \cdot 10^7$ 1/ом · м; $\gamma_2 \approx 10^{-12}$ 1/ом · м; $\gamma_3 = 2,2 \cdot 10^6$ 1/ом · м; $\epsilon_{2r} \approx 5,0$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ ф/м; $\mu_{3r} \approx 200$; $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ гн/м. Примем $\omega = \pi \cdot 10^5$ 1/сек.

Подставляя эти величины в соответствующие выражения, получим:

$$\lambda_1 = 4,74370 \cdot 10^3 \cdot e^{-j\frac{\pi}{2}} \text{ 1/м};$$

$$\Gamma_2 \approx 1,39016 \cdot 10^{-5} \cdot e^{j\frac{\pi}{2}} \text{ 1/ом · м};$$

$$\lambda_2 = 2,34297 \cdot 10^{-3} \cdot e^{j\frac{\pi}{2}} 1/\text{ом} \cdot \text{м};$$

$$\lambda_3 = 1,31797 \cdot 10^4 \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}} 1/\text{м};$$

$$B_1 = 1,35758 \cdot 10^9 \cdot e^{-j\pi} \text{ом}^2 \cdot \text{м}^2;$$

$$B_2 = 3,37748 \cdot 10^4 \cdot e^{j\frac{3\pi}{4}} \text{ом}^2;$$

$$b_1 = 2,99328 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}} \text{ом}^2 \cdot \text{м}^2;$$

$$b_2 = 2,80112 \cdot e^{-j\frac{\pi}{4}} \text{ом}^2 \cdot \text{м}^2;$$

$$p \approx 4,988 \cdot 10^{-3} e^{j\frac{3\pi}{8}} 1/\text{м};$$

$$k \approx 6,754 \cdot 10^{-3} e^{-j\frac{\pi}{2}} 1/\text{м}; \text{tg } \varphi = 0,68792.$$

Эти данные показывают, что по абсолютной величине k на 6—7 порядков меньше λ_1 и λ_3 . Следовательно, допущения (24) оказались справедливыми.

Продолжая вычисления, найдем, что второе слагаемое в (53) имеет абсолютную величину порядка $1 \cdot 10^{-8}$. Таким образом, этим слагаемым можно, безусловно, пренебречь по сравнению с единицей, и искомые потери запишутся так:

$$P_b \approx \frac{1}{2\pi R} \sqrt{\frac{\omega\mu_3}{\gamma_3}} I_p^2 e^{j\frac{\pi}{4}}. \quad (53a)$$

Вектор тока I_p считаем направленным по действительной оси. Как уже указывалось, при выводе выражения (53a) не принимались во внимание потери, создаваемые вихревыми токами i_{bp} . Они могут быть получены аналогично. Однако, несмотря на интегрирование в бесконечных пределах, их величина будет во много раз меньше потерь, создаваемых токами i_{bz} . Соотношение этих потерь можно получить, возведя в квадрат отношение (48).

8. Определение характеристического сопротивления провода I

Будем называть характеристическим сопротивлением внутреннего провода I такое сопротивление Z_c , которым можно заменить в произвольной точке бесконечно длинного провода любую отброшенную часть его.

По этому определению

$$Z_c = \frac{u}{I_p}, \quad (54)$$

где u — напряжение между осью провода I и бесконечно удаленной точкой пространства, создаваемое радиально направленным вектором E_r ;

I_p — ток в проводе I, определяемый по уравнению (32).

Напряжение u можно представить как сумму 3-х слагаемых

$$u = \int_0^r E_{r1} \cdot d\rho + \int_r^R E_{r2} \cdot d\rho + \int_R^\infty E_{r3} d\rho. \quad (55)$$

Совершенно очевидно, что основной перепад напряжения u придется на диэлектрик 2 (среднее слагаемое). Падением напряжения в массе провода на длине r пренебрегаем, считаем первое слагаемое (55) весьма малым по сравнению с двумя остальными.

Рассмотрим второе и третье слагаемые (55), подставив в них (40—41). На основании условия

$$H_0^{(1)}(\infty) = 0$$

пишем после преобразований:

$$u \approx \int_r^R E_{r2} d\rho + \int_R^\infty E_{r3} d\rho = e^{j\omega t - kx} \left[\frac{2k}{\pi p \Gamma_2} A_3 \ln \frac{r}{R} + \frac{kA_4}{\gamma_3 \lambda_3} H_0^{(1)}(R \lambda_3) \right]. \quad (56)$$

Подставляя в (54) уравнения (32) и (56), получим выражение для Z_c , включающее постоянные A_1 , A_3 и A_4 . Раскрывая и упрощая это выражение по (32—35), получим после громоздких преобразований:

$$Z_c \approx \frac{k}{2\pi} \left\{ \frac{\ln \frac{R}{r}}{\Gamma_2} \left[1 + \frac{\lambda_1 \omega \varepsilon_2}{\gamma_1 p} - rp (\ln rp - 0,116) \right] - \right. \\ \left. - j \frac{1}{r \gamma_3 \lambda_3} \left[\frac{r}{R} + \left(\frac{r}{R} - \frac{Rp}{2} \right) \left[\frac{\lambda_1 \omega \varepsilon_2}{\gamma_1 p} - rp (\ln rp - 0,116) \right] \right] \right\}. \quad (57)$$

Уравнение (57) показывает, что Z_c не зависит от u и I_p , а определяется лишь постоянными среды и параметром k , который, в свою очередь, является функцией тех же величин. Естественно, что Z_c является функцией угловой частоты ω .

Подставляя приведенные выше значения постоянных, можем убедиться, что второе слагаемое (56) более чем на 10 порядков ниже первого, а в (57) доминирует первый член.

Автор считает своим долгом поблагодарить д-ра техн. наук, проф. В. Ю. Ломоносова за идею этой работы и за ценные советы при ее выполнении.

Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
15/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Жекулин, Распространение электромагнитных сигналов по коаксиальному кабелю. Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 1941.
2. Н. Н. Гарновский, Теоретические основы электропроводной связи, т. 2, Связьиздат, 1959.
3. Е. С. Каплан, Некоторые особенности распространения однородной электромагнитной волны. Электричество, № 5, 1959.
4. Ф. Оллендорф, Токи в земле, ГОНТИ, 1932.
5. S. A. Schelkunoff, The electromagnetic theory of coaxial transmission lines and cylindrical shields. Bell system Techn. Journ. okt., 1934, pp. 532—557.
6. Г. Н. Ватсон, Теория бесселевых функций, ч. 1. ИЛ, 1949.
7. Э. Грей, Г. Б. Метьюз, Функции Бесселя и их приложения к физике и механике. ИЛ, 1953.
8. Д. А. Стреттон, Теория электромагнетизма. ГИТТЛ, 1948.
9. Г. Бейтмен, Математическая теория распространения электромагнитных волн. ГИФМЛ, 1958.
10. А. Зоммерфельд, Электродинамика. ИЛ, 1958.
11. Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций. ИЛ, 1959.
12. Л. Р. Нейман, Поверхностный эффект в ферромагнитных телах. ГЭИ, 1949.

Б. Н. ДЕВЯТОВ, Ф. Я. ГИМЕЛЬШЕИН

УРАВНЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДВИЖУЩИХСЯ СРЕД В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АППАРАТАХ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

1. Общие уравнения взаимодействия движущихся сред

Для широкого класса технологических аппаратов характерно непрерывное взаимодействие сред, движущихся по принципу прямотока, или, чаще всего, по принципу противотока. К таким аппаратам относятся абсорберы, скрубберы, экстракторы, колонны ректификации, прокаточные печи и др.

Если не учитывать тепловое влияние реакции, как это делается в работе [1], то общие уравнения нестационарных процессов в этих аппаратах для случая противотока будут иметь вид*:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} w_1 &= k_1(v - u), \\ \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial x} w_2 &= k_2(u - v), \end{aligned} \quad (1)$$

где $u(x, t)$, $v(x, t)$ — относительные концентрации** движущихся сред,
 x — координата сечения аппарата, отсчитываемая в направлении движения среды u ;
 t — время;
 k_1, k_2 — положительные постоянные коэффициенты.

Во многих случаях влияние теплового эффекта на процесс взаимодействия движущихся сред является существенным.

Если в стационарных условиях вредное влияние теплового эффекта часто удается устранить с помощью теплообменников, то при быстро протекающих переходных процессах с различными отклонениями от основного режима это представляется невозможным. В условиях нестационарного режима необходимо учитывать тепловой эффект реакции и его влияние на процесс взаимодействия движущихся сред.

Рассматривая при взаимодействии движущихся сред в аппаратах одновременно два процесса — изменение концентрации и изменение температуры, вместо двух уравнений (1) получим систему четырех уравнений, которые в самом общем случае будут иметь вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} w_1 = f_1(u, v, T_1, T_2),$$

* Уравнения для проточного процесса в данном случае и в дальнейшем будут получаться заменой w_2 на $-w_2$.

** За единицу измерения u и v принято $u(0, 0)$ в переходном режиме, а за ноль $v(l, 0)$, где l — длина аппарата.

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial x} w_2 &= f_2(u, v, T_1, T_2), \\ \frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{\partial T_1}{\partial x} w_1 &= f_3(u, v, T_1, T_2), \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} - \frac{\partial T_2}{\partial x} w_2 &= f_4(u, v, T_1, T_2), \end{aligned} \quad (2)$$

где $f_1(u, v, T_1, T_2)$ — функции, определяющие кинетику абсорбции для неподвижных сред,

u, v, T_1, T_2 — показатели концентрации и температуры* в своих относительных единицах.

Будем учитывать тепловой эффект в первом приближении (задача линейизируется).

Если реакция в аппарате протекает в диффузионной области, то при учете в первом приближении теплового эффекта в частном случае эти уравнения принимают более простой вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial u}{\partial x} w_1 &= k_1(v - u) + m_1 v + m_2 T_2, \\ \frac{\partial v}{\partial t} - \frac{\partial v}{\partial x} w_2 &= k_2(u - v) - m_3 v - m_4 T_2, \\ \frac{\partial T_1}{\partial t} + \frac{\partial T_1}{\partial x} w_1 &= a_1(T_2 - T_1), \\ \frac{\partial T_2}{\partial t} - \frac{\partial T_2}{\partial x} w_2 &= a_2(T_1 - T_2) + a_3[k_2(u - v) - m_3 v - m_4 T_2], \end{aligned} \quad (3)$$

где $k_j, a_j, (j=1, 2), m_j (j=1, 2, 3, 4)$ — соответствующие постоянные.

Решения полученных уравнений (2) и (3) соответствуют граничным условиям, которые задаются дополнительно в зависимости от характера возмущений стационарного режима работы аппарата.

В практике могут встречаться возмущения по концентрации, температуре, скорости движущихся сред, в также по объему подаваемого на вход реагента. Задача допускает решения для всех способов возмущений стационарного режима.

В данном случае в качестве примера рассматривается ступенчатое возмущение по концентрации на входе в аппарат одной среды u . Принимаются нулевые начальные условия, и переходный процесс определяется на выходе по той же среде u .

Получение точных решений для наиболее общих уравнений затруднительно. В случаях, когда такое решение находится в общем виде, оно может оказаться не удобным ввиду сложной структуры и громоздкости выражения.

Решения уравнений в принципе могут быть найдены с помощью электронно-вычислительных машин. Однако такие решения будут эффективны лишь в окрестности числовых значений параметров, принятых при вычислениях. С другой стороны, простые аналитические выражения переходных процессов в общем случае имеют преимущество в отношении инженерных возможностей анализа их зависимости от изменения параметров аппарата. Поэтому целесообразно использование аналитических методов отыскания приближенных решений в общем виде.

Анализ качества переходных процессов удобно вести операторным методом, имея в виду в основном их приближенное представление раз-

* За единицу измерения T_1 и T_2 принято $T_1(0, 0)$ в переходном режиме, а за ноль $T_2(l, 0)$, где l — длина аппарата.

ложением в ряд изображения, как это делается в монографии А. В. Лыкова [2], для классических задач теплопроводности в неподвижных средах.

Найденные таким образом приближенные решения дают кривые, совпадающие с точными кривыми переходных процессов в окрестности начальной точки (имеют общие касательные). Далее, при возрастании t и при $t \rightarrow \infty$ (в установившемся режиме) появляются определенные отклонения приближенных решений от точных.

Однако, сохраняя совпадение приближенной и точной кривых в окрестности начала, можно добиться полного совпадения их в конце — в установившемся режиме. При этом для приближенного решения принимается экспоненциальный закон изменения* с соответствующим выбором неопределенных коэффициентов по двум условиям:

а) общая точка и общая касательная с кривой точного решения в начале процесса;

б) общая асимптота при $t \rightarrow \infty$. Таким образом, решение имеет вид:

$$u = \begin{cases} 0 & \text{при } t < \tau_1 \\ \varphi(t - \tau_1) & \text{при } t > \tau_1; \varphi(t) = m - ne^{-rt}, \end{cases} \quad (4)$$

где τ_1 — время запаздывания, а m, n, r определяются требованиями (а) и (б). В соответствии с (б) величина m во всех случаях легко находится по условиям нового стационарного режима.

Для определения n, r получим соответствующие соотношения:

1) для общих уравнений (1) имеем

$$m - n = e^{-\gamma_1 \tau_1}, \quad nr = 2\alpha\beta e^{-2\alpha}, \quad (5)$$

где два безмерных комплекса параметров $\alpha = \frac{lk_1}{2w_1}$, $\beta = \frac{lk_2}{2w_2}$;

2) для общих уравнений (2) при линеаризации правой части получим:

$$\begin{aligned} m - n &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{k}\right) E_1 + \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{k}\right) E_2, \\ nr &= \left(1 + \frac{1}{k}\right) \cdot \frac{l^2 (\beta_1 \alpha_2 + \delta_1 \alpha_4)}{4w_1 w_2} \cdot \left(E_1 - \frac{1-k}{1+k} E_2\right) - \\ &\quad - \frac{(1-k)^2}{2k^3} \cdot \frac{l}{2w_2} \left[\frac{\beta_1 \alpha_2 + \delta_1 \alpha_4 - \beta_3 \gamma_2 - \delta_3 \gamma_4}{\alpha_1 - \gamma_3} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\beta_3 \alpha_2 + \delta_3 \alpha_4}{2\alpha_3} - \frac{\beta_1 \gamma_2 + \delta_1 \gamma_4}{2\gamma_1} \right] \cdot (E_1 - E_2). \end{aligned} \quad (6)$$

При этом

$$E_1 = \exp \frac{[(1+k)\alpha_1 + (1-k)\gamma_3]l}{2w_1}, \quad E_2 = \exp \frac{[(1-k)\alpha_1 + (1+k)\gamma_3]l}{2w_1},$$

$$k = \sqrt{1 + \frac{4\gamma_1 \alpha_3}{\alpha_1 - \gamma_3}},$$

где $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i, \delta_i$ — коэффициенты линейного приближения при разложении функций $f_i(u, v, T_1, T_2)$ в ряд, т. е.

$$f_i(u, v, T_1, T_2) \approx \alpha_i u + \beta_i v + \gamma_i T_1 + \delta_i T_2.$$

* В первом приближении экспоненциальный закон изменения вообще характерен для процессов, протекающих как бы за счет потери активности. Это подтверждается теоретическими соображениями и многочисленными экспериментальными данными.

Здесь безразмерные комплексы параметров вводятся в соответствии со структурой найденных выражений;

3) для уравнений (3), являющихся частным случаем (2), соответствующие соотношения между m, n, r имеют вид

$$m - n = e^{-2\alpha}, \quad nr = e^{-2\alpha} \cdot 2\beta (\alpha + \alpha_{11} + \alpha_{23}), \quad (7)$$

где четыре безразмерных комплекса параметров:

$$\alpha = \frac{lk_1}{2w_1}, \quad \beta = \frac{lk_2}{2w_2}, \quad \alpha_{11} = \frac{lm_1}{2w_1}, \quad \alpha_{23} = \frac{lm_2 a_3}{2w_1}.$$

Таким образом, получены выражения для переходных процессов в самом общем случае при учете теплового эффекта химической реакции.

Найденные уравнения (2) позволяют определять кривые переходных процессов для широкого класса технологических аппаратов в каждом конкретном случае.

Кроме того, открываются возможности изучить зависимость протекания переходных процессов от изменения параметров аппарата в режиме его работы.

Ниже по полученным результатам анализируется инерционность и регулируемость объекта при наличии теплового эффекта.

2. Влияние теплового эффекта на свойства аппарата как объекта регулирования

За основной критерий, характеризующий инерционность и регулируемость объекта, принимается величина площади S , ограниченной кривой переходного процесса при ступенчатом возмущении стационарного режима и прямой, соответствующей установившемуся значению m выходной величины (рис. 1а). Тогда при принятой аппроксимации кривой переходного процесса экспонентой $u(t) = m - ne^{-rt}$ имеем

$$S = \int_0^{\infty} [m - (m - ne^{-rt})] dt = \frac{n}{r}.$$

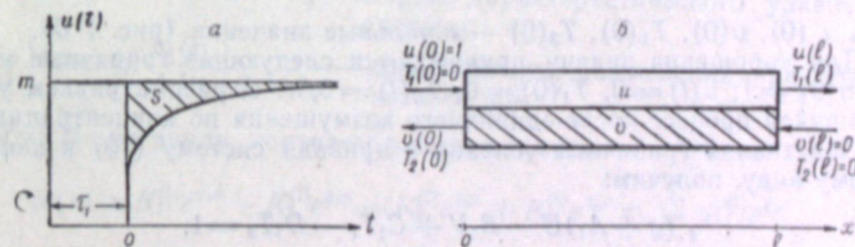


Рис. 1.

Удобнее определять площадь S в единицах установившегося значения выходной величины m , тогда

$$S_m = \frac{S}{m} = \frac{n}{rm}.$$

Величина S_m является универсальным критерием при определении характеристик аппарата как объекта регулирования (инерционности и регулируемости) [3]. Так, инерционность I при учете запаздывания по обоим средам выразится:

$$I = S_m \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} = S_m \tau_{cp} = \frac{n}{rm} \tau_{cp}, \text{ сек.}$$

Регулируемость R объекта определяется отношением его инерционности к величине запаздывания:

$$R = \frac{I}{\tau_{\text{ср}}} = S_m = \frac{n}{rm}.$$

Приведенные соотношения (5–7) позволяют определить значение S_m при известном m . Коэффициент m , определяя полноту процесса, представляет собой установившуюся величину на выходе аппарата, т. е. решение задачи в стационарном режиме. Найдем общее решение задачи в стационарном режиме из системы уравнений (3), описывающих процесс с тепловым эффектом в случае, когда реакция протекает в диффузионной области. Очевидно, уравнения процесса без теплового эффекта являются частным случаем уравнений (3) при $m_j = a_i = 0$. Поэтому из выражения m для общего случая можно будет легко определить m в частном случае без учета теплового эффекта.

В стационарном режиме процесс будет описываться системой:

$$\begin{aligned} \frac{du}{dx} w_1 &= k_1(v - u) + m_1 v + m_2 T_2, \\ -\frac{dv}{dx} w_2 &= k_2(u - v) - m_3 v - m_4 T_2, \\ \frac{dT_1}{dx} w_1 &= a_1(T_2 - T_1), \\ -\frac{dT_2}{dx} w_2 &= a_2(T_1 - T_2) + a_3[k_2(u - v) - m_3 v - m_4 T_2]. \end{aligned} \quad (9)$$

Решим эту систему, применяя преобразование Лапласа. Переходя к изображениям, получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} [qU - u(0)]w_1 &= k_1(V - U) + m_1 V + m_2 T_2, \\ -[qU - v(0)]w_2 &= k_2(U - V) - m_3 V - m_4 T_2, \\ [qT_1 - T_1(0)]w_1 &= a_1(T_2 - T_1), \\ -[qT_2 - T_2(0)]w_2 &= a_2(T_1 - T_2) + a_3[k_2(U - V) - m_3 V - m_4 T_2]. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $u(0)$, $v(0)$, $T_1(0)$, $T_2(0)$ — начальные значения (рис. 1 б).

Для упрощения задачи принимаются следующие граничные условия: $u(0) = 1$; $v(l) = 0$; $T_1(0) = 0$; $T_2(l) = 0$, т. е. рассматриваем установившийся процесс после единичного возмущения по концентрации u .

Подставляя граничные условия и приводя систему (10) к каноническому виду, получим:

$$\begin{aligned} (q + A_1)U - B_1V + C_1T_1 - D_1T_2 &= 1, \\ A_2U + (q - B_2)V + C_2T_1 - D_2T_2 &= v(0), \\ A_3U + B_3V + (q + C_3)T_1 - D_3T_2 &= 0, \\ A_4U - B_4V + C_4T_1 + (q - D_4)T_2 &= T_2(0), \end{aligned} \quad (11)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned} A_1 &= \frac{k_1}{w_1}, & B_1 &= \frac{k_1}{w_1} + \frac{m_1}{w_1}, & C_1 &= 0, & D_1 &= \frac{m_2}{w_1}, \\ A_2 &= \frac{k_2}{w_2}, & B_2 &= \frac{k_2}{w_2} + \frac{m_2}{w_2}, & C_2 &= 0, & D_2 &= \frac{m_4}{w_2}, \\ A_3 &= 0, & B_3 &= 0, & C_3 &= \frac{a_1}{w_1}, & D_3 &= \frac{a_1}{w_1}, \end{aligned}$$

$$A_4 = \frac{a_3 k_2}{w_2}, \quad B_4 = \frac{a_3 k_2}{w_2} + \frac{a_3 m_3}{w_2}, \quad C_4 = \frac{a_2}{w_2}, \quad D_4 = \frac{a_2}{w_2} + \frac{a_3 m_4}{w_2}. \quad (12)$$

Изображения неизвестных функций определяются по формулам Крамера:

$$U = \frac{\Delta_1(q)}{\Delta(q)}; \quad V = \frac{\Delta_2(q)}{\Delta(q)}; \quad T_1 = \frac{\Delta_3(q)}{\Delta(q)}; \quad T_2 = \frac{\Delta_4(q)}{\Delta(q)}, \quad (13)$$

$$\text{где } \Delta(q) = \begin{vmatrix} q + A_1 & -B_1 & 0 & -D_1 \\ A_2 & q - B_2 & 0 & -D_2 \\ 0 & 0 & q + C_3 & -D_3 \\ A_4 & -B_4 & C_4 & q - D_4 \end{vmatrix} \text{ — определитель системы.}$$

$\Delta_i(q)$ — определители соответствующих неизвестных; так для U

$$\Delta_1(q) = \begin{vmatrix} 1 & -B_1 & 0 & -D_1 \\ v(0) & q - B_2 & 0 & -D_2 \\ 0 & 0 & q + C_3 & -D_3 \\ T_2(0) & B_4 & C_4 & q - D_4 \end{vmatrix}.$$

Характеристическое уравнение системы в общем случае является уравнением четвертой степени, т. е. разлагается на четыре множителя, поэтому

$$U = \frac{\Delta_1(q)}{\Delta(q)} = \frac{\Delta_1(q)}{(q - q_1)(q - q_2)(q - q_3)(q - q_4)} = \frac{K_1^{(1)}}{q - q_1} + \frac{K_2^{(1)}}{q - q_2} + \frac{K_3^{(1)}}{q - q_3} + \frac{K_4^{(1)}}{q - q_4},$$

где

q_i — корни характеристического уравнения системы,

$K_i^{(1)} = \left[(q - q_i) \frac{\Delta_1(q)}{\Delta(q)} \right]_{q=q_i}$ — коэффициенты разложения при первой неизвестной U .

Переходя к оригиналу, получаем решение в виде:

$$u(x) = K_1^{(1)} e^{q_1 x} + K_2^{(1)} e^{q_2 x} + K_3^{(1)} e^{q_3 x} + K_4^{(1)} e^{q_4 x} = \sum_{i=1}^4 K_i^{(1)} e^{q_i x}. \quad (14)$$

Следовательно, коэффициент m определится как

$$m = u(l) = \sum_{i=1}^4 K_i^{(1)} e^{q_i l}. \quad (15)$$

Ввиду сложности анализа задачи в общем случае, главным образом из-за необходимости решения характеристического уравнения четвертой степени, в данной работе введены упрощающие расчеты допущения, основанные на следующих соображениях.

Главной движущей силой процесса даже при наличии теплового эффекта является разность концентраций движущихся сред. В соответствии с этим коэффициенты m_j в уравнении (9), представляющие собой поправку на влияние теплового эффекта, а также коэффициенты теплообмена a_i значительно меньше коэффициентов массообмена. Вви-

ду малых значений коэффициентов m_j вполне возможен случай, когда $m_1 = m_2$ и $m_3 = m_4$, в соответствии с чем принятые допущения имеют вид:

$$m_1 = m_2 = \varepsilon k_1; \quad m_3 = m_4 = \varepsilon k_2, \\ a_1 = \xi k_1; \quad a_2 = \xi k_2; \quad a_3 = \varepsilon, \quad (16)$$

где ε и ξ — постоянные коэффициенты, меньшие 1.

После подстановки (16) в выражения (12) и (13) получим легко решаемое характеристическое уравнение

$$\Delta(q) = q^2(q^2 + [(1 + \xi)\alpha + (1 + \varepsilon + \xi + \varepsilon^2)\beta]q + \\ + [\xi\alpha^2 + \xi(1 + \varepsilon)\beta^2 - (2 + \varepsilon + \varepsilon^2)\xi\alpha\beta]),$$

где $\alpha = \frac{lk_1}{2w_1}$ и $\beta = \frac{lk_2}{2w_2}$ — безразмерные комплексные параметры при чем $\frac{l}{2} = 1$.

Аналогично преобразуются выражения $\Delta_i(q)$; так,

$$\Delta_1(q) = q^3 + [(1 + \varepsilon - \varepsilon^2)\beta - (1 + \varepsilon)\alpha v(0) + \varepsilon\alpha T_2(0)]q^2 + \\ + (\xi + \varepsilon\xi + 2\varepsilon^2 + \varepsilon^3)\beta^2 - (1 + \varepsilon + \varepsilon^2)\xi\alpha\beta + \\ + [(1 + \varepsilon)(\xi - \varepsilon)\alpha^2 + \varepsilon^2(1 + \varepsilon)\alpha\beta]v(0) + \xi\varepsilon\alpha^2 T_2(0)q + \\ + 2\varepsilon(1 + \varepsilon)\alpha\beta^2 - 2\varepsilon(1 + \varepsilon)\alpha^2\beta v(0).$$

Входящие в выражение $\Delta_1(q)$ неизвестные начальные значения $v(0)$ и $T_2(0)$ представляют собой значения выходных величин среды и определяются из заданных граничных условий $v(l) = 0$ и $T_2(l) = 0$.

Таким образом, для данного частного случая задача имеет решение в следующем поддающемся анализу виде:

$$m = u(l) = K_1^{(1)} + 2K_2^{(1)} + K_3^{(1)}e^{2q_3} + K_4^{(1)}e^{2q_4}, \quad (17)$$

где

$$q_{3,4} = -\frac{(1 + \xi)\alpha + (1 + \varepsilon + \xi + \varepsilon^2)\beta}{2} \pm \\ \pm \sqrt{\frac{[(1 + \xi)\alpha + (1 + \varepsilon + \xi + \varepsilon^2)\beta]^2}{4} - [\xi\alpha^2 + \xi(1 + \varepsilon)\beta^2 - (2 + \varepsilon + \varepsilon^2)\xi\alpha\beta]},$$

остальные два корня характеристического уравнения мнимые, т. е. $q_1 = q_2 = 0$;

$$K_1^{(1)} = \frac{\Delta_1(0)}{q_3 \cdot q_4},$$

$$K_2^{(1)} = \frac{d}{dq} \frac{\Delta_1(q)}{\Delta(q)} \Big|_{q=0},$$

$$K_3^{(1)} = \frac{\Delta_1(q_3)}{q_3^2(q_3 - q_4)},$$

$$K_4^{(1)} = \frac{\Delta_1(q_4)}{q_4^2(q_4 - q_3)}.$$

На рис. 2 приведены зависимости m от комплексных параметров α и β для случаев без учета и с учетом теплового эффекта, рассчитанные по формуле (17) при одном из возможных случаев, когда $\varepsilon = 0,1$ и $\xi = 0,2$.

Выражение m при пренебрежении тепловым эффектом, как отмечено ранее, легко получается из общей формулы при подстановке $\varepsilon = \xi = 0$. В соответствии с этим для рассматриваемого случая получим

$$m = \frac{(\alpha - \beta)e^{2(\beta - \alpha)}}{\alpha - \beta e^{2(\beta - \alpha)}}. \quad (18)$$

Кривые рис. 2 дают возможность построить характеристики инерционности $I = S_m = \frac{n}{rm}$ от α и β (рис. 3).

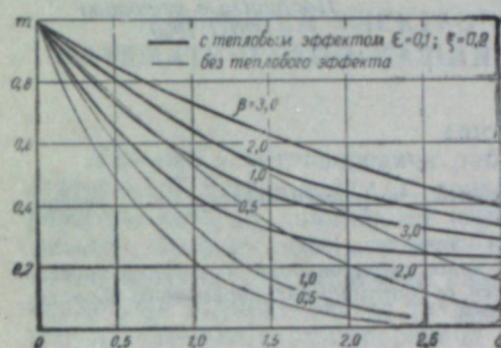


Рис. 2.

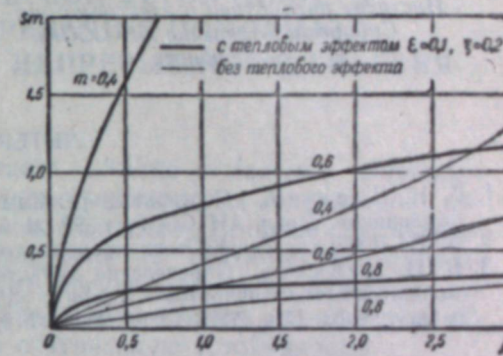


Рис. 3.

Формулы для S_m получаются подстановкой значений n и r из выражений (5) и (7):

с учетом влияния теплового эффекта

$$S_m = \frac{(m - e^{-2\alpha})^2}{2\beta(\alpha + a_{11} + a_{22})e^{-2\alpha}m}, \quad (19)$$

без учета

$$S_m = \frac{(m - e^{-2\alpha})^2}{2\alpha\beta e^{-2\alpha}m}. \quad (20)$$

Рассмотрение кривых на рис. 2 и 3 позволяет сделать следующие заключения:

1. Инерционность и регулируемость объекта повышается при наличии существенного теплового эффекта. Разница особенно велика при достижении сравнительно большой полноты процесса (например, при $m = 0,4$).

С этой точки зрения можно говорить о тепловом эффекте как о факторе, способствующем улучшению свойств аппарата в качестве объекта регулирования.

2. При наличии теплового эффекта значительно ухудшаются технологические характеристики аппарата, в частности его производительность, наблюдается определенное насыщение при попытках достижения наибольшей полноты процесса.

3. При проектировании системы регулирования объекта с существенным тепловым эффектом необходимо компромиссно подходить к вопросу задания определенной полноты процесса, чтобы наряду с упрощениями системы регулирования не ухудшались технологические характеристики аппарата.

Выводы

1. В работе рассмотрены общие уравнения нестационарных процессов в химико-технологических аппаратах при учете теплового эффекта химической реакции в движущихся средах.

2. Для линеаризованной задачи получено приближенное выражение переходного процесса в критериальной форме, характеризующее нестационарный режим работы при наличии теплового эффекта реакции.

3. Показано влияние теплового эффекта на свойства аппарата как объекта регулирования.

Институт автоматики и электрометрии
Сибирское отделение АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
2/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Девятков, Переходные режимы работы непрерывнодействующих теплообменников. Докл. АН СССР, т. 90, № 5, 1953
2. А. В. Лыков, Теория теплопроводности, Гостехиздат, 1952.
3. Б. Н. Девятков, Определение характеристики инерционности и регулируемости технологических аппаратов в связи с задачей об оптимальных параметрах объекта и регулятора. Изв. АН СССР, ОТН, № 5, 1958.

А. Х. КАЛЮЖНЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДАЛЬНЕЙ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧИ С ПОМОЩЬЮ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МАШИНЫ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Дальние электропередачи работают обычно с малыми запасами статической устойчивости. С созданием сверхмощных генераторов, параметры которых изменяются с ростом мощности [1], возникла необходимость выявить влияние этих параметров на статическую устойчивость. В связи с применением сильного регулирования возбуждения генераторов, представляется также интересным оценить влияние режимных параметров электропередачи на статическую устойчивость.

В настоящей работе исследовано влияние постоянных времени генератора и его системы возбуждения на статическую устойчивость электропередачи при сильном регулировании возбуждения. Рассмотрен один из оптимальных вариантов регулирования. Оценено влияние изменения режимов электропередачи (передаваемой мощности и $\cos \varphi_r$) на статическую устойчивость.

Исследование проводилось для случая работы эквивалентного генератора через линию электропередачи длиной в 1000 км на очень мощную энергосистему, которая замещалась шинами неизменного напряжения. Схема электропередачи и параметры исходного варианта приведены на рис. 1.

В основном было рассмотрено регулирование по отклонению напряжения генератора ΔU_r , а также первой и второй производным угла δ . При таком регулировании можно добиться практически жесткого постоянства напряжения на шинах генератора и обеспечить быстрое затухание переходных процессов. Как известно, регулирование по δ' и δ'' не требует телепередачи угла, а сигналы δ' и δ'' могут быть получены в виде отклонения частоты генератора от эталонной и первой производной этого отклонения [2]. При исследовании влияния параметров системы дополнительно было рассмотрено также регулирование по отклонению угла $\Delta \delta$ и его производным δ' и δ'' , для обоих видов регулирования зависимости оказались идентичными.

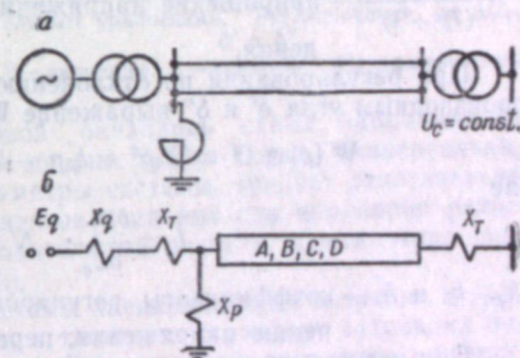


Рис. 1. Схема электропередачи:
а — полная схема; б — схема замещения. Параметры исходного варианта электропередачи. Генератор: $x_d = 0.9$; $x_y = 0.6$; $x_d' = 0.35$; $T_d = 8$ сек; $M = 10$ сек; $\cos \varphi_r = 0.9$. Трансформатор: $x_r = 0.13$. ЛЭП: $W = 0.5$; $\lambda = 0.06$ град/км. Регулятор возбуждения: $T = 0.06$ сек; $K_u = 20$.

Так как при сильном регулировании напряжение генератора U_G остается практически постоянным, определение предела пропускной способности электропередачи не представляет трудностей. Более сложна проверка системы на самораскачивание.

Метод исследования

Для исследования применен метод малых колебаний. Дифференциальные уравнения, описывающие переходные процессы в системе, при этом линеаризуются. При составлении линеаризованных дифференциальных уравнений были сделаны допущения: 1) все синхронные генераторы станции замещены одним эквивалентным; 2) не учтены переходные процессы в цепях статора синхронного генератора; 3) отсутствует запаздывание в дифференцирующих контурах регулятора возбуждения; 4) не учтены активные сопротивления электропередачи.

В соответствии с допущениями электромеханические и электромагнитные процессы в генераторе описываются двумя дифференциальными уравнениями, которые можно записать в следующей форме:

$$\left. \begin{aligned} (Mp^2 + P_D p + B) \Delta \delta + A \Delta E_q &= 0 \\ \frac{W(p) \Delta \Pi}{(T_e p + 1)(T_p + 1)} &= (C + pC') \Delta E_q + (D + pD') \Delta \delta \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где A , B , C и т. д. являются частными производными или пропорциональны им:

$$\begin{aligned} A &= \frac{\partial P}{\partial E_q}; \quad B = \frac{\partial P}{\partial \delta}; \quad C = \frac{\partial E_d}{\partial E_q}; \\ D &= \frac{\partial E_d}{\partial \delta}; \quad C' = T_d \frac{\partial E_d'}{\partial E_q}; \quad D' = T_d \frac{\partial E_d'}{\partial \delta}; \end{aligned}$$

$\frac{W(p) \Delta \Pi}{(T_p + 1)}$ — приращение напряжения на выходе регулятора возбуждения.

При регулировании по отклонению напряжения генератора ΔU_G и производным угла δ' и δ'' выражение $W(p) \Delta \Pi$ принимает вид:

$$W(p) \Delta \Pi = (k_1 p^2 + k_2 p - k_3 N) \Delta \delta - k_4 N \Delta E_q, \quad (2)$$

где

$$L = \frac{\partial U_G}{\partial E_q}; \quad N = \frac{\partial U_G}{\partial \delta};$$

k_1 , k_2 и k_3 — коэффициенты регулирования соответственно по отклонению напряжения, первой и второй производным угла.

При регулировании по отклонению угла $\Delta \delta$ и его производным δ' и δ'' выражение $W(p) \Delta \Pi$ упрощается:

$$W(p) \Delta \Pi = (k_1 p^2 + k_2 p + k_3) \Delta \delta, \quad (3)$$

где k_3 — коэффициент регулирования по отклонению угла.

Сводя систему уравнений (1) к одной переменной $\Delta \delta$ получаем:

$$Q(p) \Delta \delta = (a_0 p^5 + a_1 p^4 + a_2 p^3 + a_3 p^2 + a_4 p + a_5) \Delta \delta = 0, \quad (4)$$

где $Q(p) = 0$ — характеристическое уравнение системы.

Исследование статической устойчивости можно проводить аналитически, анализируя характеристическое уравнение системы. При этом целесообразно по методу D-разбиений строить области устойчивости в плоскости коэффициентов регулирования по производным. Этот метод имеет ряд недостатков, одним из которых является большая трудоем-

кость расчета характеристического уравнения и построения области устойчивости. С помощью метода D-разбиений можно сказать устойчива или неустойчива система в данной точке, но нельзя оценить качество переходного процесса.

Для исследования статической устойчивости можно с успехом воспользоваться математическим моделированием. В этом случае дифференциальные уравнения системы набираются на математической машине непрерывного действия. Использование математической машины при анализе большого числа зависимостей дает значительный выигрыш во времени. На такой машине можно непосредственно наблюдать и исследовать сам переходный процесс. Это позволяет не только построить области устойчивости в плоскости коэффициентов регулирования, но и определить, в каких местах этих областей переходный процесс затухает быстрее, какой характер носит нарушение устойчивости в тех или иных точках перехода границы области устойчивости.

Настоящая работа проводилась на математической машине непрерывного действия типа МН-М. Для решения поставленных задач наиболее удобной оказалась схема, набранная по уравнениям (1) и представленная на рис. 2. Эта схема универсальна, позволяет без труда менять параметры системы, требует относительно небольшой перестройки коэффициентов усиления при изменении режима и намного сокращает подготовительные расчеты. Составление схемы не представляет трудностей [3].

Статическая устойчивость системы оценивалась по величине и конфигурации областей устойчивости, а также по характеру затухания переходных процессов внутри области. Для исходных вариантов проводились аналитические расчеты областей устойчивости, что позволяло контролировать работу машины МН-М и судить о полученной точности.

Влияние постоянных времени системы на статическую устойчивость

Для исследования влияния величины постоянной инерции генератора на статическую устойчивость определены области устойчивости при $M = 7, 10$ и 13 сек. Области устойчивости для случая регулирования по ΔU_G , δ' и δ'' приведены на рис. 3а, где видно, что с уменьшением постоянной инерции области устойчивости уменьшается и увеличивается опасность самораскачивания системы.

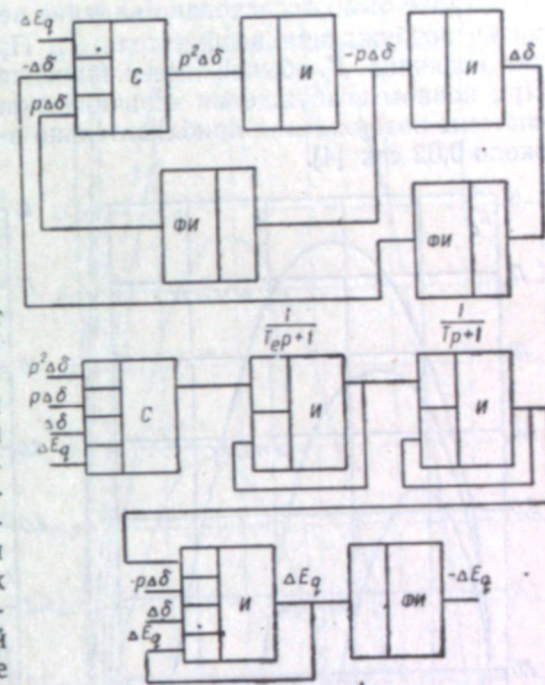


Рис. 2 Структурная блок-схема для моделирования системы генератор — шины бесконечной мощности по линеаризованным дифференциальным уравнениям. Регулирование по ΔU_G , δ' и δ'' .

И — интегратор; С — сумматор; ФИ — фазоинвертор.

Области устойчивости, построенные для различных значений постоянной времени обмотки возбуждения генератора ($T_d = 5, 8$ и 10 сек), показали (рис. 3 б), что уменьшение величины T_d также неблагоприятно, поскольку ведет к уменьшению областей устойчивости.

Далее было исследовано влияние величины постоянной времени обмотки возбуждения возбудителя T_e . При электромашинном возбуждении величина T_e обычно имеет значения порядка $0,1$ — $0,15$ сек и выше. При ионном возбуждении величина эквивалентной постоянной времени системы возбуждения приблизительно в шесть раз меньше и составляет около $0,02$ сек [4].

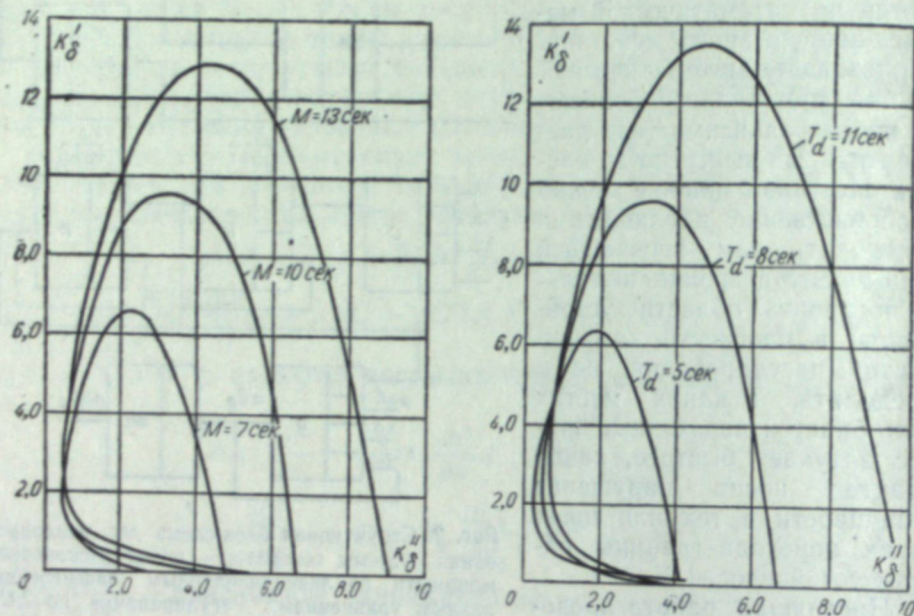


Рис. 3.

Влияние постоянной инерции генератора на области устойчивости (а). Влияние постоянной времени обмотки возбуждения генератора на области устойчивости (б). Регулирование по ΔU_r , δ' и δ'' , $\delta = 95^\circ$.

Для исходного варианта ($M = 10$ сек, $T_d = 8$ сек) области устойчивости построены при значениях $T_e = 0; 0,06; 0,1; 0,16$ сек (рис. 4 — сплошные линии). С уменьшением T_e области устойчивости резко увеличиваются. При этом, как показали исследования, заметно увеличивается и скорость затухания переходных процессов внутри областей устойчивости. Следовательно, с уменьшением величины постоянной времени T_e значительно уменьшается опасность самораскачивания.

Если учесть, что с увеличением мощности агрегатов до 500 Мвт и более будут одновременно уменьшаться постоянные времени генераторов M и T_d и, следовательно, значительно возрастет опасность самораскачивания, то становится очевидным, что уменьшение T_e приобретает особое значение. Однако снизить намного величину T_e при электромашинном возбуждении не представляется возможным. Поэтому следуют перейти к ионному возбуждению. Целесообразность этого наглядно подтверждают области устойчивости для пониженных значений постоянной инерции ($M = 7$ сек) и постоянной времени обмотки возбуждения генератора ($T_d = 5$ сек) при различных величинах постоянной времени $T_e = 0; 0,03; 0,16$ сек (рис. 4 — штриховые линии). Как показано на рисунке, при значениях $T_e = 0$ и $0,03$ сек, области устойчивости оказались намного больше, а время затухания переходных процессов

внутри этих областей — меньше, чем при величине постоянной времени $T_e = 0,16$ сек, соответствующей электромашинному возбуждению.

Следует отметить, что во время испытаний на Волжской ГЭС им. В. И. Ленина ионное возбуждение обеспечивало такой же предел пропускной способности, как и электромашинное [4]. Однако при этих испытаниях не было возможности выявить преимущества ионного возбуждения в статических режимах с точки зрения самораскачивания генераторов, так как генераторы Волжской ГЭС имеют большую постоянную инерции ($M = 12,5$ сек), а $T_d = 5,3$ сек.

Таким образом, ионное возбуждение весьма перспективно для проектируемых сверхмощных генераторов.

Изменение режимов работы электропередачи

Анализировалась статическая устойчивость электропередачи при значениях передаваемой мощности $P_{пер} = 1,6; 2,0$ и $2,2 P_N$. Этому соответствовали суммарные углы передачи $\delta = 73^\circ, 95^\circ, 110^\circ$. В последнем случае мощность, передаваемая по линии, была близка к пределу ее пропускной способности. Области устойчивости, построенные для указанных случаев, приведены на рис. 5. Они подтверждают, что при широком изменении передаваемой мощности, вплоть до предела пропускной способности линии, при выбранной системе регулирования обеспечивается устойчивость электропередачи.

При выбранных значениях передаваемой мощности было рассмотрено влияние демпферной обмотки в поперечной оси ротора генератора на статическую устойчивость. Учет этого влияния приводит к повышению порядка характеристического уравнения на единицу, а при исследованиях на машине-аналоге требует использования еще одного (шестого) интегратора (см. приложение). Оказалось, что влияние демпферных обмоток зависит от $\cos^2 \delta$, поэтому в рассмотренных режимах оно незначительно. В целом влияние демпферных обмоток поперечной оси благоприятно. При учете электромагнитного демпфирования несколько

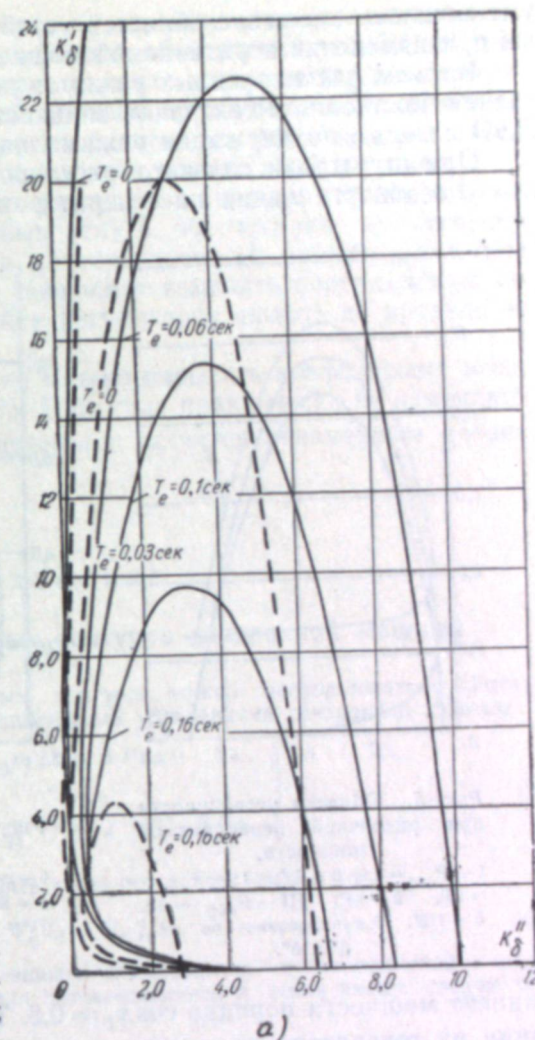


Рис. 4. Влияние постоянной времени обмотки возбуждения возбудителя на области устойчивости.

$M = 10$ сек., $T_d = 8$ сек. (обозначена сплошной линией); $M = 7$ сек., $T_d = 5$ сек. Регулирование по ΔU_r , δ' и δ'' , $\delta = 95^\circ$ (обозначено штриховой линией).

уменьшилось смещение областей устойчивости и изменение их величины при изменении передаваемой мощности.

Во всех рассмотренных режимах по ЛЭП передавалась только активная мощность. Реактивная мощность потреблялась и выдавалась ЛЭП с целью поддержания режима напряжения на концах линии.

При отсутствии сильного регулирования для увеличения пропускной способности линии на генераторах обычно устанавливают коэф-

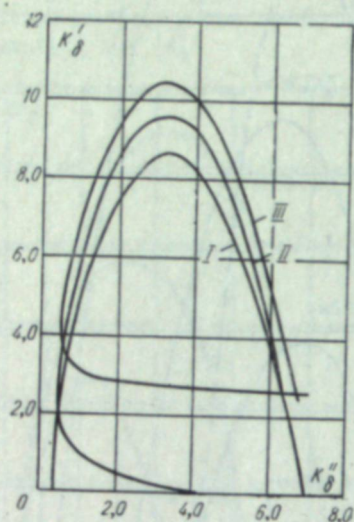


Рис. 5. Области устойчивости при различной передаваемой мощности.

I — $P_{\text{пер}} = 1,6$, $\delta = 73^\circ$; II — $P_{\text{пер}} = 2,0$, $\delta = 95^\circ$; III — $P_{\text{пер}} = 2,2$, $\delta = 110^\circ$. Регулирование по ΔU_r , δ' и δ'' .

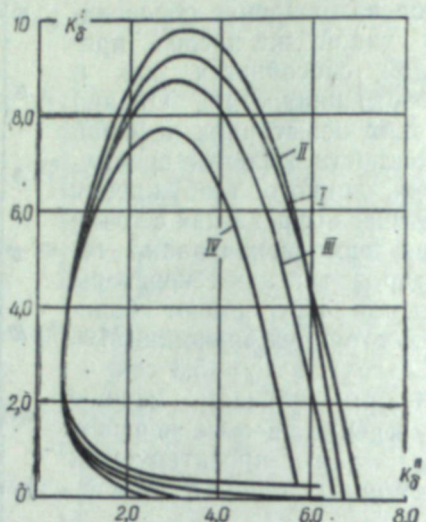


Рис. 6. Влияние $\cos \varphi_r$ на области устойчивости.

I — $\cos \varphi_r = 0,8$, $\delta = 92^\circ$; II — $\cos \varphi_r = 0,9$, $\delta = 95^\circ$; III — $\cos \varphi_r = 0,95$, $\delta = 97^\circ$; IV — $\cos \varphi_r = 1,0$, $\delta = 102^\circ$. Регулирование по ΔU_r , δ' и δ'' .

фициент мощности порядка $\cos \varphi_r = 0,8$. Так как при сильном регулировании на генераторе пропускная способность линии определяется выбранным напряжением на шинах генератора и напряжением на шинах бесконечной мощности, то было проверено влияние величины $\cos \varphi_r$ на самораскачивание системы. Построенные на рис. 6 области устойчивости для $\cos \varphi_r = 0,8; 0,9; 0,95; 1,0$ свидетельствуют о том, что увеличение $\cos \varphi_r$ до 0,95 практически не изменяет условия самораскачивания. Следовательно, при сильном регулировании можно работать с повышенными значениями коэффициента мощности генератора. Это позволяет удешевить генератор и трансформатор, снизить мощность шунтирующих реакторов и уменьшить потери в элементах электропередачи.

Выводы

1. При работе генератора через дальнюю электропередачу на мощную приемную энергосистему уменьшение постоянной инерции M и постоянной обмотки возбуждения T_d приводит к уменьшению областей устойчивости и, тем самым, к увеличению опасности самораскачивания системы. Уменьшение постоянной времени обмотки возбуждения возбудителя T_e приводит, наоборот, к увеличению областей устойчивости.

С ростом мощностей генераторов будут уменьшаться величины их параметров M и T_d , и, следовательно, для обеспечения устойчивой работы сверхмощных генераторов через дальние электропередачи необходимо снизить величину постоянной времени возбудителя T_e . Поэтому для сверхмощных генераторов, проектируемых для работы через дальние электропередачи, нужно рекомендовать ионное возбуждение.

2. Регулирование генераторов по отклонению напряжения ΔU_r , а также первой и второй производным угла δ , обеспечивая практически жесткое постоянство напряжения на генераторных шинах и быстрое затухание переходных процессов, позволяет изменять передаваемую по ЛЭП мощность, не меняя настройки регуляторов, вплоть до предела ее пропускной способности.

3. При сильном регулировании можно повысить коэффициент мощности генераторов до $\cos \varphi_r = 0,95$. При этом практически не изменяются условия самораскачивания системы и остается неизменным предел пропускной способности ЛЭП.

Приложение

Учет поперечных демпферных контуров синхронной машины

Для учета поперечных демпферных контуров можно воспользоваться общезвестными линеаризованными дифференциальными уравнениями синхронной машины.

$$\left. \begin{aligned} (Mp^2 + P_D p) \Delta \delta + \Delta P &= 0 \\ \frac{W(p) \Delta \Pi}{(T_e p + 1)(T_p + 1)} &= \Delta E_d + p T_d \Delta E'_d \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Величину мощности можно выразить через потокосцепления и токи

$$P = \Psi_q I_d - \Psi_d I_q \quad (2)$$

При замещении явнополюсной машины эквивалентной неявнополюсной с э.д.с. E_q и сопротивлением x_q выражения для потокосцеплений и токов имеют следующий вид:

$$\Psi_q = I_q x_q + E_q; \quad (3)$$

$$\Psi_d = I_d x_d - E_d = I_d x_q - E_q; \quad (4)$$

$$I_q = \frac{U}{x_{12}} \sin \delta - \frac{E_q}{x_{11}}; \quad (5)$$

$$I_d = \frac{E_q}{x_{11}} - \frac{U}{x_{12}} \cos \delta. \quad (6)$$

Здесь E_q — э.д.с. в поперечных демпферных контурах, x_{11} и x_{12} — собственное и взаимное сопротивления электропередачи с учетом сопротивления генератора x_q .

Подставляя в уравнение (2) выражения (3), (4), (5) и (6), получаем окончательно следующую зависимость для мощности:

$$P = \frac{E_q U}{x_{12}} \sin \delta - \frac{E_q^2}{x_{12}} \cos \delta. \quad (7)$$

Линеаризуем уравнение (7):

$$\Delta P = \frac{\partial P}{\partial E_q} \Delta E_q + \frac{\partial P}{\partial \delta} \Delta \delta + \frac{\partial P}{\partial E_q} \Delta E_q = A \Delta E_q + B \Delta \delta + F \Delta E_q. \quad (8)$$

При вычислении частных производных следует учесть, что в установившихся режимах $E_q = 0$.

После подстановки уравнения (8) и значений ΔE_d и $\Delta E'_d$, выраженных через приращения ΔE_q и $\Delta \delta$, систему уравнений (1) можно представить в виде:

$$\left. \begin{aligned} (Mp^2 + P_D p + B) \Delta \delta + A \Delta E_q + F \Delta E_Q &= 0 \\ \frac{W(p) \Delta \Pi}{(T_e p + 1)(T_p + 1)} &= (C + pC') \Delta E_q + (D + pD') \Delta \delta \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

В системе двух уравнений (9) имеется три независимых переменных ΔE_q , ΔE_Q и $\Delta \delta$. Соответственно систему уравнений (9) следует дополнить еще одним уравнением, описывающим процессы в поперечных демпферных контурах.

Переходные процессы в этих контурах описываются следующим уравнением:

$$E_Q + T_Q p \Psi_Q = 0, \quad (10)$$

где

$$\Psi_Q = I_q x_q (1 - \sigma_q) + E_Q. \quad (11)$$

Здесь Ψ_Q — потокосцепления поперечных демпферных контуров;

σ_q — коэффициент рассеяния между обмотками статора и демпферной по оси q .

Учитывая, что $\sigma_q x_q = x_q^*$, и подставляя (11) в (10), имеем:

$$(T_Q p + 1) E_Q + T_Q (x_q - x_q^*) p I_q = 0. \quad (12)$$

Подставляя выражение (5) в (12), решаем последнее относительно E_Q и записываем в приращениях:

$$\Delta E_Q = - \frac{\frac{x_q - x_q^*}{x_{12}} U T_Q \cos \delta}{\left(1 - \frac{x_q - x_q^*}{x_{11}}\right) T_Q p + 1} p \Delta \delta. \quad (13)$$

Уравнение (13) дополняет систему уравнений (9). По внешнему виду уравнений (9) и (13) легко установить, что характеристическое уравнение системы с учетом поперечных демпферных контуров будет шестого порядка. Поскольку

$$F = \frac{\partial P}{\partial E_Q} = - \frac{U}{x_{12}} \cos \delta,$$

то член уравнения (8) $F \Delta E_Q$ пропорционален $\cos^2 \delta$. Следовательно, влияние поперечных демпферных контуров на статическую устойчивость зависит от угла δ передачи.

Переходные процессы в системе, описываемые уравнениями (9) и (13), могут быть смоделированы на математической машине. Структурная схема, составленная для этого по уравнениям (9) и (13), может быть получена из схемы на рис. 2 добавлением шестого интегратора и входа ΔE_Q на соответствующем сумматоре.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
6/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Г. Кашарский, Л. А. Суханов, Параметры турбогенераторов большой мощности и некоторые особенности их моделирования. Докл. на межвузовской науч. конф. по применению физ. и мат. моделирования. М., 1959.
2. М. П. Костенко, В. Е. Каштелян, Н. С. Сирий, Г. Р. Герценберг, Регулирование возбуждения и устойчивость при параллельной работе генераторов электростанций на две энергосистемы. Электричество, № 12, 1959.
3. Г. Корн, Т. Корн, Электронные моделирующие устройства. ИЛ, 1955.
4. Э. Л. Бронштейн, С. А. Совалов, Н. И. Соколов, Испытания устойчивости одноцепной передачи 400 кВ Волжская ГЭС — Москва при работе генераторов ГЭС с ионным возбуждением и регуляторами сильного действия. Тр. ВНИИЭ, № 9, 1959.

И. А. ЯВОРСКИЙ

О РОЛИ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ГОРЕНИИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

В настоящее время существует ряд гипотез о влиянии летучих веществ на процессы горения ископаемых углей. Л. Н. Хитрин [1] и некоторые другие исследователи считают, что время полного выгорания летучих веществ составляет только 10% общего времени сгорания частиц и, следовательно, летучие не оказывают существенного влияния на общую скорость сгорания углей. В. В. Канторович [2] указывает, что летучие, подобно окиси углерода, выделяясь, образуют оболочку пламени и уменьшают доступ кислорода к поверхности частиц. При этом они быстро иссякают, и затем горит только коксовый остаток. Г. Ф. Кнорре [3], основываясь на опытных данных горения частиц размером 0,1—1 мм, утверждает, что выделение летучих веществ продолжается почти до полного выгорания частиц угля. Это явление связывается с миграцией части продуктов термического разложения к центру частиц, в область более низких температур. Исследованиями И. А. Яворского [4, 5] установлено, что в области низких температур реагирование ископаемых углей начинается с разрушения кислородом наименее прочных связей периферийной части макромолекул угольного вещества [6, 7]. Под воздействием кислорода эти связи (цепи макромолекул) разрушаются при более низких, чем без окислителя, температурах.

Влияние летучих веществ на процесс горения угля в широком интервале температур было детально исследовано в специально поставленных опытах, часть которых описана ниже.

Опыты проводились на специальной лабораторной установке с непрерывным взвешиванием угольного вещества на торзионных весах с точностью до 0,1% от начального веса навески. Чашечка с дном из платиновой сетки с засыпанным в нее тонким слоем частиц угля (в 3—4 ряда) размером 0,25—0,5 мм прикреплялась к весам таким образом, чтобы, находясь в непосредственной близости от кольца, в центре цилиндрической печи, она прижималась к нему при продувании окислителя. Выходящие из слоя газы анализировались на аппарате ВТИ-2. Скорость разогрева угля по линейной зависимости регулировалась с помощью автотрансформатора, к которому была подключена электропечь. На рис. 1 в координатах потеря веса — температура представлены данные нагрева газового угля ($W^a = 1,95\%$, $A^c = 8,09\%$, $V^r = 35,76\%$), которые показывают, что при скорости нагревания 15 град/мин потеря веса в воздушной среде (кривая 2) в 1,3—3 раза больше, чем в среде чистого азота (кривая 1)*. Здесь же (кривая 3) показана потеря веса угля только за счет воздействия кислорода (как разность между потерями

* Экспериментальная часть, представленная рисунками 1—5, выполнена инж. Л. П. Бакадиной под руководством автора.

веса угля в воздухе и азоте), которая имеет минимум и максимум примерно при тех же температурах, что и в данных В. Ф. Орешко [8] для газового угля. Полученные кривые изменения веса качественно сходны с кривыми В. Ф. Орешко [9] для слабо окисленного угля, что указывает на некоторую окисленность исследованного нами угля.

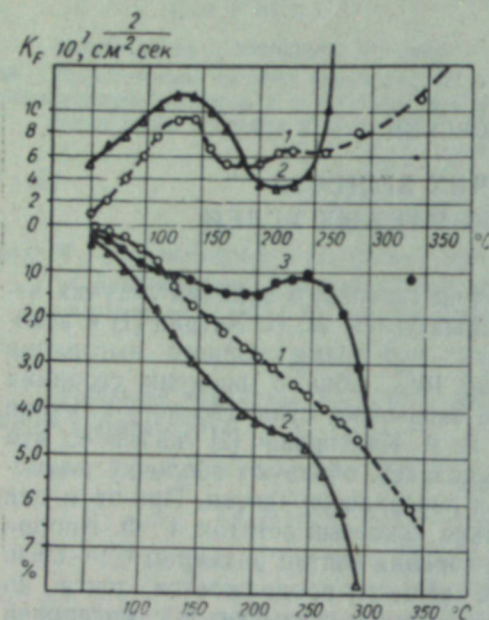


Рис. 1. Потеря и скорость изменения веса газового угля (размер частиц 1—2 мм) при нагревании его в воздушной и инертной средах со скоростью 15 град/мин: 1 — среда азота, 2 — воздушная среда, 3 — изменение веса под воздействием кислорода (разность между потерями веса в средах 1 и 2).

Полученная скорость изменения веса газового угля (кривая 2, рис. 1) подтверждает данные З. Б. Печковской [10]. У длиннопламенных углей точка максимума располагается в области более низких температур, а у высокометаморфизованных углей она лежит в области повышенных температур [10]. Чем выше степень метаморфизма угля, тем меньше абсолютная величина максимальной скорости изменения его веса. Характер этих изменений примерно одинаков для всех углей, что согласуется с общими закономерностями изменения скоростей выхода продуктов термического разложения.

Анализ термограмм углей [11] показывает, что минимум скоростей изменения веса в инертной среде соответствует точке наибольшего эндотермического эффекта реакций термического разложения угля. Причина эндотермичности процесса в этой области температур (130—190°) недостаточно ясна. Но поскольку состав продуктов реагирования угля в окислительной среде меняется мало [4, 12], можно полагать, что это связано с затратой тепла на испарение гигроскопической влаги и расходом энергии на разрыв связей в цепях макромолекул угля. Пересечение кривых скоростей потери веса угля при нагреве его в среде азота и воздуха показывает, что в этой области температур адсорбция кислорода идет достаточно активно, преобладая над десорбцией. Представленные на рис. 2 кривые скоростей изменения веса угля в полулогарифмических координатах выражают экспоненциальную зависимость от температуры и имеют постоянные углы наклона, соответствующие

коэффициентам E_a , аналогичным «видимой» энергии активации*. Эти данные могут служить доказательством первичного воздействия кислорода на те цепи макромолекул угольного вещества, термическая деструкция которых при этой температуре еще невозможна. Как видно, в области низких температур при нагреве угля в воздушной среде процессы идут с более низким значением E_a . Значительное влияние кислорода на скорость изменения веса угля состоит, вероятно, в том, что в инертной среде уменьшение его веса возможно только за счет разрыва термически неустойчивых участков цепей макромолекул, а в окислительной среде — через образование и распад уголь-кислородных комплексов при более низкой величине энергии активации [13]. Согласно нашим опытным данным (см. рис. 2), при низких температурах в инертной среде процесс идет вначале с $E_a = 5450$ кал/моль (участок кривой Iа), затем 6900 кал/моль (IIа), а в окислительной — соответственно с $E_a = 2920$ (участок I) и 3580 кал/моль, т. е. при значениях, почти в 2 раза меньших.

Повышенные скорости изменения веса в области низких температур в окислительной среде указывают на образование большего количества активных центров (радикалов) и уголь-кислородных комплексов. Значительное снижение скорости изменения веса угля связано с адсорбцией кислорода, когда образовавшиеся свободные валентности при отрыве атомов водорода может занять более тяжелая молекула кислорода [14]. Как видно на рис. 2, процессы преимущественной адсорбции кислорода идут при различных значениях E_a (участки II и III), что указывает на последовательное участие в них сначала менее прочных участков цепей ($E_a = 3580$ кал/моль), а затем более устойчивых уголь-кислородных комплексов ($E_a = 8920$ кал/моль). Естественно, процессы десорбции (разрушения уголь-кислородных комплексов) должны проходить при еще более высоких значениях E_a , что и подтверждается опытными данными (участок IV).

В отличие от низкотемпературных процессов термическое разложение в инертной среде при высоких температурах проходит с меньшими значениями E_a (IVа), чем в окислительной. Такая особенность связана с тем, что при одинаковых температурах в угле, нагреваемом в инертной среде, остались менее разрушенные участки цепей макромолекул, в которых содержится большое количество водородсодержащих групп со слабыми связями.

При нагреве газового угля выше 320—330° в воздушной среде ско-

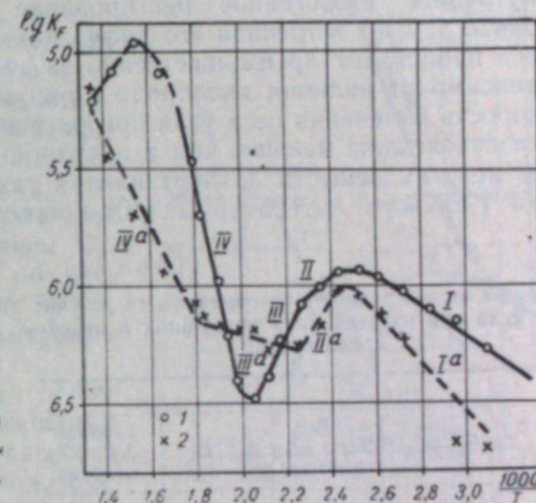


Рис. 2. Скорость изменения веса угля марки Г (размер частиц 1—2 мм) при нагревании его в воздушной (I) и инертной (II) средах со скоростью 15 град/мин. Значения E_a кал/моль: I — 2920; Iа — 5450; II — 3580; IIа — 6900; III — 8920; IIIа — 1200; IV — 21600; IVа — 9120.

* Коэффициенты E_a по физическому смыслу (и численно) могут быть одинаковы с энергией активации лишь в области температур, где процессы обусловлены в основном химическими реакциями, т. е. в области достаточно высоких температур (выше 150—250°C).

рость потери его веса постепенно снижается до скорости в инертной среде (участок V), что связано главным образом с активизацией термического разложения угля. При этом в трудно доступных для кислорода порах появляются продукты термического разложения и, следовательно, меньше становится кислорода, что приводит к замедлению скорости его реагирования сравнительно со скоростью термического разложения [14]. Когда все поры будут заняты продуктами термического разложения, внутреннее гетерогенное реагирование кислорода станет возможным только за счет встречной его диффузии. В подобных случаях изменение веса происходит преимущественно за счет выхода летучих веществ, независимо от наличия кислорода в окружающем объеме. В этот период скорость изменения веса угля при нагреве в окислительной среде может оказаться даже меньше, чем в инертной [14], вследствие большей потери летучих веществ до наступления такого периода. Подтверждением могут служить литературные [10] и наши опытные данные (табл. 1).

Таблица 1

Потеря веса и скорость изменения веса газового угля при нагревании в воздушной и инертной средах

°C	Воздух		Азот	
	потеря веса, %	скорость $K_F \cdot 10^3$, г/см ² ·сек	потеря веса, %	скорость $K_F \cdot 10^3$, г/см ² ·сек
290	7,7	33,5	4,7	8,1
335	18,9	82,6	6,2	11,4
380	34,9	111,7	8,9	19,8
425	46,0	85,0	13,9	36,8
470	53,8	61,5	23,5	70,5

шается и при потере веса более 35,7%. Это свидетельствует об одновременном сгорании летучих веществ и углерода даже при сравнительно низкой скорости повышения температуры (15 град/мин). При дальнейшем повышении температуры угля скорость выхода летучих веществ в инертной среде уменьшается более резко, чем скорость потери веса в окислительной среде [14]. Наступает период, когда вес изменяется в основном за счет реагирования коксового остатка угля с кислородом. При этом возможен кинетический режим процесса с повторной активной адсорбцией кислорода [14], образованием уголь-кислородных комплексов, их распадом с последующим переходом в диффузионный режим без влияния летучих веществ.

По данным Е. Б. Печковской [10], разложение длиннопламенного угля в инертной среде происходит с более резко выраженными максимумами и минимумом скоростей изменения веса, чем газового угля. В углях более высокой степени метаморфизма роль летучих веществ, по-видимому, будет еще менее заметной. Максимальной скорости изменения веса в инертной среде для газового угля Кузбасса соответствует температура 470—500°, при которой потеря веса в инертной среде достигла 13—19, а в воздушной — 45—53%, т. е. почти в три раза больше (рис. 3а).

Кривые изменения состава продуктов реагирования (рис. 3б) показывают, что периоду наибольших скоростей изменения веса угля (350—400°) соответствует некоторое замедление темпа поглощения кислорода без заметного изменения содержания CO₂ и CO. Исходя из [4] и данных, показанных на кривой 2 (рис. 3б), построенной из расчета

расходования O₂ только на получение CO, CO₂ и H₂O, можно полагать, что высокая скорость изменения веса связана в первую очередь с процессами десорбции продуктов окисления водородсодержащих групп в угле. Отсутствие в газе горючих продуктов термического разложения (H₂, CH₄ и др.) указывает на достаточно активную роль кислорода дутья в первую очередь на поверхности угля. Это относится и к температурам 450—550°, при которых в инертной среде выходит основная масса летучих веществ, что подтверждается высоким содержанием CO₂ и очень малым содержанием O₂. Горение газов возможно и в объеме, но лишь при температуре выше 500° и минимально допустимой концентрации горючего газа.

Исходя из теоретических основ энерготехнологического использования топлива [16, 17], количество и качество продуктов термического разложения, а также температура начала их выделения зависят от скорости нагрева угольного вещества. При этом изменяется и тип реакций. Это дает основание полагать, что и при нагревании угля в окислительной среде скорость повышения температуры также влияет на проходящие при этом процессы. Полученные нами кинетические характеристики для различных скоростей нагрева приведены в табл. 2.

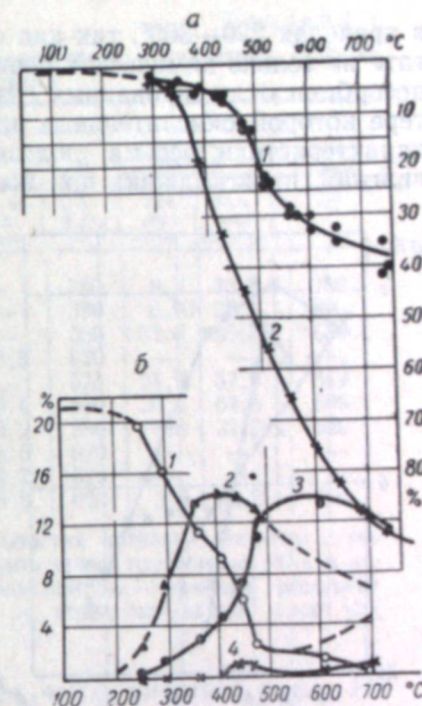


Рис. 3. Потеря веса угля марки Г (размер частиц 0,25—0,5 мм) в инертной (1) и воздушной (2) средах и состав продуктов реагирования при нагревании в воздушном потоке со скоростью 15 град/мин:

а) кривые потерь веса в области повышенных температур (1 — инертная, 2 — воздушная среда); б) состав продуктов реагирования при нагревании в воздушной среде (1 — O₂; 2 — H₂O; 3 — CO₂; 4 — CO).

Таблица 2

Кинетические характеристики газового угля

Воздушная среда						Среда азота		
Скорость нагрева 2,5 град/мин.			Скорость нагрева 15 град/мин.			Скорость нагрева 15 град/мин.		
Е, кал/моль	А·К _Ф , г/см ² ·сек	предел изменения температуры, °C	предел изменения температуры, °C	Е, кал/моль	А·К _Ф , г/см ² ·сек	предел изменения температуры, °C	Е, кал/моль	А·К _Ф , г/см ² ·сек
3000	2,86·10 ⁻⁵	20—60	60—110	2920	4,96·10 ⁻⁵	20—150	5450	9,8·10 ⁻⁴
3880	7,32·10 ⁻¹⁰	60—280	140—170	3580	1,54·10 ⁻⁸¹	150—180	6900	2,1·10 ⁻¹⁰
45000	9,81·10 ⁹	300—380	170—220	8920	3,32·10 ⁻¹	180—280	1200	2,04·10 ⁻⁶
			220—300	21600	7,85·10 ³	280—470	9120	2,76·10 ⁻²

Представленные на рис. 4 кривые показывают, что при увеличении скорости нагрева с 2,5 до 15 град/мин скорость изменения веса возрастает в 1,6—50 раз в зависимости от температуры процесса. При этом, несмотря на существенное различие в абсолютных значениях (табл. 2), кривые не пересекаются, так как в области более высоких температур скорость изменения веса угля снижается иногда до скорости изменения его веса в инертной среде.

Весовые кинетические характеристики табл. 2 являются условными

в пределах 220—300°, так как они учитывают изменение веса в результате не только химических реакций, но и адсорбции кислорода, а также десорбции оклюдированных газов и удаления связанной влаги, при потере которой окислительные процессы идут менее активно. Однако эти характеристики весьма полезны для анализа качественной стороны явлений, происходящих при воздействии температуры и окислителя.

Сопоставление температурных пределов изменения значений E_v показывает, что с увеличением скорости нагрева начало отдельных процессов сдвигается в область более высоких температур, что находится в полном соответствии с теорией скоростного термического разложения твердых топлив [17].

Особенности воздействия окислителя при низких скоростях повышения температуры состоят в том, что реагирование кислорода с углем при малых значениях E_v возможно только в цепном процессе с вырожденным разветвлением через большое количество промежуточных реакций [13].

Согласно нашим данным (см. табл. 2), при скорости повышения температуры 2,5 град/мин переход на новый энергетический барьер происходит постепенно от 220 до

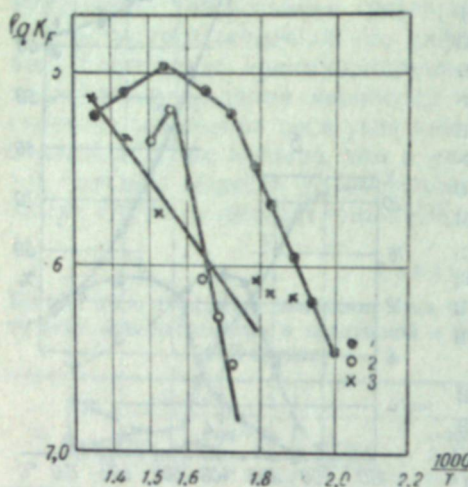


Рис. 4. Скорость изменения веса газового угля (размер частиц 1—2 мм) при различных скоростях нагрева: 1—15 град/мин, воздушная среда; 2—2,5 град/мин, воздушная среда; 3—15 град/мин, среда чистого азота.

300°. Высокое значение E_v (45000 кал/моль) при температуре выше 330° связано с достаточно глубоким разрушением цепей макромолекул угля (доступных для окислителя) в области более низких температур.

Учитывая ограниченную скорость реагирования углеводородов с кислородом, идущего по цепному процессу с вырожденным разветвлением [13], и преимущественно углеводородное строение ископаемых углей, можно полагать, что потеря веса угля в окислительной среде зависит не только от температуры, но и от скорости нагрева угля так же, как это происходит в инертной среде (табл. 3).

Из данных табл. 3 видно, что с увеличением скорости повышения температуры угля потеря в весе уменьшается (при нагреве до одинаковой температуры). Одновременно уменьшается и разность потерь веса в окислительной и инертной средах. Так, при разогреве угля марки Г до 380° со скоростью 2,5 град/мин разность между потерей веса в воздушной и инертной средах составила 34,8% от начального веса, а при 15 град/мин — 26,07%. Для угля марки Д, нагретого до 580° со скоростью 193 град/мин, разность в потере веса составила 8,3%, а при скорости 620 град/мин — только 2,2%. Это указывает на то, что в области сравнительно невысоких температур реагирование кислорода с углем идет с ограниченной скоростью. Исходя из этих данных, можно полагать, что при очень высоких скоростях нагрева в отдельных случаях потери веса в процессе нагрева угля в окислительной и инертной средах мало различимы. Однако приведенные данные общей потери веса лишь косвенно характеризуют роль летучих веществ в окислении, так как отражают суммарный процесс при нагреве угля в окислительной среде. На рис. 5 показано, что в присутствии воздуха летучие вещества

Таблица 3

Влияние скорости нагрева на потерю веса угля при разогреве в различных газовых средах с разными скоростями

Марка угля	Скорость нагрева, град/мин	Время нагрева, мин.	Воздушная среда				Среда азота		
			общая потеря веса, %		потеря веса летучих, %		потеря веса, %		максим. температур., °C
			от исходного веса угля	г/см ² ·мин 10 ⁻⁷	от исход. веса угля	от исход. веса летучих	от исход. веса угля	от исход. веса летучих	
Г	2,5	150	44,0	66	—	—	9,2	25,8	380
Г	15	24	35,0	111,7	—	—	8,93	25,1	380
Г	15	40	71,0	73,5	—	—	31,0	86,3	580
Г	37200	1/60	39,6	—	32,13	73,8	—	—	—
Д	193	3	30,2	34,5	—	—	21,9	37,8	619
Д	290	2	27,7	47,5	22,8	39,4	20,1	34,8	580
Д	620	1	21,0	70,7	20,4	35,2	18,8	32,5	520
СС	37200	1/60	14,3	—	7,33	38,6	—	—	—
Т	37200	1/60	2,8	—	2,02	21,7	—	—	—
Т	15	41	10,8	—	3,6	39,8	3,6	39,8	605

Примечание. Опыты при очень высоких скоростях нагрева проведены с пылевзвесью частиц 100 мк [18] (за время нагрева принято время пребывания угля в камере). Остальные опыты проведены с частицами размером 0,5—1 мм при разогреве в плотном (скорость нагрева 2,5 и 15 град/мин) и псевдоожиженном слое [19] (200—620 град/мин).

удаляются из топлива значительно активнее, чем в инертной среде. Из сопоставления кривых 1 и 2 видно, что в области температур до выхода основной массы летучих изменение веса в окислительной среде идет преимущественно за счет прямого реагирования с кислородом до перехода ее в паро-газообразное состояние в результате термического разложения.

С ускорением повышения температуры разность между общей потерей веса и потерей летучих веществ в воздушной среде уменьшается более резко, чем в инертной, что наглядно видно на примере угля марок Д, Т и Г (табл. 3).

Для бурого угля получены несколько другие данные [19]. На рис. 6 показано, что при высоких скоростях повышения температуры качество газовой среды мало влияет на зависимость изменения выхода летучих от температуры, однако по абсолютной их величине имеется существенное различие (табл. 4). Потеря летучих веществ зависит не только от скорости нагрева, но и от качества газовой среды. Из сопоставления табл. 3 и 4 видно, что большое значение имеет степень метаморфизма угля. Так, при нагреве частиц размером 100 мк, находящихся во взвешенном состоянии в воздушном потоке, в течение 1 сек. до 620° потеря летучих составила: в угле марки Т — 21,7%, марки СС — 38,6% и марки Г — 73,8%, а общая потеря веса соответственно — 2,8; 14,3 и 39,6%.

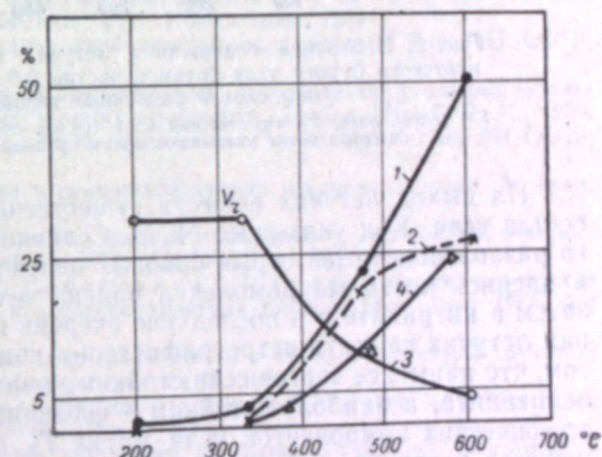


Рис. 5. Потеря веса угля марки Г (размер частиц 1—2 мм) при нагревании со скоростью 15 град/мин. В воздушной среде:

1 — общая потеря веса; 2 — только за счет летучих; 3 — изменение содержания летучих. В среде азота: 4 — потеря веса летучих.

Таблица 4

Потеря летучих веществ при разогреве угля марки Б в псевдооживленном слое (размер частиц 0,5—1 мм)

Среда	Температура дутья, °С	Время пребывания угля в слое, мин.	Максим. температур., °С	Потеря летучих, %	
				от веса угля	от веса летучих
Углекислота	400	1	422	13,7	23,5
Техн. азот ($O_2 \approx 5\%$)	400	1	515	13,1	22,6
Воздух	400	1	652	26,6	45,9
Углекислота	400	2	450	24,7	42,6
Техн. азот	400	2	638	27,6	47,6
Воздух	300	2	700	39,8	68,7

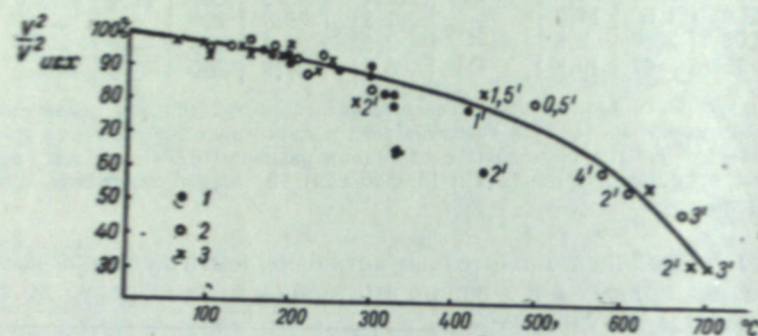


Рис. 6. Изменение содержания летучих веществ при нагревании битуминозного бурого угля (размер частиц 0,5—1 мм) в псевдооживленном слое в различных газовых средах: 1 — углекислота, 2 — технический азот ($O_2 \approx 4-6\%$), 3 — воздух (цифры возле опытных точек указывают время пребывания угля в минутах).

На выход летучих веществ существенно влияет петрографический состав угля. Как указывает М. М. Селянко [20], в процессе термического разложения угля отрыв боковых цепей и образование новых циклов в ядерной части макромолекул раньше всего наступает в лейптините, затем в витрините и в последнюю очередь в фюзините. Данные выделения летучих веществ петрографических компонентов свидетельствуют о том, что наименее термически стойкими являются споровые концентраты лейптинита, а наиболее стойким — фюзинит [20]. До 400° у всех петрографических компонентов угля марки Г₂ скорость выделения летучих веществ невелика. У фюзинита летучие выделяются довольно медленно и при более высоких температурах (2—3% потери веса на каждые 100° нагрева). У витринита этот процесс протекает с наибольшей скоростью при $400-450^\circ$ (потеря веса составляет $\sim 8\%$). У лейптинита в том же интервале температур ($400-450^\circ$) потеря веса равна примерно 28%.

Выводы

1. Установлено, что скорость изменения веса угля при нагреве в окислительной среде значительно (примерно в 10 раз) выше, чем при разогреве в инертной среде. Снижение скорости изменения веса в области низких температур до значений меньших, чем в инертной среде, связано с адсорбцией кислорода, а при повышенных температурах — с тормозящим действием летучих веществ в период активного термического разложения угля.

2. Полученные весовые кинетические характеристики газового угля показывают, что тип реакции зависит от скорости нагрева и качества газовой среды.

3. Установлено, что при одинаковых условиях в окислительной среде потеря летучих веществ в 1,5—2 раза больше, чем в инертной, что указывает на значительную роль гетерогенного реагирования ископаемых углей с кислородом.

4. С увеличением скорости нагревания угля активное реагирование ядерного углерода (коксовой основы угля) сдвигается в область более высоких температур.

5. На характер взаимодействия летучих веществ с кислородом существенно влияют степень метаморфизма углей и их петрографический состав.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
28/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Хитрин, Физика горения и взрыва. Изд. МГУ, 1957.
2. Б. В. Канторович, Основы теории горения и газификации твердого топлива. Изд-во АН СССР, М., 1958.
3. Г. Ф. Кнорре, Топочные процессы. ГЭИ, М., 1959.
4. И. А. Яворский, Результаты исследований особенностей горения в кинетической области натуральных углей и отдельных петрографических составляющих. Изв. АН СССР, ОТН, № 12, 1957.
5. И. А. Яворский, Особенности разогрева натуральных углей и пути интенсификации их воспламенения при факельно-слоевом сжигании. Сб. Вопросы топочной техники. Тр. ТЭИ СО АН СССР, вып. VIII. Новосибирск, 1959.
6. В. И. Касаточкин, О строении карбонизированных веществ. Изв. АН СССР, ОТН, № 10, 1953.
7. В. И. Касаточкин, Некоторые общие вопросы физико-химии углеобразовательного процесса. Генезис твердых горючих ископаемых. Изд-во АН СССР, М., 1959.
8. В. Ф. Орешко, Изучение процесса окисления ископаемых углей. Изв. АН СССР, ОТН, № 11, 1949.
9. В. Ф. Орешко, Об окислении и самовоспламенении ископаемых углей. Автореф. докт. дисс. Л., 1953.
10. З. Б. Печковская, Исследование влияния минеральных добавок на кинетику термического разложения углей. Тр. ИГи АН СССР, т. VIII, М., 1959.
11. А. Н. Хрисанова, Т. Н. Соболева, Р. П. Гусев, Физико-химическое изучение процесса окисления и вопросов хранения топлив. Науч. отчет ИГи АН СССР, М., 1958.
12. И. А. Яворский, О влиянии петрографического состава и структуры каменных углей на процесс горения. Теплоэнергетика, № 2, 1958.
13. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, М., 1958.
14. И. А. Яворский, Об участии внутренней поверхности пор при окислении и горении ископаемых углей. Изв. СО АН СССР, № 9, 1960.
15. Г. П. Алаев, Условия формирования коксового остатка каменных углей и его реакционная способность. Сб. ст. Вопросы топочной техники. Изд-во СО АН СССР, вып. VIII, 1959.
16. З. Ф. Чуханов, К вопросу о механизме термического разложения топлив. Сб. Проблемы энергетики. Изд-во АН СССР, М., 1959.
17. А. П. Кашуричев, Интенсивность нагревания топлив и управление процессом термического их разложения. Сб. Проблемы энергетики. Изд-во АН СССР, М., 1959.
18. М. С. Оренбах, Изменение реакционных свойств при выветривании каменных углей. Изв. СО АН СССР, № 11, 1960.
19. И. А. Яворский, Разогрев, бертинирование и низкотемпературное горение в псевдооживленном слое типичных марок углей Западной Сибири. Сб. Вопросы энерготехнологического использования топлив Сибири. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1960.
20. М. М. Селянко, Изучение превращения и взаимодействия петрографических составляющих спекающихся углей в процессе коксования. Автореф. канд. дисс. Харьков, 1952.

Э. Е. ВАЙНШТЕЙН,
И. И. АНТИПОВА-КАРАТАЕВА

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЬВАТИРОВАННЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ И СТЕПЕНИ ИХ УСТОЙЧИВОСТИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ РАДИАЦИИ

При исследовании рентгеновских спектров поглощения ионов различных элементов в растворах [1, 2] было обращено внимание на то, что тонкую структуру этих спектров следует рассматривать как характеристику не только самого поглощающего иона, но и образующегося вокруг него в растворе сольвата в целом. Это подтверждается самим фактом большой энергетической протяженности тонкой структуры (намного превосходящей величины потенциалов ионизации исследованных ионов), непосредственными расчетами спектров [3] и сопоставлением вычисленных значений энергии конечных уровней перехода фотоэлектрона с величинами, характеризующими поглощающие ионы после их K -ионизации.

С этой точки зрения можно понять характер наблюдающегося в эксперименте влияния растворителя на рентгеновские спектры ионов в растворе, а установленную в изучаемом интервале концентраций растворов независимость структуры спектров от природы аниона истолковать, как указание на практическую неизменность структуры и состава сольватов.

Казалось очень желательным проверить и уточнить эти заключения другим, независимым от рентгеновского, методом исследования. При этом особое значение придавалось возможности экспериментально определить влияние рентгеновского излучения (неизбежного при рентгено-спектральных работах) на устойчивость и поведение во времени образующихся в растворах сольватов и оценить величины связанных с ним изменений в рентгеновских спектрах ионов исследуемых растворов. Такая оценка для растворов до сих пор еще не была проведена, хотя ее принципиальное значение для работ по рентгеновской спектроскопии вообще совершенно очевидно.

Одним из наиболее эффективных методов изучения процессов межатомного взаимодействия в растворах является, как известно, метод исследования оптических спектров поглощения [4—6]. С его помощью в течение последних нескольких лет нами был выполнен ряд работ [7—11], посвященных исследованию процессов сольватации ионов переходных элементов в водных и неводных растворах. Этот же метод был применен и в настоящем исследовании.

Оптические спектры поглощения ионов Co^{++} и Cu^{++} в водных и спиртовых растворах и структура сольватов

Электронные спектры поглощения растворов солей переходных металлов характеризуются наличием слабых полос. Под влиянием поля лигандов, окружающих ионы переходных элементов и образующих в

растворе их сольватную оболочку, происходит расщепление вырожденных электронных уровней. Переходы электронов между образовавшимися подуровнями, запрещенные для свободного иона, приводят к появлению слабых полос в спектрах этих элементов в растворах. Число подуровней, а следовательно число полос в спектре, зависит от симметрии и силы поля, создаваемого лигандами вокруг центрального иона в сольвате. Разность энергий между подуровнями, определяющая взаимное расположение соответствующих полос поглощения, зависит от напряженности поля, действующего на ион, а следовательно, от величины дипольного момента лигандов, характера их взаимодействия с центральным ионом и расстояния до него.

Таким образом, тщательное исследование всего электронного спектра ионов переходных элементов в растворах с изучением формы полос поглощения дает хорошие возможности для исследования структуры сольватированных ионов в растворах и позволяет объективно оценивать степень и характер ее изменения под влиянием различных факторов.

В ходе настоящего исследования были изучены оптические спектры поглощения ионов Cu^{++} и Co^{++} в водных и спиртовых растворах и влияние на них рентгеновской радиации. Концентрация растворов азотнокислых и хлорных солей меди и кобальта менялась от нескольких сотых нормальной до 1—2 нормальной. Спектры были измерены в интервале длин волн от 220 до 2000 мкм на регистрирующем спектрофотометре фирмы Хитачи и отечественных приборах СФ-4 и СФ-2М. Расшифровка и анализ спектров проводились с помощью предложенного ранее метода [7].

Спектры поглощения обеих солей кобальта в водных растворах и азотнокислой соли в спиртовых растворах в интервале частот 25 000—5 000 см^{-1} изображены на рис. 1 и 2. В обоих случаях они состоят из двух полос: одной сложной по форме и, как показывает анализ, двойной

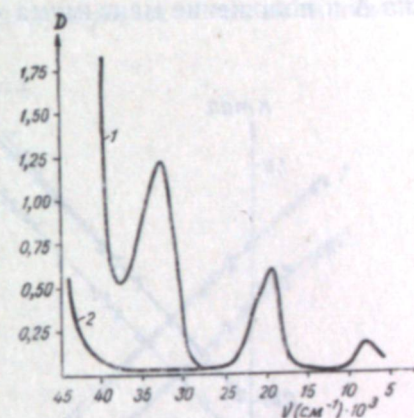


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2) в воде.

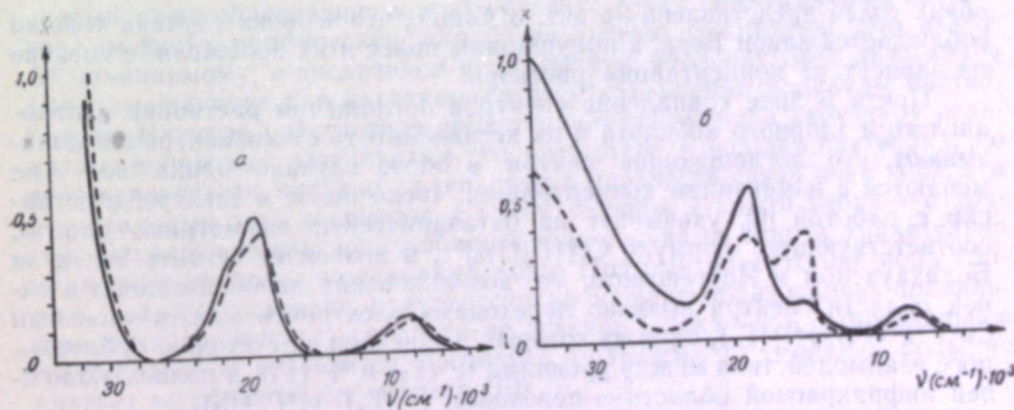


Рис. 2. Спектры поглощения растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (а) и CoCl_2 (б) в CH_3OH (—) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (---).

полосы, в синей области спектра и второй — менее интенсивной, в ближней инфракрасной области спектра. Кроме того, в спектре азотнокислой соли наблюдается еще одна, примерно на порядок более интенсивная полоса поглощения с $\nu_{\max} = 33000 \text{ см}^{-1}$, которая имеет другое происхождение [12] и не будет рассматриваться в дальнейшем. Коротковолновая полоса поглощения ($\nu_{\max} = 21600 \text{ см}^{-1}$), имеющая хорошо заметную дублетную структуру, может быть разложена на два компонента, каждый из которых имеет форму кривой Гаусса. Зависимость параметров обоих компонентов (поглощение в максимуме $K_{\max}$, полуширина Δ и положение максимума $\nu_{\max}$) от концентрации водных растворов

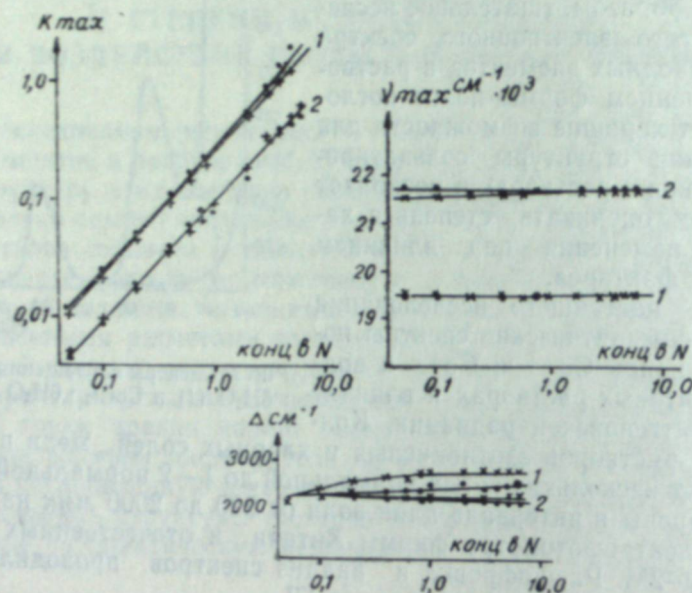


Рис. 3. Зависимость $K_{\max}$, $\nu_{\max}$ и Δ компонентов двойной полосы в спектрах водных растворов CoCl_2 (— · — · —) и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (x—x—x—x) от концентрации: 1 — длинноволновый компонент, 2 — коротковолновый компонент.

обеих солей представлена на рис. 3. Видно, что в обоих случаях хорошо соблюдается закон Бера, а полуширины полос и их положение в спектре не зависят от концентрации раствора.

Почти полное совпадение спектров поглощения растворов азотнокислого и хлорного кобальта и их независимость от концентрации показывают, что поглощающие центры в обоих случаях одинаковы и не меняются с изменением концентрации. Число полос в спектре, в согласии с работой [6], указывает на октаэдрическую симметрию гидрата, соответствующего формуле $\text{Co}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, и позволяет считать вслед за Боллхаузенем и Иоргенсенем, что возникновение двойной полосы в синей области спектра вызвано переходами электронов между уровнями $\text{Co}^{2+} {}^4\text{F} (G_4) \rightarrow {}^4\text{P} (G_4)$, один из которых расщеплен за счет спин-орбитального взаимодействия между уровнями ${}^4\text{F} (G_2)$ и ${}^4\text{P} (G_4)$, а полоса в ближней инфракрасной области — переходом ${}^4\text{F} (G_4) \rightarrow {}^4\text{G} (G_5)$.

Спектры поглощения спиртовых растворов азотнокислого кобальта аналогичны спектрам его водных растворов. Зависимость параметров трех полос поглощения от концентрации для этого случая представлена

на рис. 4. Как видно, во всем исследованном интервале концентрации для обоих компонентов полосы в видимой области спектра соблюдается закон Бера, а молярные коэффициенты поглощения в спектрах метилового и этилового спиртов совпадают. Максимумы всех полос в спектрах растворов в этиловом спирте смещены в коротковолновую сторону по сравнению со спектрами растворов в метиловом спирте ($100, 100$ и 800 см^{-1} , соответственно). Полуширины полос в первом случае меньше, чем во втором. Эти факты показывают, что поле, создаваемое молекулами растворителя в точке расположения иона Co^{2+} в этиловом спирте слабее, чем в метиловом. Различие в напряженности полей сольватов, очевидно, связано с различием в величине диэлектрической постоянной у этих растворителей (24,3 и 32,6, соответственно). Симметрия поля в сольватах, образующихся в спиртовых растворах азотнокислой соли такая же, как и в водных растворах, и является октаэдрической. Сольваты так же, как и рассмотренные ранее гидраты кобальта, состоят из шести молекул растворителя, расположенных в углах правильного октаэдра. Аналогичные по строению сольваты образуются, как показывает опыт [11], в разбавленных растворах хлорида кобальта в метиловом спирте. Некоторые изменения в их структуре и соответственно усложнения в спектре поглощения начинают наблюдаться в средних и сильно концентрированных растворах хлорида кобальта в метиловом спирте и при всех измеренных концентрациях в этиловом спирте. Число полос в спектрах поглощения [11]

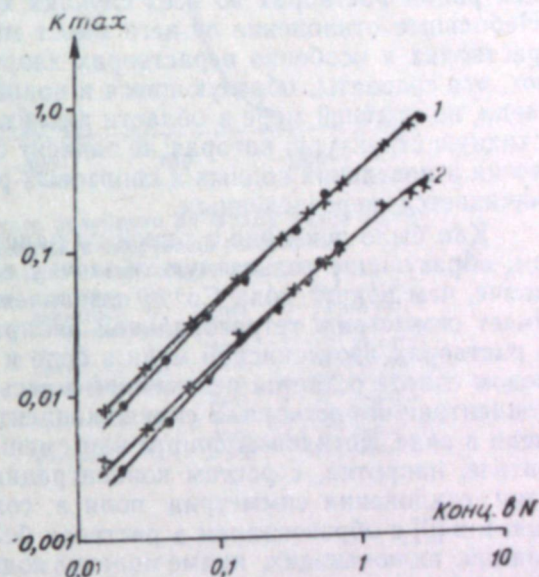


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме в спектрах растворов $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ от концентрации растворов в CH_3OH (— · — · —) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (x—x—x—x): 1 — длинноволновый компонент, 2 — коротковолновый компонент.

указывает на образование в этих условиях менее симметричных сольватов, имеющих ромбическую или более низкую симметрию. Это связано, по-видимому, с внедрением в сольватную оболочку Co^{2+} двух ионов Cl^- , замещающих две находящиеся в цис-положении молекулы растворителя. Влияние присутствия иона хлора в растворе на структуру сольвата в спиртовых растворах и его отсутствие в водных растворах, по всей вероятности, связано с различием в прочности связи иона кобальта с молекулами воды и спиртов, с одной стороны, и ионом хлора — с другой. Очевидно, связь иона кобальта с молекулами спирта значительно менее прочна, чем с молекулами воды. Поэтому присутствие иона хлора в водных растворах практически не мешает образованию правильного октаэдрического сольвата до тех пор, пока его относительное содержание не становится настолько большим, что молекул воды не хватает на образование гидрата [10].

В еще большей мере влияние прочности и характера связи центрального иона с молекулами растворителя на структуру образующихся в растворе сольватов выявляется при сопоставлении результатов настоя-

шей работы с данными по спектрам поглощения ионов меди в водных и спиртовых растворах и по влиянию на них аниона [7—9].

Двухвалентные ионы кобальта и меди обладают одинаковыми зарядами и размерами [13]. Однако различия в характере связи, образуемой ими с молекулами воды и спиртов, обуславливают некоторые отличительные особенности в строении соответствующих сольватов. Подобно спектрам растворов кобальтовых солей, спектры поглощения растворов солей меди в спирте и воде сходны между собой как по числу и форме полос поглощения, так и по характеру зависимости основных параметров полос поглощения (полуширины, положения в спектре и коэффициента поглощения) от концентрации раствора. В разбавленных и средних по концентрации растворах во всех случаях хорошо соблюдается закон Бера. Небольшое отклонение от него имеет место лишь в концентрированных растворах и особенно в растворах хлорида меди. Эти факты показывают, что сольваты, образующиеся в водных и спиртовых растворах солей меди, по крайней мере в области низких и средних концентраций, имеют сходную структуру, которая не зависит от природы аниона. Однако аналогия в поведении водных и спиртовых растворов меди и кобальта ограничивается перечисленным.

Как было показано в одной из ранее выполненных работ [8], лиганды, образующие сольватную оболочку вокруг иона Cu^{++} , расположены иначе, чем вокруг иона Co^{++} : создаваемое ими поле в центре сольвата имеет симметрию тетрагональной бипирамиды. Конфигурация сольвата в растворах азотнокислой меди в воде и спиртах и хлорной меди в этиловом спирте остается неизменной в весьма широкой области изменения концентраций раствора. В сильно концентрированных растворах хлорной меди в воде, метиловом спирте или смешанном водно-спиртовом растворителе, напротив, с ростом концентрации наблюдается увеличение степени отклонения симметрии поля в сольвате от октаэдрической. Это связано [9] с образованием в растворе более сложных по строению ассоциаций, включающих, кроме молекул воды, некоторое число ионов хлора. Вероятность их образования в растворах пропорциональна концентрации ионов хлора.

Оптические спектры поглощения водных и спиртовых растворов солей кобальта и меди после их облучения рентгеновскими лучами

Большая чувствительность описанного выше спектрофотометрического метода и возможность изучения его с помощью структуры образующихся в растворе сольватов позволили применить его для выяснения степени устойчивости сольватов по отношению к воздействию рентгеновской радиации и оценить таким образом величину радиационного эффекта, который может иметь место, например, при проведении рентгено-спектроскопического исследования растворов, и внести искажения в его результаты. Облучались водные и спиртовые растворы азотнокислых и хлорных солей кобальта и меди, концентрация которых изменялась от 0,2 N до 2 N. Источником излучения служила мощная широкофокусная разборная рентгеновская трубка, используемая в спектрографе РСК-3 [14], работавшая в режиме 20 ма анодного тока и при направлении 55 кв. Облучение проводилось в специальной пластмассовой кювете, одна из стенок которой для уменьшения поглощения рентгеновских лучей была изготовлена из тонкой полиэтиленовой пленки или имела бериллиевое окно. Для сравнения и исключения влияния на результаты измерения изменений раствора, не связанных с облучением, на время облучения такое же количество исходного раствора помещалось в аналогичные

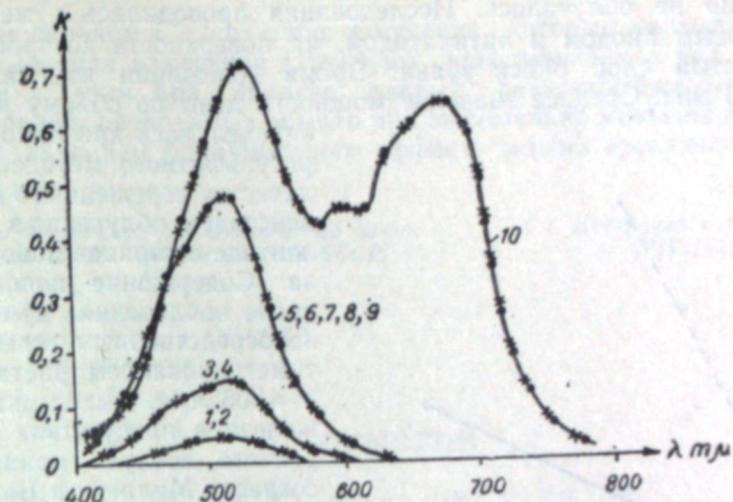


Рис. 5. Влияние рентгеновского облучения на форму полос поглощения кобальта в водных и спиртовых растворах:

(x — до облучения, — после облучения):

- | | | |
|--|-------------------------|---|
| 1) 0,2 NCoCl_2 в H_2O . | излучение Cu . | доза $1,5 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 2) то же. | излучение U . | доза $4 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 3) 0,5 NCoCl_2 в H_2O . | излучение Mo . | доза $1 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 4) 0,5 $\text{NCo(NO}_3)_2$. | то же. | доза $5 \cdot 10^{17}$ эв/см ² . |
| 5) 2,0 NCoCl_2 в H_2O . | излучение U . | доза $4 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 6) то же. | излучение Cu . | доза $2 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 7) то же. | то же. | доза $4 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 8) 2,0 $\text{NCo(NO}_3)_2$ в H_2O . | излучение Cu . | доза $2 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 9) то же. | то же. | доза $4 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 10) 0,5 CoCl_2 в CH_3OH . | излучение U . | доза $2 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |

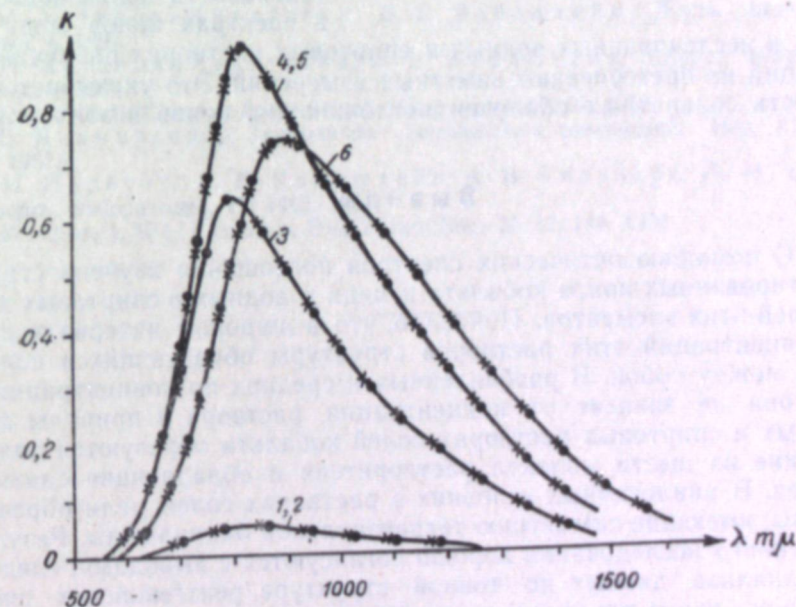


Рис. 6. Влияние рентгеновского облучения на форму полос поглощения меди в водных и спиртовых растворах:

(x — до облучения, — после облучения):

- | | | |
|--|-------------------------|---|
| 1) 0,1 NCuCl_2 в H_2O . | излучение Cu . | доза $1,6 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 2) 0,1 $\text{NCu(NO}_3)_2$ в H_2O . | излучение U . | доза $1,9 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 3) 1,0 $\text{NCu(NO}_3)_2$ в H_2O . | излучение Cu . | доза $3,2 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 4) 1,0 NCuCl_2 в H_2O . | излучение U . | доза $3,8 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 5) то же. | излучение Cu . | доза $3,2 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |
| 6) 0,2 NCuCl_2 в CH_3OH . | излучение U . | доза $1,9 \cdot 10^{18}$ эв/см ² . |

условия, но не облучалось. Исследования проводились с медным и молибденовым анодом и антикатодом, на поверхность которого наносился толстый слой окиси урана. Время экспозиции изменялось от 180 до 720 мин. Среднее значение мощности дозы по объему раствора

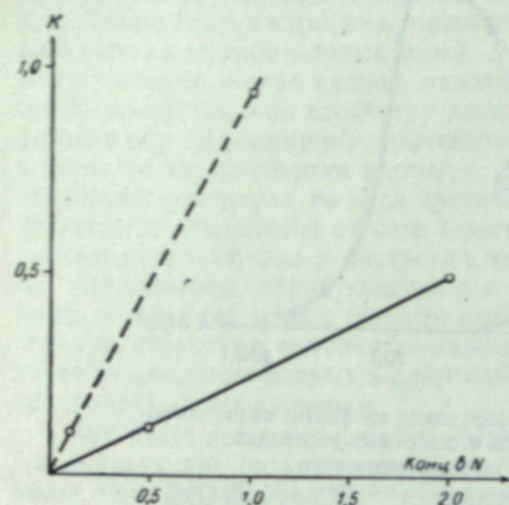


Рис. 7. Справедливость закона Бера для полос поглощения в спектрах растворов азотнокислых солей Co^{2+} (—) и Cu^{2+} (---) до и после облучения: прямые построены по экспериментальным данным для необлученных растворов, точки «о» соответствуют облученным растворам.

определялось при помощи ферросульфатного метода, по количеству перешедшего под воздействием облучения в трехвалентное состояние ионов железа. Содержание ионов Fe^{3+} после облучения измерялось непосредственным спектрофотометрированием раствора по $\lambda = 305$ мкм. Выход окисления железа в присутствии растворенного воздуха принимался, согласно Миллеру и Вилкинсону [15], равным 20,5 молек./100 эв. Дозы облучения менялись в пределах от $5,2 \cdot 10^{17}$ эв/см³ до $3,8 \cdot 10^{18}$ эв/см³. Полученные результаты иллюстрируются на рис. 5, 6, 7.

Как видно, в пределах использованных доз рентгеновского облучения и независимо от его частоты форма и интенсивность полос поглощения в спектрах ионов меди и ко-

Выводы

1. С помощью оптических спектров поглощения изучена структура сольватированных ионов кобальта и меди в водных и спиртовых растворах солей этих элементов. Показано, что в широком интервале изменения концентраций этих растворов структуры образующихся сольватов сходны между собой. В разбавленных и средних по концентрации растворах они не зависят от концентрации раствора и природы аниона. В водных и спиртовых растворах солей кобальта образуются сольваты, состоящие из шести молекул растворителя и обладающие симметрией октаэдра. В аналогичных условиях в растворах солей меди образуются сольваты, имеющие симметрию тетрагональной бипирамиды. Результаты проведенного исследования хорошо согласуются с выводами, следующими из анализа данных по тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения ионов переходных элементов в водных и спиртовых растворах.

2. С помощью спектрофотометрической методики исследовано влияние рентгеновской радиации на устойчивость образующихся в растворах сольватов. Показано, что при дозе рентгеновской радиации, изменяющейся в пределах $5 \cdot 10^{17} - 4 \cdot 10^{18}$ эв/см³ и независимо от частоты облучения, в оптических спектрах поглощения исследованных растворов

не обнаруживается каких-либо изменений, которые указывали бы на разрушение или изменение структуры существующих в них сольватов. В связи с этим при анализе данных рентгеноспектроскопических исследований, проводимых обычно при значительно меньших дозах облучения, с влиянием радиационного эффекта можно практически не считаться.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского АН СССР,
Москва

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
17/VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

- Э. Е. Вайнштейн, В. С. Кавецкий, ДАН, **91**, 775, 1953.
- Э. Е. Вайнштейн, ДАН, **91**, 1059, 1953.
- Э. Е. Вайнштейн, Р. Л. Баринский, К. И. Нарбутт. ЖЭФТ, **23**, 539, 1952.
- F. E. Ilse, H. Hartmann, Z. phys. Chem., **197**, 299, 1951.
- J. Bjerrum, C. I. Ballhausen, C. K. Jrgensen, Acta Chem. Scand., **8**, 1275, 1954.
- C. I. Ballhausen, Chr. K. Jrgensen, Acta Chem. Scand., **9**, 397, 1955.
- Э. Е. Вайнштейн, И. И. Антипова-Каратаева. Журн. неорг. хим., **4**, 783, 1959.
- И. И. Антипова-Каратаева, Э. Е. Вайнштейн. Журн. неорг. хим., **4**, 793, 1959.
- И. И. Антипова-Каратаева, Э. Е. Вайнштейн. Журн. неорг. хим., **5**, 107, 1960.
- И. И. Антипова-Каратаева, Э. Е. Вайнштейн. Журн. неорг. хим., **6**, вып. 4, 1961.
- И. И. Антипова-Каратаева, Э. Е. Вайнштейн. Журн. неорг. хим., **6**, вып. 5, 1961.
- A. Kiss. Acta Chimica Acad. Scient. Hungaricae, **10**, 39, 1956.
- К. Б. Яцимирский, Термохимия комплексных соединений. Изд. АН СССР, М., 1951.
- К. И. Нарбутт, Э. Е. Вайнштейн, А. В. Гильварг, Л. М. Беляев. Заводск. лаборатория, **17**, 1485, 1951.
- N. Miller, I. Wilkinson, Disc. Farad. Soc., № 12, 144, 1952.

А. В. НИКОЛАЕВ, М. П. МИХАЙЛОВА

ЧЕТВЕРНАЯ СИСТЕМА $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O—(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

Экстракция хлорного железа диэтиловым эфиром из солянокислых растворов являлась предметом многочисленных исследований [1—17]. Тем не менее имеющихся данных недостаточно для полного описания четверной экстракционной системы $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O—(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

А. В. Николаевым [18] предложен простой способ изображения четверных экстракционных диаграмм, позволяющий описать всю систему и судить об особенностях распределения вещества между водной и органической фазами. В настоящей работе нами предпринята попытка построить такую экстракционную диаграмму для четверной системы $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O—(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при температуре 20°C .

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Хлорное железо перекристаллизовывалось из воды. Полученный препарат содержал 5—6 молекул воды. Для приготовления растворов с высокой концентрацией FeCl_3 и HCl были необходимы препараты с меньшим содержанием воды, которые получались высушиванием гексагидрата хлорного железа над фосфорным ангидридом в вакуумном шкафу при температуре $\sim 40^\circ\text{C}$ [19]. В работе

использовалась соляная кислота марки ч.д.а. Диэтиловый эфир очищался и высушивался по методике, описанной в [20]. После встряхивания с насыщенным раствором KMnO_4 и промывания водой эфир перегонялся. Перегонный эфир перед употреблением выдерживался в течение двух недель в склянке с плавленным CaCl_2 .

Методика определения растворимости. Растворимость $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ определялась в сосудах с мешалкой, снабженных герметическим

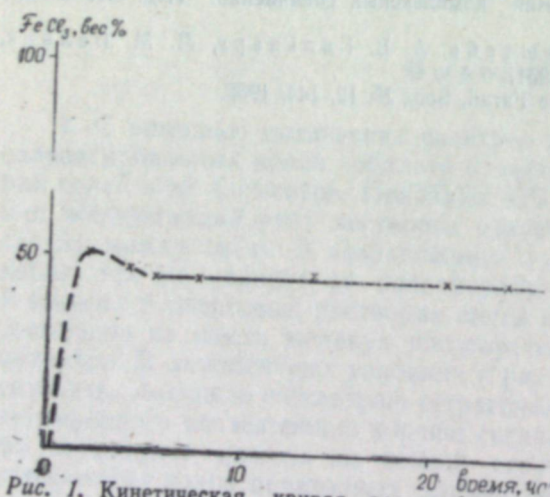


Рис. 1. Кинетическая кривая растворимости в тройной системе: $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$ ($t = 20^\circ\text{C}$). Концентрация HCl в равновесном растворе 1,90 М.

затвором с вазелиновым маслом и погруженных в термостат. Для достижения равновесия достаточно 18—20 часов. Фактически время перемешивания при определении растворимости составляло 24—30 часов.

Интересно отметить, что на кривых приближения к равновесию после 6—8-часового перемешивания всегда наблюдается максимум растворимости хлорного железа. Типичная кинетическая кривая приведена на рис. 1.

Концентрация FeCl_3 в насыщенном растворе определялась весовым методом. Концентрация HCl устанавливалась титрованием щелочью после добавления к пробе раствора избытка сухого фтористого натрия для связывания железа во фторидный комплекс. Предельная достигнутая нами концентрация HCl в равновесном растворе достигала 5 мол/л. Более высокие концентрации HCl могут быть получены лишь при повышенном давлении хлористого водорода. По Розебому и Шрейнемакерсу [21], при имеющихся у нас концентрациях HCl равновесной твердой фазой является гексагидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Определение состава твердой фазы по способу Шрейнемакера привело нас к тому же заключению.

Таблица 1

$d_{20}^{20},$ г/мл	Вес., %		Мол/л	
	FeCl_3	HCl	FeCl_3	HCl
1,4875	47,50	—	4,36	—
1,5318	55,17	11,91	5,21	5,00
1,5310	52,56	11,62	4,96	4,87
1,5306	51,71	11,14	4,89	4,78
1,5200	47,86	5,14	4,42	2,14
1,5230	47,29	6,17	4,38	2,58
1,4998	45,37	4,61	4,20	1,90
1,5000	45,15	6,15	4,16	2,55
1,5000	44,60	5,41	4,12	2,22
1,4980	44,50	6,40	4,11	2,63
1,4931	44,42	6,63	4,10	2,78
1,5205	43,30	7,31	4,06	3,05

Методика определения коэффициента распределения. Равные объемы эфира и водного раствора, содержащего FeCl_3 и HCl , встряхивались при $20^\circ \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течение 12—15 минут в делительной воронке, снабженной рубашкой, сообщающейся с термостатом. Для достижения равновесия в системе достаточно 3—5 минут*. После отстаивания отбирались пробы обеих фаз. Равновесная концентрация хлорного железа в обеих фазах определялась весовым методом после отгонки эфира на водяной бане. Равновесная концентрация HCl в водной фазе определялась титрованием щелочью, как описано выше. Коэффициент распределения FeCl_3 вычислялся как отношение его концентрации в эфирной фазе к концентрации в водной фазе. Концентрации выражались в мол/л. При работе с растворами, не содержащими кислоты, водные растворы FeCl_3 приготавливались непосредственно перед встряхиванием с эфиром. Во избежание гидролиза FeCl_3 эти опыты проводились по возможности быстро. При работе с растворами, находящимися вблизи линии насыщения, для предупреждения чрезмерного уменьшения концентрации FeCl_3 исходный объем эфира составлял $1/10$ от объема исходной водной фазы.

Система $\text{FeCl}_3\text{—HCl—H}_2\text{O}$. Результаты определения растворимости $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворах соляной кислоты приведены в табл. 1 и

* Эфир предварительно насыщался не содержащим хлорного железа раствором соляной кислоты, концентрация кислоты в котором была равна концентрации кислоты в подвергаемом экстракции растворе.

Таблица 2

№ определения	Исходный раствор			Равновесный водный раствор			Равновесный эфирный раствор			K_p	
	концентрации		d_{20}^{40} г/мл	концентрации		d_{20}^{40} г/мл	концентрации		d_{20}^{40} г/мл	FeCl_3	HCl
	FeCl_3 м/л	HCl м/л		FeCl_3 м/л	HCl м/л		FeCl_3 м/л	HCl м/л			
1	На линии насыщения			4,30	0,64	—	2,38	2,19	—	0,56	3,43
2	•	•	—	4,21	0,59	1,5254	2,17	0	1,0444	0,56	0
3	•	•	—	4,14	0,78	—	2,42	2,36	—	0,56	3,03
4	4,06	1,24	1,5112	3,97	0,73	1,4644	2,18	1,99	1,0773	0,55	2,72
5	Раствор с осадком			3,69	0,17	1,4392	1,98	0,41	1,0444	0,54	2,39
6	3,98	2,00	1,4988	3,61	1,43	1,4508	2,35	2,18	1,1033	0,65	1,53
7	4,09	3,61	1,4900	4,45	3,11	1,4550	1,20	2,71	1,1087	0,35	0,87
8	3,93	0,98	1,5107	3,17	0,23	1,3755	1,41	0,41	0,9758	0,45	3,46
9	Раствор с осадком			3,03	0,31	1,3760	1,37	1,18	0,9761	0,45	3,78
10	•	•	—	2,88	0,32	1,4837	2,17	0,82	1,0678	0,75	2,60
11	3,01	0,83	—	2,78	1,24	—	1,80	1,79	—	0,65	1,44
12	2,95	2,91	1,4151	2,72	2,70	1,3688	2,20	2,09	1,0843	0,81	0,77
13	3,15	—	1,3965	2,59	—	1,3236	0,99	—	0,8946	0,39	—
14	3,84	1,95	1,4854	2,59	0,46	1,3271	1,35	1,21	0,9715	0,53	2,64
15	2,64	0,82	—	2,58	0,67	—	1,47	0,13	—	0,57	0,20
16	Раствор с осадком			2,51	1,90	1,3401	1,89	1,82	1,0407	0,75	0,95
17	•	•	—	2,48	1,13	1,3570	1,74	1,62	1,0208	0,70	1,43
18	•	•	—	2,46	1,86	1,3214	1,52	1,43	0,4913	0,62	3,07
19	2,89	—	1,3559	2,38	—	1,2964	0,67	—	0,8452	0,28	—
20	3,35	2,11	1,4301	2,35	0,77	1,2914	1,29	1,28	0,9607	0,55	1,67
21	2,58	—	1,3172	2,33	—	1,2794	0,42	—	0,7883	0,18	—
22	2,64	3,32	1,3690	2,28	2,92	1,3180	2,03	1,93	1,0555	0,89	0,66
23	2,92	0,58	1,3671	2,28	0,12	1,2961	0,81	0,44	0,8779	0,36	3,61
24	2,84	1,06	0,3669	2,26	0,22	1,2793	0,88	0,78	0,8940	0,39	3,56
25	3,54	2,87	1,4780	2,22	1,09	1,3000	1,53	2,25	0,99 9	0,69	2,05
26	2,26	0,52	1,2903	2,21	1,18	1,2373	0,48	0,43	0,8224	0,22	2,41
27	2,64	0,56	1,3327	2,18	0,14	1,2699	0,60	0,44	—	0,28	3,19
28	3,05	—	1,3772	1,99	—	1,3112	0,98	—	0,8556	0,35	—
29	3,65	4,38	1,4793	1,91	1,28	2,0005	1,74	1,70	1,0277	0,91	0,60
30	2,29	1,09	1,3256	1,91	0,50	1,2408	0,75	0,72	0,8769	0,39	1,43
31	2,07	—	1,25 9	1,85	—	1,2481	0,02	—	0,7229	0,01	—
32	2,79	2,07	1,3624	1,80	0,98	1,2275	1,10	1,10	0,9311	0,61	1,12
33	1,79	—	1,2249	1,75	—	1,2154	0,02	—	0,7207	0,01	—
34	1,98	0,53	1,2513	1,68	0,21	1,2159	0,36	0,36	0,7963	0,22	1,67
35	2,89	3,18	1,3868	1,67	2,10	1,2218	1,34	1,28	0,9690	0,80	0,61
36	3,92	1,76	1,4837	1,66	4,43	1,4298	2,39	1,94	1,1039	1,44	1,44
37	0,22	1,08	1,2816	1,61	0,48	1,2071	0,60	0,62	0,8513	0,37	0,30
38	1,62	—	1,2191	1,55	—	1,2075	1,01	—	0,7197	0,01	—
39	0,14	3,01	1,3784	1,57	1,97	1,2802	1,32	1,28	1,9610	0,85	0,65
40	1,83	1,00	1,2489	1,44	0,53	1,1836	0,51	0,55	0,8365	0,35	1,03
41	1,57	0,26	1,2114	1,43	0,16	1,1887	0,22	0,12	0,7775	0,16	0,73
42	1,59	—	1,1963	1,41	—	1,1899	0,01	—	0,7414	0,01	—
43	2,14	2,03	1,2854	1,33	1,38	1,1796	0,92	0,95	0,8983	0,70	0,69
44	2,85	3,81	1,4037	1,31	2,68	1,2069	1,38	1,23	0,9818	1,06	0,46
45	2,48	3,42	1,3559	1,28	2,46	1,1944	1,25	1,28	0,9617	0,98	0,52
46	2,11	2,48	1,3016	1,25	1,64	1,1788	0,94	0,88	0,9085	0,75	0,54
47	1,51	1,00	1,2096	1,24	0,71	1,1588	0,34	0,34	0,7902	0,27	0,48
48	3,33	0,28	1,1750	1,23	0,26	1,1638	0,05	0,02	0,7351	0,04	0,09
49	2,19	2,95	1,3187	1,16	2,20	1,1746	1,12	1,08	0,9374	0,96	0,49
50	1,71	2,10	1,2515	1,08	1,57	1,1533	0,47	0,51	0,8101	0,69	0,31
51	1,38	1,56	1,1966	1,06	1,18	1,1339	0,43	0,40	0,8115	0,41	0,81
52	1,96	2,93	1,2841	1,03	2,26	1,1588	1,04	1,03	0,9207	1,01	0,46
53	2,10	3,05	1,3009	1,03	2,14	1,1597	1,05	1,04	0,9284	1,02	0,49
54	1,05	—	1,2663	1,02	—	1,2493	0,08	—	0,7386	0,08	—

Продолжение табл. 2

№ определения	Исходный раствор			Равновесный водный раствор			Равновесный эфирный раствор			K_p	K_p
	концентрации		d_{20}^{40} г/мл	концентрации		d_{20}^{40} г/мл	концентрации		d_{20}^{40} г/мл	FeCl ₃	HCl ₃
	FeCl ₃ , м/л	HCl, м/л		FeCl ₃ , м/л	HCl, м/л		FeCl ₃ , м/л	HCl, м/л			
55	1,43	1,91	1,2096	0,91	1,55	1,1298	0,63	0,65	0,8548	0,70	0,42
56	0,90	1,05	1,1294	0,85	1,07	1,1137	0,02	0,08	0,7282	0,02	0,71
57	0,90	2,64	—	0,84	2,57	—	1,17	0	—	1,40	0
58	1,15	1,50	1,1635	0,83	1,33	1,1160	0,24	1,12	0,7762	0,84	0,29
59	1,64	3,07	1,2430	0,78	2,29	1,1189	0,89	0,83	—	1,16	0,36
60	1,20	1,04	1,1658	0,74	0,89	1,1355	0,14	0,17	0,7533	0,19	0,19
61	0,79	1,56	1,1200	0,70	1,43	1,0994	0,08	0,81	0,7294	0,12	0,57
62	1,17	2,05	1,1673	0,68	1,66	1,1048	0,47	0,51	0,8101	0,69	0,31
63	0,71	0,80	1,1022	0,66	0,78	1,0864	0,02	0,06	0,7204	0,02	0,08
64	1,92	3,65	1,2903	0,66	2,92	1,1217	1,01	0,97	0,9246	1,53	0,33
65	1,06	2,13	1,1620	0,65	1,70	1,1018	0,44	0,45	0,8067	0,68	0,27
66	0,67	0,27	1,0935	0,62	0,27	1,0802	0	0,01	0,7261	0	0,02
67	1,05	—	1,1315	0,62	—	1,1278	0	—	0,7162	0	—
68	0,88	2,09	1,1411	0,60	1,79	1,0953	0,27	0,27	0,7765	0,45	0,15
69	1,34	3,01	1,2087	0,58	2,56	1,0998	0,75	0,71	—	1,30	0,28
70	0,60	1,22	1,0918	0,55	1,18	1,0788	0	0	0,7161	0	0
71	1,94	4,20	1,3033	0,54	3,36	1,1195	1,17	1,07	0,9442	2,15	0,32
72	0,82	2,05	1,1292	0,53	0,77	1,0879	0,26	0,29	0,7690	0,50	0,16
73	0,53	—	1,0620	0,51	—	1,0606	0	—	0,7127	0	—
74	0,50	1,99	1,0929	0,43	1,97	1,0749	0,06	0,06	0,7252	0,15	0,03
75	1,53	3,75	1,2506	0,43	3,39	1,0995	0,91	0,83	0,9059	2,15	0,24
76	0,98	3,09	1,1712	0,42	2,64	1,0786	0,62	0,64	0,8498	1,47	0,24
77	0,48	2,09	1,0911	0,39	1,97	1,0747	0,03	0,04	0,7212	0,08	0,02
78	1,47	4,20	1,2491	0,35	3,63	1,0895	0,93	0,92	0,9139	2,62	0,25
79	0,34	0,29	1,0534	0,31	0,28	1,0436	0	0	0,7188	0	0,01
80	0,31	1,48	—	0,30	1,40	—	0	0,08	—	0,06	0,06
81	0,31	0,12	1,0614	0,28	0,97	1,0438	0	0	0,7218	0	0
82	0,65	2,95	1,1279	0,27	2,66	1,0650	0,41	0,39	0,8074	1,52	0,15
83	0,95	3,65	1,1784	0,26	2,97	1,0727	0,65	0,68	0,8574	2,54	0,23
84	1,17	4,20	1,2094	0,22	3,73	1,0721	0,91	0,81	0,8926	4,08	0,22
85	0,27	2,09	1,0658	0,20	1,97	1,0508	0,01	0,01	0,7131	0,03	0,01
86	0,25	2,38	—	0,20	2,33	—	0	0	—	0,22	0
87	0,34	2,95	—	0,18	2,72	1,0521	0,15	0,15	0,7446	0,81	0,05
88	1,09	4,10	1,2076	0,17	3,76	1,0683	0,79	0,77	0,8827	4,77	0,20
89	0,20	3,09	1,0741	0,14	2,83	1,0473	0,07	0,06	0,7303	0,41	0,02
90	0,48	3,81	1,1220	0,14	3,55	1,0519	0,42	0,39	0,8032	3,08	0,11
91	0,17	1,23	1,0417	0,12	1,16	1,0209	0	0	0,7189	0	0
92	0,14	2,03	1,0455	0,12	1,81	1,0300	1,00	0,01	0,7088	0,02	0,04
93	0,34	3,46	1,0962	0,12	3,09	1,0544	0,23	0,23	0,7656	2,01	0,08
94	0,12	1,48	1,0397	0,10	1,42	1,0289	0	0,03	0,7129	0	0,02
95	0,29	3,66	1,0918	0,07	3,48	1,0598	0,24	0,25	0,7684	3,31	0,07
96	0,07	1,01	1,0218	0,06	0,93	1,0094	0	0	0,7064	0	0
97	0,25	3,63	1,0917	0,06	3,66	1,0471	0,16	0,16	0,7466	2,95	0,04
98	0,16	3,67	1,0793	0,05	3,40	1,0490	1,10	0,86	0,7390	1,89	0,25
99	0,37	4,20	1,2666	0,05	3,85	1,0517	0,37	0,37	0,8011	7,46	0,10
100	0,04	3,40	1,0619	0,04	3,17	1,0423	0,01	0,02	0,7084	0,17	0,01
101	0,06	4,08	1,0726	0,02	3,71	1,0425	0,04	0,02	0,7188	2,32	0,01

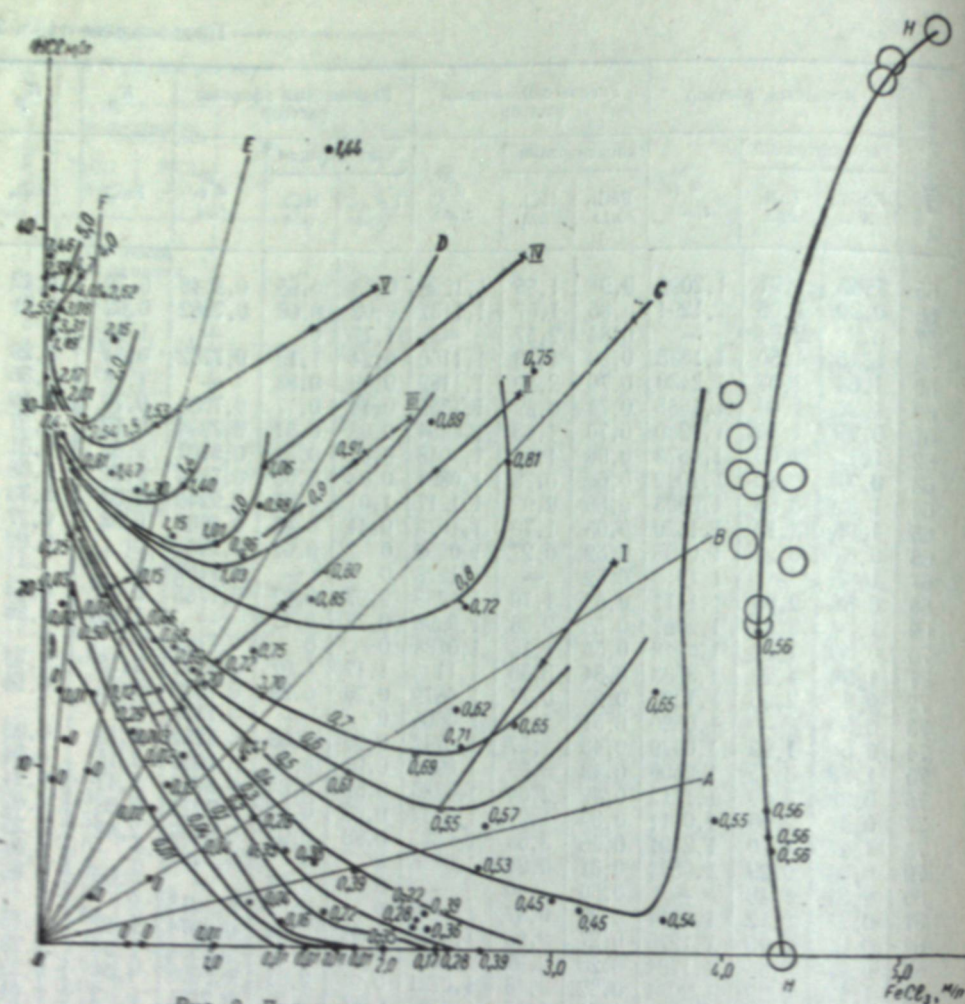


Рис. 2. Диаграмма четверной экстракционной системы: $\text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Обсуждение результатов

Зависимость экстракции хлорного железа от его собственной концентрации в растворах соляной кислоты изображена на рис. 3. Для сравнения здесь же приведены данные Колосовского [3] (цитировано по Сейделю [25]). Как и в других исследованных случаях [22], при экстракции наблюдается пороговая концентрация, близкая к 1,8 мол/л хлорного железа.

Рассматриваемая экстракционная диаграмма в общих чертах напоминает диаграмму для четверной системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ [18]. Форму поверхности коэффициента распределения в области расслоения удобно характеризовать разрезами по изоконцентрациям соляной кислоты (рис. 4) и рядом диагональных сечений (рис. 5).

С увеличением концентрации соляной кислоты порог экстракции сдвигается в сторону меньших концентраций хлорного железа. По результатам Майерса и др. [11], при экстракции хлорного железа из растворов HCl 5,6 мол/л пороговая концентрация FeCl_3 близка к 0,026 мол/л. На некоторых сечениях имеются максимумы коэффициента распределе-

ния. Форма диагональных сечений, соответствующих одновременному изменению концентраций FeCl_3 и HCl , в общем напоминает сечения по изоконцентрациям по кислоте. На линии насыщения $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и вблизи нее коэффициент распределения FeCl_3 более или менее постоянен и близок к 0,6 — область нормального извлечения. Участок, примыкающий к началу координат, является областью малого извлечения. Область максимального извлечения, как и для систем с уранилнитратом [18, 22, 23, 24], соответствует растворам с относительно низкой концентрацией FeCl_3 (менее 0,8 мол/л) и высокой концентрацией HCl (более 2,5 мол/л).

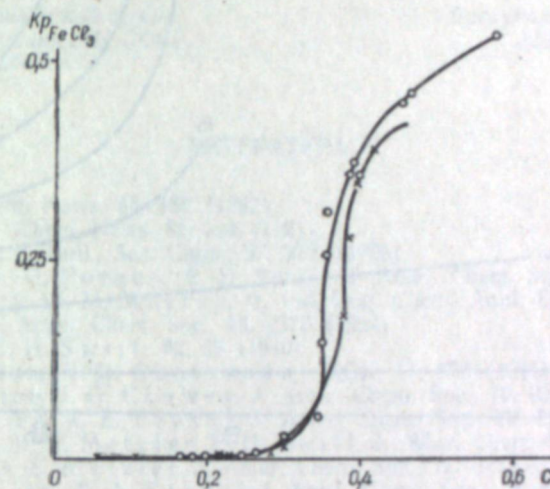


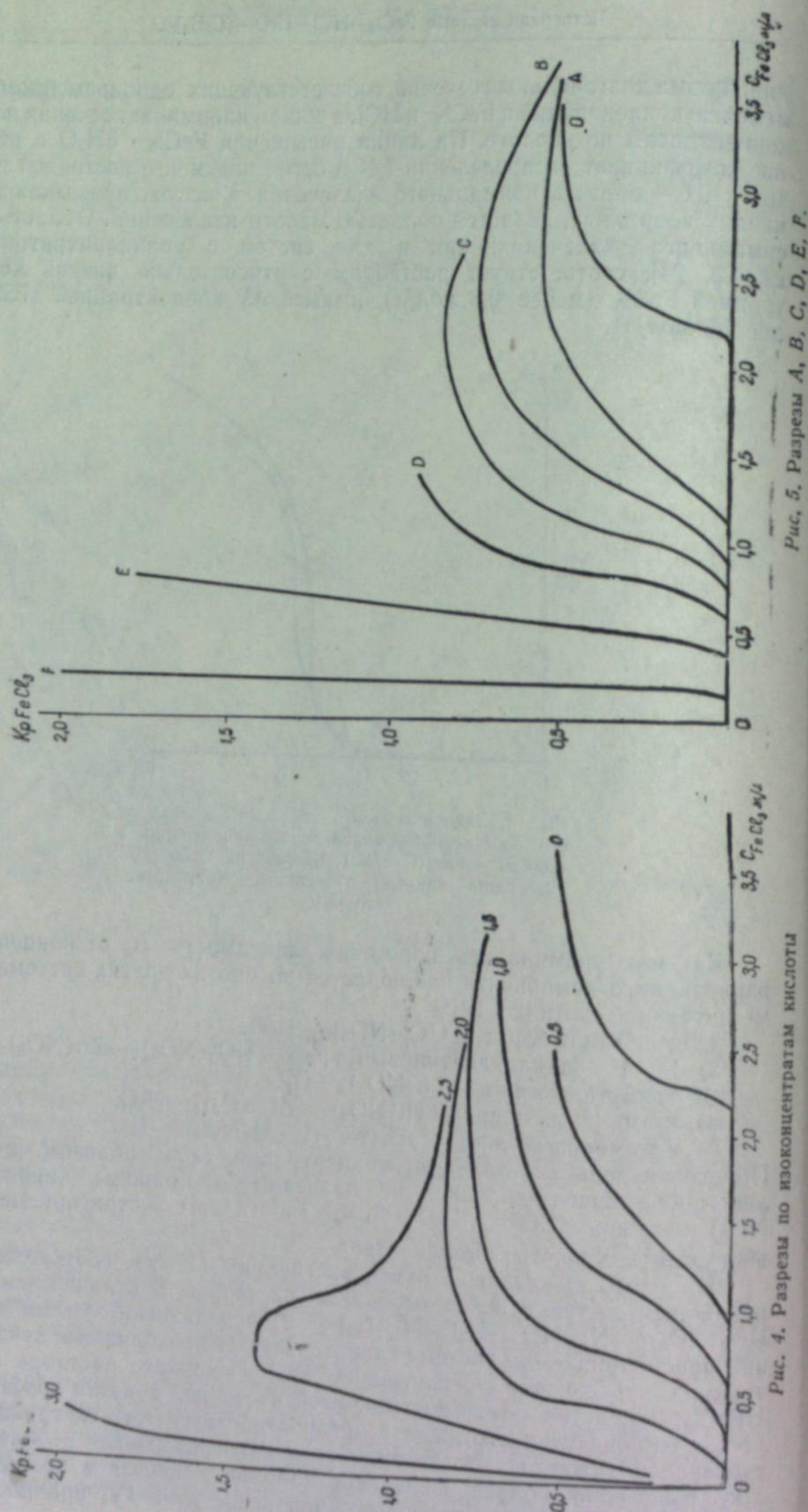
Рис. 3. Зависимость K_p хлорного железа от его собственной равновесной концентрации в водном слое (C г/мл), не содержащем HCl (x — наши данные, o — данные Колосовского [3]).

Как уже упоминалось, пороговая зависимость K_p от концентрации извлекаемого компонента наблюдается во многих других системах, кроме изученной нами [23, 24]:

- 1) трибутилфосфат — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$,
- 2) I — I' — дихлордиэтиловый эфир — $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$,
- 3) трибутилфосфат — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{H}_2\text{O}$,
- 4) н-амиловый спирт — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$,
- 5) изоамиловый эфир — $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - \text{Al}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Пороговая зависимость K_p от концентрации, таким образом, представляет собой общее явление, не зависящее от природы аниона (Cl^- , NO_3^-) и катиона (UO_2^{2+} , Th^{4+} , Fe^{3+} , La^{3+} и др.) экстрагируемой соли, экстрагента, кислоты, высаливателя.

На рис. 2 показаны 5 лучей экстракции (I—V), соответствующих различным составам исходных водных растворов. В отличие от системы $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ с восходящими лучами экстракции рассматриваемая система характеризуется нисходящими лучами экстракции, что связано с извлечением HCl из водного раствора в виде HFeCl_4 . Вследствие этого почти во всей изученной области коэффициент распределения хлорного железа при последовательных экстракциях постепенно понижается, что затрудняет и даже исключает в области малого извлечения полное извлечение хлорного железа в органическую фазу. Лишь в области, расположенной выше луча IV, при последова-



тельных экстракциях увеличивается коэффициент распределения и обеспечивается полнота извлечения. Именно здесь и следует располагать экстрагирующиеся исходные водные растворы.

Если выражать концентрации FeCl_3 и HCl в водной фазе в весовых процентах, то лучи экстракции пересекаются в одной точке, отвечающей составу экстрагируемого в эфирную фазу комплекса. Прделанное нами подобное построение позволяет считать, что хлорное железо переходит в эфир в виде $\text{FeCl}_3 \cdot \text{HCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; это достаточно близко к данным других авторов [12]. Более подробно этот способ определения состава экстрагируемого соединения будет рассмотрен в отдельном сообщении.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
30/IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Rothe. Chem. News, 66, 182 (1892).
2. F. N. Speller. Chem. News, 83, 124 (1901).
3. Kolossoowsky. Bull., Soc. Chim., 37, 372, (1925).
4. R. M. Dodson, G. Forney, E. H. Swift. J. Amer. Chem. Soc. 58, 2573 (1936).
5. S. E. G. Achley, W. M. Murray, Jr. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10, 367, (1938).
6. E. H. Swift. J. Amer. Chem. Soc., 46, 2375 (1924).
7. J. Axelrod, E. H. Swift. 62, 33 (1940).
8. Б. В. Некрасов, В. В. Овсянкина, ЖОХ, 11, 673 (1941).
9. N. H. Nachtrieb, J. G. Conway, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3547 (1948).
10. N. H. Nachtrieb, R. E. Fryxel, J. Amer. Chem. Soc., 70, 355 (1948).
11. R. J. Myers, D. E. Metzler, E. H. Swift, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3767, 1950.
12. R. J. Myers, D. E. Metzler, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3772, 3776, (1950).
13. N. H. Nachtrieb, R. A. Eryxel, J. Amer. Chem. Soc., 74, 897 (1952).
14. A. C. Langmur, J. Amer. Chem. Soc., 22, 102 (1900).
15. D. E. Chalkley, R. J. P. Williams, I. Chem. Soc., 1920 (1955).
16. D. E. Campbell, T. M. Clark, W. H. Bauer, J. Phys. Chem. 62, 506 (1958).
17. К. В. Троицкий, ЖНХ, 3, 6, 1457 (1958).
18. А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, ЖНХ, 3, 4, 1037 (1958).
19. H. W. B. Roozeboom. Z. Phys. Chem., 10, 477 (1892).
20. А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддл, Э. Тупс, Органические растворители, ИЛ, 341 (1953).
21. H. W. B. Roozeboom, F. A. H. Schreinemakers. Z. Phys. Chem., 15, 588 (1894).
22. А. В. Николаев. ДАН СССР, 129 582, 1959.
23. А. В. Николаев. Известия СО АН СССР, 4, 51 (1960).
24. А. В. Николаев. ЖНХ, 8, 1832 (1960).
25. Seidell, Solubilities of inorganic and metalorganic compounds, Vol. I, D. Van. Nostrand Co New York, 1026 (1958).

М. Ф. ЛЯПУНОВ

ПРОБЛЕМА КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВОДНЫХ И СОЛЯНЫХ РЕСУРСОВ КУЛУНДИНСКОЙ СТЕПИ

В силу своих естественно-географических условий Кулундинская степь имеет двойное народнохозяйственное значение. С одной стороны, это важнейший сельскохозяйственный край нашей страны — житница Сибири, с другой — Кулунда с ее многочисленными соляными озерами является крупнейшей соленосной провинцией Советского Союза. Комплексное использование водных ресурсов Кулундинской степи обеспечит наиболее целесообразное сочетание интересов сельского хозяйства и галургической (соляной) промышленности.

В Кулунде сосредоточено 90—95% запасов озерных солей всей Сибири. Эти запасы сосредоточены преимущественно в немногочисленных крупных озерных месторождениях, что позволяет создать здесь крупный комплекс предприятий химической промышленности.

Сельскохозяйственные районы Кулунды страдают от периодически повторяющихся засух. Орошение этих земель позволит увеличить урожайность на них в 3—4 раза.

На протяжении последних 30 лет отдельными авторами и проектными организациями предлагалось много различных проектов орошения Кулунды: водами рек Оби и Иртыша, местным стоком и подземными водами.

Не говоря о достоинствах и недостатках этих проектов, отметим, что ни один из них не рассматривал, в связи с орошением, возможностей комплексного использования водных и соляных ресурсов Кулунды, не касался интересов соляной промышленности. Между тем в условиях Кулунды вопросы орошения и рационального использования соляных богатств органически связаны между собой.

Орошение земель Кулунды, необходимое для развития сельского хозяйства, может повлечь за собой крайне нежелательное обводнение ее соляных озер. Последнее резко ухудшает условия эксплуатации озер, а иногда приводит даже к гибели ценных соляных месторождений.

Так, обводнение оз. Б. Ажбулат в период 1947—1951 гг. привело к растворению его донных отложений тенардита — природного безводного сульфата натрия (Na_2SO_4), важного и дешевого сырья для многих отраслей промышленности, запасы которого оценивались более чем в 10 млн. т.

Периодически повторяющееся обводнение оз. Бурлинского — старейшего соляного промысла Кулунды — приводит к резкому сокращению соледобычи на этом озере, что вызывает необходимость увеличения привоза соли из европейской части Союза для снабжения ею Сибири и Дальнего Востока, а это связано с большими транспортными расхода-

ми. Так, в 1953 г. доставка соли из европейской части Союза в Сибирь и на Дальний Восток стоила более 120 млн. руб.*.

В настоящее время соляные озера Кулунды, за исключением небольшой группы содовых озер Танатар, эксплуатируются в их естественном состоянии, при этом, как правило, из каждого озера добывается один какой-либо продукт (поваренная соль, сода или бром). Комплексной эксплуатации соляных озер, которая включала бы в себя добычу нескольких продуктов, не ведется.

При эксплуатации соляных озер в их естественном состоянии производство в сильной степени зависит от внешних климатических и гидрологических условий. Вследствие этого объем добычи сильно меняется из года в год.

Перспективы дальнейшего развития народного хозяйства нашей страны требуют резкого увеличения производства сульфата натрия, хлористого магния, брома и продуктов их переработки. За первое семилетие производство сульфата натрия в СССР должно возрасти не менее чем в 3 раза и в 1965 г. составить более 1,5 млн. т. Особенно важно развитие производства этих продуктов на Востоке нашей страны.

Кулунда с ее соляными богатствами имеет все необходимые условия для развития добычи сульфата натрия, хлористого магния, брома, поваренной соли и для организации крупной отрасли химической промышленности по переработке этих продуктов.

Однако успех дальнейшего развития соледобывающей промышленности и организации комплексной переработки рассолов соляных озер в значительной степени будет зависеть от того, насколько мы сможем подчинить гидрохимический режим соляных озер управлению и целенаправленному развитию. Это может быть достигнуто путем регулирования водного питания озер и последовательного отделения рассолов после кристаллизации из них солей в естественных условиях в летний и зимний периоды. Такой путь эксплуатации сил природы, предусматривает создание на озерах гидротехнических сооружений: бассейнов, насосных станций и т. д.

Управление гидрохимическим режимом озера может быть достигнуто регулированием его поверхностного питания. Наиболее важные в промышленном отношении соляные озера Кулунды с наибольшими запасами солей являются конечными пунктами стока современных рек Кулунды (оз. Кучук, Кулундинское, Б. Ажбулат и др.). Регулирование поверхностного питания таких озер сводится главным образом к регулированию стока питающих их рек. При этом открываются перспективы более рационального народнохозяйственного использования вод кулундинских рек, в первую очередь для нужд сельского хозяйства. Так, возникает проблема комплексного использования водных и соляных ресурсов Кулундинской степи на основе преобразования и реконструкции ее гидрографической сети.

Кулундинская степь имеет сравнительно широкую и достаточно развитую гидрографическую сеть (рис. 1). На ее территории имеется 17 степных рек. На каждый километр протяженности реки в среднем приходится 30 км² степной территории. С востока на запад Кулунду пересекают шесть древних долин стока, к которым приурочены современные реки Кулунды: Барнаулка, Космола, Кулунда, Бурла и Карасук.

* Г. К. Кондаков. Проблемы промышленного освоения олекминской соли. Якутск, 1957.

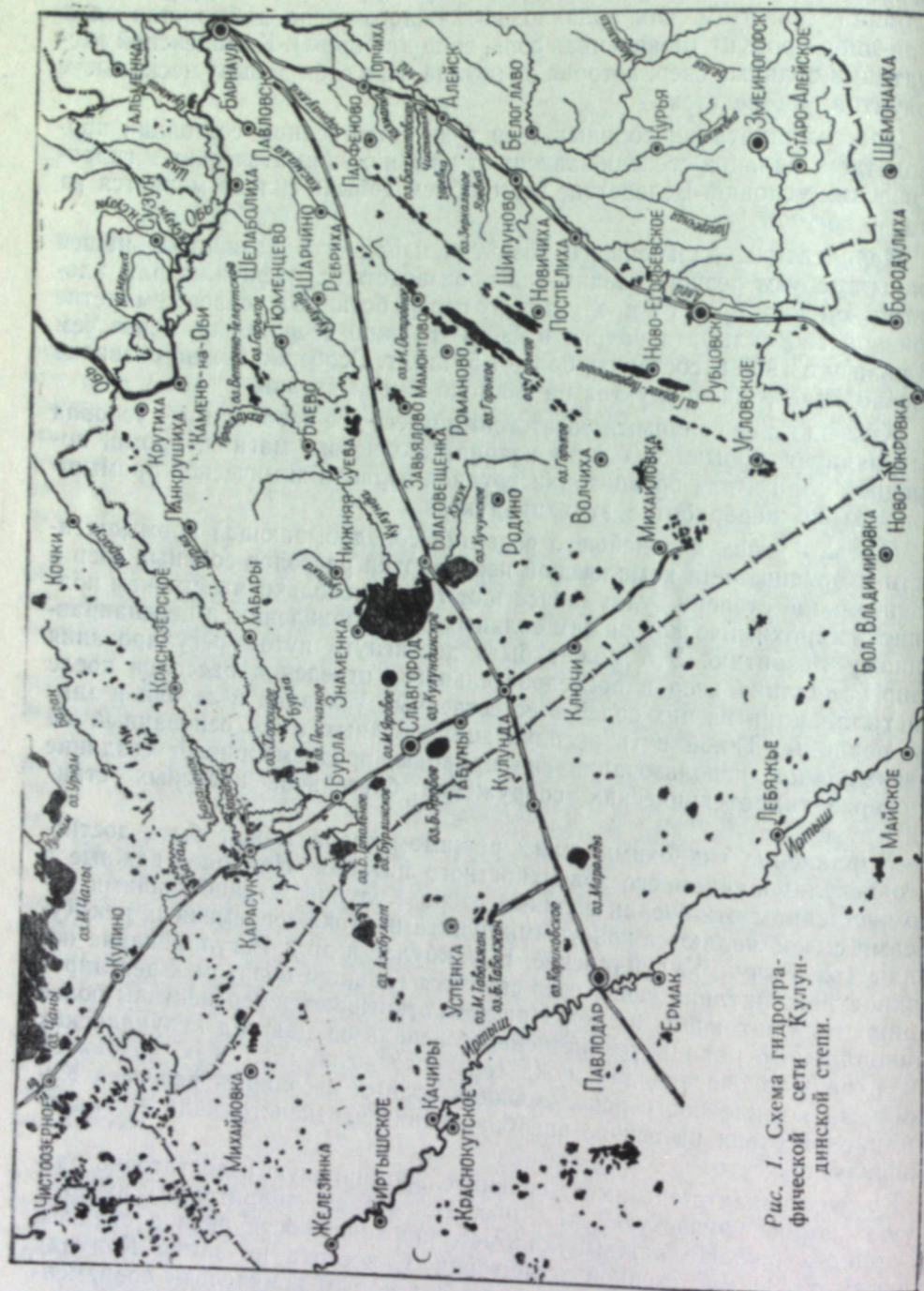


Рис. 1. Схема гидрографической сети Кулундинской степи.

Некоторые из этих рек имеют развитые притоки, и к ним примыкает широкая сеть балок, оврагов, логов.

К древним долинам стока приурочено большинство озер Кулунды, многие из которых соленые.

Гидрографическая сеть Кулунды на протяжении всей ее истории развития претерпела и продолжает претерпевать существенные изменения, которые в общем характеризуются ее сокращением и ослаблением: уменьшением объемов стока рек, сокращением размеров озер. Об этом убедительно свидетельствуют многие геологические реликты. Некоторые реки не только уменьшились по величине стока и протяженности (р. Барнаулка и Космола когда-то текли с востока на запад, затем в силу геологических изменений они как бы разорвались примерно посередине и в наше время одной частью текут на восток, впадая в р. Обь, другой — на запад, впадая в цепочку борových озер. Ослабление гидрографической сети Кулунды в значительной степени способствовало возникновению на ее территории соляных озер.

В настоящее время ежегодный сток главных рек Кулунды в среднем составляет более 600 млн. м³. Однако степень практического водно-хозяйственного использования их стока крайне незначительна.

Примерно 30% стока кулундинских рек, то есть более 200 млн. м³, реками Барнаулка и Космола ежегодно сбрасывается в Обь, в водном балансе которой эти воды составляют ничтожную долю. Примерно такое же количество воды сбрасывается реками Кулундой, Суеткой и Кучук в соляные озера Кулундинское и Кучук, где затем испаряется с зеркала этих озер.

Если учесть, что сток кулундинских рек формируется главным образом в весенний паводок (80—90%), а продолжительность паводка составляет всего 10—20 дней, то становится совершенно очевидным, что большую часть года кулундинские реки бывают маловодными и нередко пересыхают. Пересыхание рек летом характерно для Кулунды, в такие периоды многие ее районы фактически остаются без воды. Это наносит огромный ущерб народному хозяйству. Другим тяжелым бедствием в Кулунде является засоление пресных водоемов. Примером могут служить оз. Б. Горькое Космолинской системы и оз. Б. Топольное Бурлинской системы. До 30-х годов оз. Б. Горькое было пресным и рыбопромышленным. Затем оно засолилось, и с тех пор огромный водоем площадью более 200 км² представляет собой мертвое озеро.

Часто повторяющиеся засоления озера Б. Топольное вследствие периодического усыхания его сопровождается заморами рыбы, и к настоящему времени это озеро утратило рыбопромышленное значение.

Засоление пресных водоемов в относительно короткие сроки свидетельствует о том, что соляные озера Кулунды являются результатом деятельности незатухающих геохимических процессов. Процессы образования, миграции и аккумуляции солей в Кулунде протекают интенсивно и в широких масштабах. Ежегодно кулундинские реки несут несколько сот тысяч тонн солей. Кулунда — это естественная геохимическая «фабрика» по производству минеральных солей. Технологические процессы на этой фабрике, протекающие стихийно, могут и должны быть подчинены человеку. Эта задача может быть решена при орошении Кулунды на основе преобразования и реконструкции ее гидрографической сети.

К настоящему времени соляные богатства Кулунды достаточно хорошо изучены. Еще в 30-х годах Кулундинской экспедицией Академии наук под руководством А. В. Николаева были проведены широкие и разносторонние исследования соляных богатств Кулунды. Труды этой

экспедиции были изучены не только особенности отдельных соляных озер, но и предопределены в общих чертах пути промышленной эксплуатации главных из них.

Достижения науки и техники позволяют не только ускорять или замедлять процессы соленакпления в озерах, изменять их гидрохимический режим, направлять его развитие, но и создавать искусственным путем новые месторождения минеральных веществ.

В этом направлении большую работу проводит Лаборатория солей Химико-металлургического института Сибирского отделения Академии

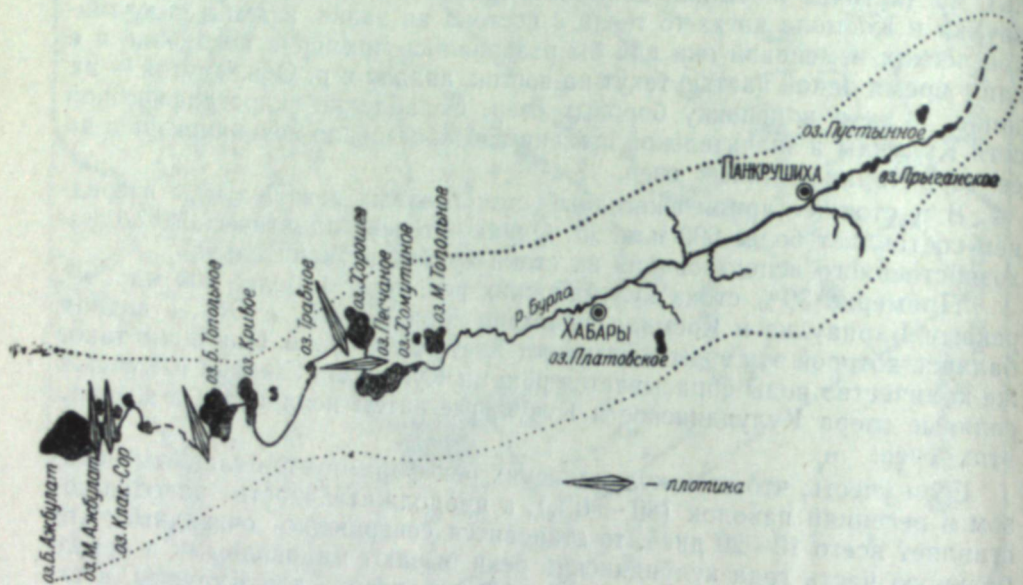


Рис. 2. Схема регулирования стока р. Бурлы.

наук СССР. В 1954 г. здесь была разработана технологическая схема превращения оз. Б. Ажбулат в месторождение тенардита с запасами 12—15 т.

Сущность схемы сводится к зарегулированию стока питающей озеро р. Бурлы путем постройки ряда плотин на озерах системы этой реки, лежащих выше оз. Б. Ажбулат.

Зарегулирование стока р. Бурлы (рис. 2) позволяет исключить из водного баланса оз. Б. Ажбулат речное питание, благодаря чему озеро до определенных пределов будет прогрессивно усыхать. Вследствие этого его гидрохимический режим получает целенаправленное развитие. Концентрирование рапы в озере сопровождается накоплением в донных отложениях мирабилита, который затем под действием сульфатно-хлоридных рассолов в летнее время года обезвоживается и переходит в тенардит.

В настоящее время эта схема осуществляется практически. В 1957 г. была построена плотина на оз. Хорошем, что дало возможность удерживать воды р. Бурлы в пресных озерах, не допуская их в оз. Б. Ажбулат. Обследование озера, проведенное нами летом 1959 г., показало, что в нем образовались отложения тенардита мощностью 3—5 см с общим запасом в 3—4 млн. т.

При сохранении в дальнейшем условий зарегулирования стока р. Бурлы следует ожидать, что в ближайшие 3—4 года процесс перехода

мирабилита в тенардит в озере закончится полностью и мы будем иметь искусственно созданное месторождение этого продукта с запасами в 12—15 млн. т. Это позволит обеспечить многие отрасли промышленности дешевым сырьем.

Зарегулирование стока р. Бурлы позволит одновременно решать в комплексе и другие важные народнохозяйственные задачи: стабилизировать водный режим пресных рыбопромышленных озер Бурлинской системы и часть вод р. Бурлы использовать для орошения земель в районах, прилегающих к пойме реки.

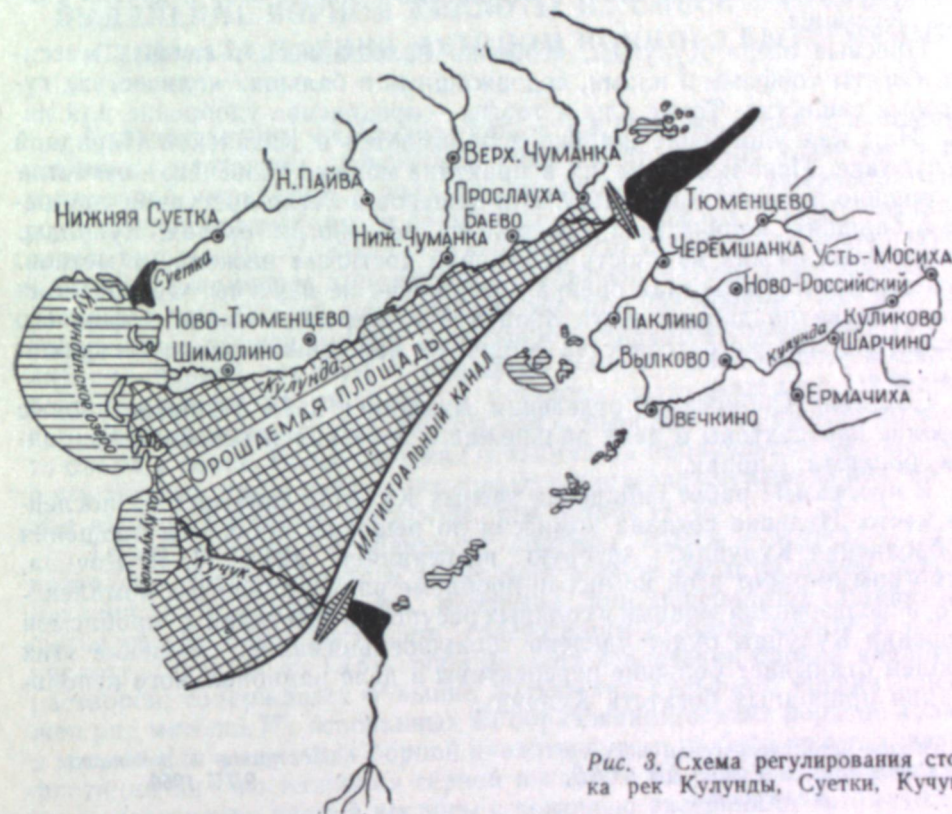


Рис. 3. Схема регулирования стока рек Кулунды, Суетки, Кучук.

Той же Лабораторией солей совместно с Лабораторией гидрологии Транспортно-энергетического института СО АН разработаны рекомендации по зарегулированию поверхностного стока с водосборной площади оз. Бурлинского. В настоящее время Алтайский краевой проектный институт подготавливает технический проект регулирования питания оз. Бурлинского. Реализация этого проекта позволит оградить озеро от губительных для его донных отложений паводков. Эти работы являются лишь первым шагом на пути комплексного использования водных и соляных ресурсов Кулунды. Большие перспективы в этом отношении открывает использование соляных ресурсов оз. Кулундинского и водных ресурсов питающих его рек Кулунды и Суетки.

Площадь оз. Кулундинского, самого большого в Кулундинской степи, равна 800 км², объем его более 2 млн. м³. Запасы солей в озере составляют более 125 млн. т, но их низкая концентрация в рапе (5—7%) невыгодна для эксплуатации. Зарегулирование стока питающих озеро рек

Кулунды и Суетки (рис. 3) даст возможность превратить оз. Кулундинское из относительно слабоминерализованного в самосадочное озеро и создать ряд искусственных месторождений тенардита, поваренной соли и получить насыщенные рассолы, богатые солями магния и бромом. Эксплуатация такого месторождения позволит в течение нескольких десятков лет обеспечить восточные районы нашей страны сульфатом натрия, поваренной солью, хлористым магнием, бромом и продуктами их переработки.

Водами зарегулированных рек Кулунды и Суетки можно будет оросить около 50000 га земель в засушливых районах Кулундинской степи.

Аналогичные задачи стоят в отношении соляных озер и других районов Кулунды.

Пресные озера Кулунды, особенно находящиеся в лесных массивах, богаты торфами и илами, содержащими в больших количествах гумусовые вещества. Такие илы и торфы — прекрасное удобрение для полей. Илы как удобрение широко используются в Китайской Народной Республике. Использование их в практике нашего сельского хозяйства несомненно принесло бы пользу. Это дешевое и легко доступное удобрение в больших количествах содержится во многих озерах Кулунды. В некоторых из них мощность отложений достигает нескольких метров. Запасы их и качественная оценка совершенно не изучены. Организация производства по добыче этого продукта и широкое использование его в практике сельского хозяйства — одна из важнейших задач сегодняшнего дня.

Создание Сибирского отделения Академии наук открывает новые широкие перспективы в деле дальнейшего изучения и освоения природных богатств Сибири.

В программе работ сибирских ученых Кулунда занимает не последнее место. Недавно создана комиссия по решению проблемы орошения и обводнения Кулунды, которую возглавляет акад. П. Я. Кочина. В программе работ этой комиссии проблеме рационального и комплексного использования водных и соляных ресурсов в сочетании с проблемой орошения Кулунды будет уделено большое внимание. Решение этих проблем открывает большие перспективы в деле рационального использования природных богатств Кулунды.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
9/IV 1960

А. Н. ПОПОВ, Ю. С. КОНОНОВ

ВЫДЕЛЕНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ СМЕСИ С РАСТВОРОМ СУЛЬФАТА МАГНИЯ МЕТОДОМ ИОННОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Количественное выделение борной кислоты из смеси с концентрированным раствором сульфата магния имеет важное значение в промышленной переработке ряда борсодержащих руд. Растворимость и условия кристаллизации в системе $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ изучались рядом авторов [1—4]. Было установлено, что в интервале температур от 0 до 90° С повышение концентрации сульфата магния ведет к снижению растворимости борной кислоты. Однако при достижении 20—22% концентрации сульфата магния в растворе начинается совместная кристаллизация борной кислоты и сульфата магния. Дальнейшее выделение борной кислоты из смешанного раствора затруднительно, вследствие чего раствор, содержащий до 1,5% B_2O_3 , выводится из производственного цикла в сброс. Более сложная зависимость наблюдается при введении в эту систему ионов натрия, поскольку в растворах сульфата натрия борная кислота растворяется лучше, чем в воде [4, 5].

Таким образом, особенности системы $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ не позволяют достичь полного выделения борной кислоты путем кристаллизации, в результате чего, например, при переработке ашаритового сырья со сбросным раствором, содержащим сульфат магния и борную кислоту, теряется до 15,6% бора [6]. Для извлечения борной кислоты из растворов, содержащих большие количества сульфата магния, предложен ряд методов [7], основанных на образовании осадка боратов кальция и магния или выделении борной кислоты путем дробной кристаллизации, флотации или высаливания серной кислотой. Изучалась также возможность извлечения борной кислоты с помощью экстракции органическими растворителями [8].

Целью нашей работы было изыскание и проверка возможности выделения борной кислоты с помощью ионообменных смол.

Сорбция борной кислоты на слабоосновных анионитах из чистых растворов изучалась Кешаном и его сотрудниками [9]. Значительное поглощение борной кислоты в этих условиях наблюдалось только при использовании смолы в гидроксильной или карбонатной форме.

Из нейтральных или кислых растворов борная кислота может сорбироваться на анионитах лишь в малой степени. При содержании в растворе посторонних анионов увеличение сорбируемости борной кислоты может быть достигнуто путем усиления ее кислотных свойств за счет комплексообразования или использования селективной смолы [10]. Однако применение этих методов ионообменного извлечения борной кислоты в крупных масштабах будет, по-видимому, неэкономично.

Более перспективным нам представляется другой способ извлечения борной кислоты из растворов, а именно: выделение ее как очень слабого электролита на основе метода ионного вытеснения.

Известно, что синтетическая ионообменная смола может рассматриваться как твердый раствор электролита, причем концентрация ионного материала в фазе смолы составляет величины порядка 1—10 н [11]. В соответствии с доннановским равновесием в фазу смолы, находящейся в растворе, проникает лишь небольшая часть электролита, поскольку высокая концентрация ионного материала в твердой фазе обеспечивается за счет емкости смолы. Так, если высокоосновный анионит в Cl-форме помещается в раствор соляной кислоты, то, согласно теории Доннана, при распределении ионов произведения активностей в обеих фазах равны:

$$(\bar{a}_{\text{Cl}^-} \cdot \bar{a}_{\text{H}^+})_{\text{смола}} = (a_{\text{Cl}^-} \cdot a_{\text{H}^+})_{\text{раствор}}$$

Поскольку концентрация Cl-ионов в фазе смолы может быть равна 5—10 н за счет емкости обменника, величина (a_{H^+}) в смоле будет намного меньше, чем a_{H^+} в растворе. Таким образом, величина коэффициента распределения $K_r = \frac{\text{конц. HCl в фазе смолы}}{\text{конц. HCl во внешнем растворе}}$ оказывается значительно меньше единицы при всех концентрациях внешнего раствора.

Распределение неионизированного вещества между раствором и ионитом происходит иначе, причем концентрация неэлектролита в фазе смолы может быть равной концентрации во внешнем растворе или превышать ее.

Различный характер распределения ионного и неионного материала на ионообменных смолах приводит к тому, что K_r неэлектролита $> K_r$ электролита, что и обуславливает возможность их разделения. С помощью сильно ионизированных синтетических катионитов и анионитов можно вообще разделять вещества, существенно различающиеся по степени диссоциации [12—14]. Метод ионного вытеснения оказывается более эффективным по сравнению с ионообменным методом, когда концентрация удаляемых ионов довольно высока. Важным его преимуществом является то, что в качестве элюента используется вода и после проведения цикла элюции не требуется регенерации ионита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Изучение распределения борной кислоты и электролита на смолах в статических условиях

Нами были испытаны смолы КУ-2, КУ-1, ЭДЭ-10, АН-2Ф и высокоосновная анионообменная импортная смола (Дауэкс-1). Для кондиционирования смолы несколько раз обрабатывались растворами HCl и Na₂CO₃, промывались водой и катиониты переводились затем в Mg²⁺-форму, а аниониты — в SO₄²⁻-форму. Для статических опытов использовалась фракция смолы с размерами зерен 0,25—0,5 мм. Коэффициенты распределения находились следующим образом. Навеска воздушно-сухой смолы 1,5—2 г обрабатывалась на стеклянном фильтре раствором определенного состава до установления равновесия. Затем раствор, удерживаемый между зернами смолы, удалялся с помощью центрифугирования (10 мин. при 1100 об/мин.) или путем обсушивания частиц смолы между листами фильтровальной бумаги. Обсушенная с поверхности смола взвешивалась и промывалась водой. Промывные воды и равновесный внешний раствор анализировались на содержание борной кислоты, сульфата магния и серной кислоты. Концентрация борной кис-

лоты определялась титрованием 0,1 н раствором КОН с маннитом или инвертированным сахаром (по фенолфталеину), а концентрация магния — весовым способом или трилометрически (см. таблицу).

Зависимость коэффициентов распределения в системе борная кислота — сульфат магния от вида ионита и концентрации раствора (t 18° С)

Ионит	Концентрация вещества во внешнем растворе, М			K_r для H ₃ BO ₃	K_r для MgSO ₄	$\alpha = \frac{K_r \text{H}_3\text{BO}_3}{K_r \text{MgSO}_4}$
	H ₃ BO ₃	MgSO ₄	H ₂ SO ₄			
КУ-2	0,405	1,43	0,075	0,65	0,25	2,6
КУ-1	0,405	1,43	0,075	1,0	0,8	1,25
ЭДЭ-10	0,405	1,43	0,075	1,92	0,8	2,4
Дауэкс-1	0,50	—	0,072	2,72	—	—
>	0,51	0,247	0,064	2,87	0,38	7,6
>	0,51	0,517	0,059	3,0	0,40	7,5
>	0,51	1,54	0,071	3,5	0,46	7,6
>	—	1,55	0,064	—	0,54	—
>	0,702	0,517	0,075	2,95	0,38	7,8

Как видно из таблицы, ионы магния в наибольшей степени исключаются из твердой фазы на сильнокислотном катионите КУ-2 (K_r для MgSO₄ составляет 0,25). Однако концентрация борной кислоты в фазе смолы не достигает ее концентрации во внешнем растворе ($K_r = 0,65$), что ухудшает возможность выделения борной кислоты на этой смоле.

Фактор разделения $\alpha = \frac{K_r \text{H}_3\text{BO}_3}{K_r \text{MgSO}_4}$ составляет в этом случае величину 2,6.

На фенол-сульфокислотном катионите КУ-1 и среднеосновном анионите ЭДЭ-10 мембранное действие оказывается незаметным (K_r для MgSO₄ близки к единице). Максимальный коэффициент разделения ($\alpha = 7,5—7,8$) наблюдается на высокоосновном анионите Дауэкс-1. Здесь, наряду с высокой степенью исключения ионного материала, концентрация борной кислоты в фазе смолы превышает внешнюю концентрацию в 2,7—3,5 раза. Таким образом, концентрация борной кислоты в растворе, заключенном в зернах смолы, составляет 1,3—2,0 М, что значительно превышает растворимость борной кислоты в воде. Из таблицы видно, что сульфат магния оказывает высаливающее действие в отношении распределения борной кислоты на Дауэкс-1. K_r для H₃BO₃ увеличивается от 2,72 до 3,5 с ростом концентрации MgSO₄ от 0 до 1,54 М. Интересно отметить, что борная кислота, наоборот, вытесняет в некоторой степени сульфат магния из смолы: K_r для MgSO₄ уменьшается от 0,54 до 0,46 при введении в раствор 0,5 М борной кислоты (графы 6 и 7 в таблице).

На основании приведенных данных можно заключить, что наиболее эффективное выделение борной кислоты из растворов, содержащих сульфат магния, будет достигаться на высокоосновной смоле (Дауэкс-1).

2. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния в динамических условиях

В качестве колонок использовались лабораторные бюретки на 50 мл, в которые вводилось 20—22 г смолы с диаметром частиц 0,1—0,25 мм. Высота слоя смолы составляла 50—55 см, сечение 0,93 см². Введенная в колонку смола обрабатывалась раствором, подлежащим разделению, до установления на выходе колонки концентраций всех растворенных веществ, равных исходным. Затем смола промывалась водой до полного

удаления сульфата магния и борной кислоты, и колонка считалась готовой для проведения опыта. Для опытов по разделению в колонку вводилось от 10 до 50 мл раствора концентрации $\sim 0,5$ М — по борной кислоте, $\sim 1,6$ М — по сульфату магния и приблизительно $0,07$ М — по серной кислоте. Отбор проб объемом 5–10 мл начинался с момента введения в колонку разделяемого раствора. Вымывание производилось после впитывания слоем смолы раствора. В качестве элюента использовалась вода или $0,005$ М раствор серной кислоты. Скорость протекания раствора через колонку составляла $0,28$ – $0,30$ см/мин. Отобранные пробы анализировались на содержание в них сульфата магния, серной и борной кислот, после чего подводился баланс введенного в колонку и вымытого

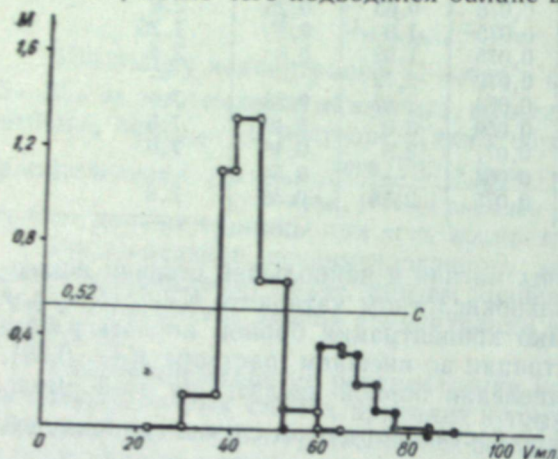


Рис. 1. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния на смоле АН-2Ф. Объем раствора 10 мл, высота слоя смолы 53,8 см, сечение $0,93$ см², скорость тока раствора $0,29$ см/мин, $T = 16^\circ\text{C}$, C — концентрация борной кислоты в исходном растворе.

○ — раствор MgSO_4 ; ● — раствор H_3BO_3 .

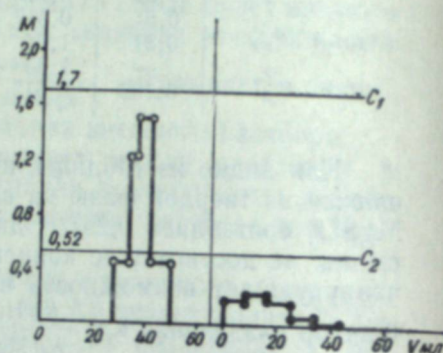


Рис. 2. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния на смоле Дауэкс-1. Объем раствора 10 мл, высота слоя 56 см, сечение $0,93$ см², скорость тока раствора $0,29$ см/мин, $T = 18^\circ\text{C}$, C_1 и C_2 — концентрация MgSO_4 и H_3BO_3 в исходном растворе.

○ — раствор MgSO_4 ; ● — раствор H_3BO_3 .

количества вещества. При использовании смолы КУ-2 и ЭДЭ-10 и введения в колонку 10 мл раствора достигалось лишь частичное разделение борной кислоты и сульфата магния, поскольку фактор разделения α на этих смолах недостаточно велик. Несколько лучшим оказалось разделение на колонке со смолой АН-2Ф (рис. 1), но особенно эффективно выделение борной кислоты достигается с помощью высокоосновной смолы Дауэкс-1 (рис. 2–6). Обычно при работе методом ионного вытеснения в колонку вводится разделяемый раствор в количестве, не превышающем 20% объема колонки [15]. Мы начали опыты с введения 10 мл раствора в колонку со смолой Дауэкс-1, отмытой водой до нейтральной реакции (рис. 2). В этом случае элюирование производилось водой до выхода всего сульфата магния, причем борная кислота количественно задерживалась в колонке. Можно полагать, что часть борной кислоты сорбировалась за счет ионного обмена. Извлечение борной кислоты было достигнуто с помощью $0,05$ М раствора серной кислоты. В дальнейших опытах, чтобы избежать эффекта ионообменной сорбции и вследствие этого размазывания борной кислоты по колонке, смола была дополнительно обработана серной кислотой и отмывалась только $0,005$ М-раствором H_2SO_4 . Этот слабокислый ($0,005$ М) раствор и использовался в качестве элюента. Количественное выделение борной кислоты из

смеси с раствором сульфата магния наблюдалось при последовательном увеличении объема вводимого раствора до 40 мл (рис. 3), что составляло уже 80% от объема слоя смолы. Даже при 50 мл вводимого раствора (100% от объема колонки) большая часть получаемого раствора борной кислоты свободна от сульфата магния (рис. 4). При введении в колонку

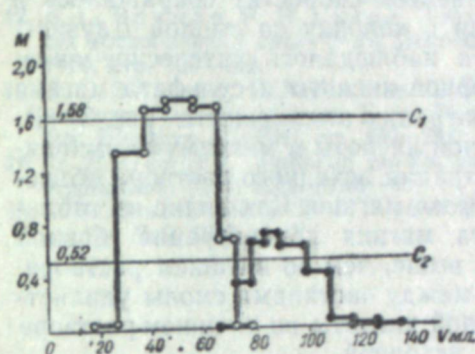


Рис. 3. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния на смоле Дауэкс-1. Объем раствора 40 мл, высота слоя смолы 53,5 см, сечение $0,93$ см², скорость тока раствора $0,31$ см/мин, $T = 17^\circ\text{C}$, C_1 и C_2 — концентрация MgSO_4 и H_3BO_3 в исходном растворе.

○ — раствор MgSO_4 ; ● — раствор H_3BO_3 .

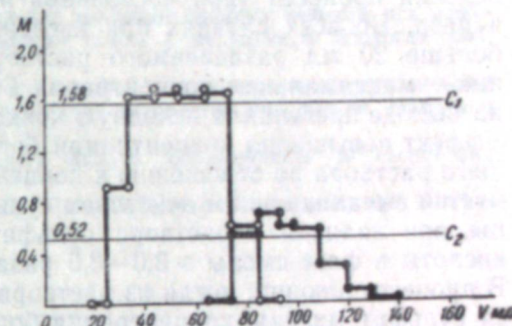


Рис. 4. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния на смоле Дауэкс-1. Объем раствора 50 мл, высота слоя смолы 52,5 см, сечение $0,93$ см², скорость тока раствора $0,3$ см/мин, $T = 14^\circ\text{C}$, C_1 и C_2 — концентрация MgSO_4 и H_3BO_3 в исходном растворе.

○ — раствор MgSO_4 ; ● — раствор H_3BO_3 .

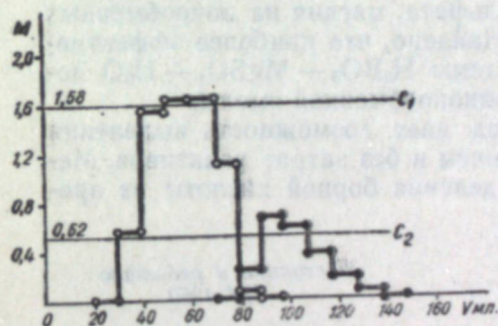


Рис. 5. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния на смоле Дауэкс-1. Объем раствора 40 мл, высота слоя смолы 30 см, сечение $1,83$ см², скорость тока раствора $0,28$ см/мин, $T = 18^\circ\text{C}$, C_1 и C_2 — концентрация MgSO_4 и H_3BO_3 в исходном растворе.

○ — раствор MgSO_4 ; ● — раствор H_3BO_3 .

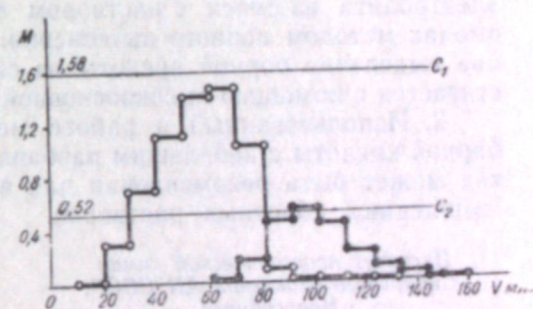


Рис. 6. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния на смоле Дауэкс-1. Объем раствора 40 мл, высота слоя смолы 12,5 см, сечение $4,5$ см², скорость тока раствора $0,24$ см/мин, $T = 18^\circ\text{C}$, C_1 и C_2 — концентрация MgSO_4 и H_3BO_3 в исходном растворе.

○ — раствор MgSO_4 ; ● — раствор H_3BO_3 .

20–40 мл разделяемого раствора практически вся борная кислота выделялась в объеме 30–50 мл раствора, т. е. разбавление получалось небольшим. Был проведен опыт выделения борной кислоты из 50 мл раствора на той же колонке при температуре 80°C . Поскольку в этом случае картина вымывания MgSO_4 и H_3BO_3 мало отличалась от результатов, полученных при комнатной температуре, можно считать, что использованные условия элюции были близкими к равновесным. На колонке с длиной слоя 50–55 см весь процесс разделения при линейной

скорости тока раствора 0,3 см/мин занимал 7—8 часов. С целью сокращения времени было проведено выделение борной кислоты из объема 40 мл раствора на колонках с тем же количеством смолы, но при большем сечении слоя (рис. 5, 6). На колонках с большим сечением разделяемые вещества выходили примерно в том же объеме раствора, а время ведения процесса (при постоянной линейной скорости) сокращалось в 4 раза. Во всех случаях при введении в колонку со смолой Дауэкс-1 больше 20 мл разделяемого раствора наблюдалось интересное явление — максимальная концентрация борной кислоты и сульфата магния на выходе превышала исходную концентрацию этих веществ (рис. 3—6). Эффект повышения концентрации борной кислоты в максимуме выходящего раствора по отношению к концентрации исходного раствора объясняется высаливающим действием сульфата магния. Как видно из таблицы, при наличии в растворе сульфата магния концентрация борной кислоты в фазе смолы в 3,0—3,5 раза выше, чем во внешнем растворе. В процессе элюции, когда из раствора между частицами смолы удаляется сульфат магния, концентрация борной кислоты во внешнем растворе резко возрастает и становится выше исходной.

Повышение концентрации сульфата магния на выходе до величины больше исходной является, по-видимому, результатом влияния борной кислоты, уменьшающей коэффициент распределения для сульфата магния.

Выводы

1. Показана возможность выделения борной кислоты как слабого электролита из смеси с раствором сульфата магния на ионообменных смолах методом ионного вытеснения. Найдено, что наиболее эффективное выделение борной кислоты из системы $H_3BO_3 - MgSO_4 - H_2O$ достигается с помощью высокоосновной анионообменной смолы.

2. Использованный в работе метод дает возможность выделения борной кислоты с небольшим разбавлением и без затрат реактивов. Метод может быть рекомендован для выделения борной кислоты из промышленных сбросных растворов.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
5/V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Е. Берлин, Т. А. Саруханян, Растворимость борной кислоты в подкисленных растворах сульфата магния. Хим. пром., № 3, 1950, стр. 74—76.
2. Б. А. Манол-Бежан, К изучению системы $H_3BO_3 - MgSO_4 - H_2O$. ЖПХ, т. XXIX, вып. 8, 1956.
3. А. Б. Бектуров, Р. Ф. Наймушина, В. И. Литвиненко, Растворимость в системе $H_3BO_3 - MgSO_4 - H_2O$ при низких температурах. Металлург. и хим. пром. Казахстана. Науч. тех. сб., № 4, 1959, стр. 94—99.
4. Л. Е. Берлин, Е. Н. Абрамова, М. И. Лазарева, Получение борной кислоты из ашаритово-улекситовой руды и изучение системы $MgSO_4 - Na_2SO_4 - H_3BO_3 - H_2O$. Гос. ком. Сов. Мин. СССР по химии, НИУИФ, реф. науч. исслед. работ, вып. 161, 1956, стр. 28—29.
5. F. Linke, Solubilities inorganic and metal-organic Compounds. Vol. 1, 1958.
6. В. П. Мезенцев, Переработка боратов на Актюбинском химическом комбинате. Бор. (Тр. конф. по химии бора и его соединений). Госхимиздат, М., 1958.
7. Л. Е. Берлин, О методе переработки природных боратов на борную кислоту и борсодержащие удобрения. Бор. (Тр. конф. по химии бора и его соединений). Госхимиздат, М., 1958.

8. А. В. Николаев, А. Г. Курнакова, Экстракция борной кислоты. Бор. (Тр. конф. по химии бора и его соединений). Госхимиздат, М., 1958.
9. А. Д. Кешан, Синтез боратов в водном растворе и их исследование. Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1955.
10. U. S. Patent 2813838, Nov. 19, 1957.
11. I. A. Kitchener, Ion-Exchange Resins. London, 1957.
12. В. С. Бауман, Р. М. Уитон, Разделение неионизированных веществ при помощи ионообменных смол. В кн. Ионообменные смолы в медицине и биологии. ИЛ, 1956, стр. 130—155.
13. В. С. Бауман, Р. М. Уитон, Д. В. Симпсон, Разделение ионизированных и неионизированных веществ. В кн. Ионообменная технология под ред. Ф. Находа и Дж. Шуберта. М., 1959, стр. 180—201.
14. G. H. Osborn, Synthetic Ion-Exchangers. Recent. Developments in Theory and Application, N. Y. 1956, p. 53—64.
15. C. Calmon and T. R. E. Kressman, Ion Exchangers in organic and Biochemistry, N. 7, 1957, ch. 8.

А. П. ШТИН

ФОСФОРНОКИСЛАЯ СОЛЬ НИОБИЯ И ЕЕ ГИДРАТЫ

Фосфорнокислая соль ниобия, выделенная из сернокислых или солянокислых растворов действием фосфата натрия или аммония, после прокаливании соответствует формуле $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ [1, 2]. Данная работа посвящается определению состава высушенной фосфорнокислой соли ниобия и изучению ее некоторых физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение высушенной фосфорнокислой соли ниобия

Соль осаждалась из раствора, содержащего 215,6 г/л серной кислоты и 0,795 г/л пятиокиси ниобия, двузамещенным фосфатом аммония при комнатной температуре. Количество вводимого фосфата составляло 1 : 15 при молярном отношении $\text{Nb}_2\text{O}_5 : \text{P}_2\text{O}_5$. Полученный аморфный, сильно гидратированный осадок фосфорнокислой соли ниобия отфильтровывался и промывался в стакане, где обрабатывался той же смесью при энергичном перемешивании, еще раз отфильтровывался и отмывался на фильтре до удаления сульфат-ионов.

Состав фосфорнокислой соли ниобия зависит от длительности промывания свежесозданного осадка. Для определения условий промывания осадка предварительно были проведены опыты по отмыванию водой фосфорнокислой соли ниобия, полученной из раствора, содержащего 225,4 г/л серной кислоты и 1,017 г/л пятиокиси ниобия. Соль осаждалась однозамещенным фосфорнокислым аммонием при молярном отношении Nb_2O_5 к P_2O_5 , равном 1 : 15 при комнатной температуре. Промывание соли водой продолжалось в течение нескольких суток. Содержание фосфат-ионов в промывных водах определялось весовым методом. Исследование показало, что избыток осадителя вымывается первыми порциями воды вместе с сульфат-ионами. В следующих порциях промывных вод содержание PO_4 -ионов становилось незначительным и почти постоянным, а в 10-й порции промывных вод они исчезли совершенно. Ниобий в промывных водах не обнаружен. Результаты отмывания фосфорнокислой соли ниобия водой представлены в табл. 1 (для осаждения взято 0,0916 г Nb_2O_5 и 0,7601 г P_2O_5).

Отмыть полностью осадок от фосфат-ионов очень трудно, так как в процессе отмывания он гидролизует и переводит в раствор фосфат-ионы. Промывная вода № 1 и основной фильтрат были получены в первые сутки промывания осадка, остальные порции промывных вод (№ 2—10) отбирались через каждые последующие сутки. В прокаленной фосфорнокислой соли ниобия осталось 0,0121 г P_2O_5 , что составляет в

пересчете 11,62%. По содержанию фосфорного ангидрида соль приближается к составу $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, хотя содержит значительно меньше P_2O_5 (теоретическое количество $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ в соли составляет 15,21%). Опыт показал, что длительное промывание водой свежесозданной соли вызывает изменение ее состава. Параллельно ставился опыт по промыванию свежесозданной фосфорнокислой соли ниобия смесью

Таблица 1

Промывные воды	Количество промывных вод, мл	Количество фосфат-ионов в промывных водах, г
Основной фильтрат	80	0,6662
1-я порция промывных вод	97	0,0575
2-я »	100	0,0053
3-я »	130	0,0044
4-я »	146	0,0034
5-я »	170	0,0030
6-я »	150	0,0026
7-я »	175	0,0020
8-я »	165	0,0019
9-я »	183	0,0014
10-я »	196	не обнаружено
Всего	1592	0,7477

ацетон — вода (1 : 1) до удаления сульфат-ионов. После подсушивания и прокаливании осадок содержал 20,55% P_2O_5 (по разности весов взятой пятиокиси и фосфорнокислой соли ниобия), что соответствует составу соли $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. В. И. Спицын и Е. А. Ипполитова [3] при исследовании фосфатов титана показали, что состав фосфата титана находится в зависимости от длительности промывания осадка. Состав свежесозданной фосфорнокислой соли тантала также зависит от длительности его промывания водой [4], поэтому в эксперименте использовалась фосфорнокислая соль ниобия, промытая смесью ацетон — вода (1 : 1) до удаления сульфат-ионов.

Хорошо отжатый осадок переносился в стеклянный бюкс и высушивался до постоянного веса в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. При высушивании фосфорнокислая соль ниобия постепенно превращалась в белый порошок. По достижении постоянного веса она подвергалась анализу на содержание в ней пятиокиси ниобия, фосфорного ангидрида и воды по описанной методике [5]. Количество воды определялось непосредственным прокаливанием навески соли до 1000°С. Данные химического анализа высушенной при комнатной температуре фосфорнокислой соли ниобия представлены в табл. 2.

Таблица 2

Химическая формула	Nb_2O_5 , %		P_2O_5 , %		H_2O , %	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено
$2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	68,02	67,83	18,16	18,07	13,82	13,9

Найденные молярные отношения $\text{Nb}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{H}_2\text{O}$ в высушенной фосфорнокислой соли ниобия отвечают теоретическому отношению между ними в формуле состава $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Обезвоживание фосфорнокислой соли ниобия

Для решения вопроса о составе и числе промежуточных гидратов фосфорнокислой соли ниобия изучался процесс обезвоживания при непрерывно повышающихся температурах. Этот метод, как показал Гишар [6], позволяет установить природу химической связи между молекулами воды и твердого вещества, т. е. определить, является ли она гидратной или удерживается в результате действия адсорбционных сил на поверхности твердого тела. В первом случае система будет моновариантной, во втором — дивариантной. Процесс обезвоживания изучался на кварцевых весах Мак-Бена и Бакра [7]. Уменьшение веса навески при повышении температуры, вызванное потерей воды, регистрировалось при помощи микрокатетометра. Навеска соли помещалась в тонкий кварцевый стакан и подвешивалась к пружинным весам на кварцевой нити. Точность взвешивания составляла $\pm 0,4$ мг. Температура измерялась ртутным

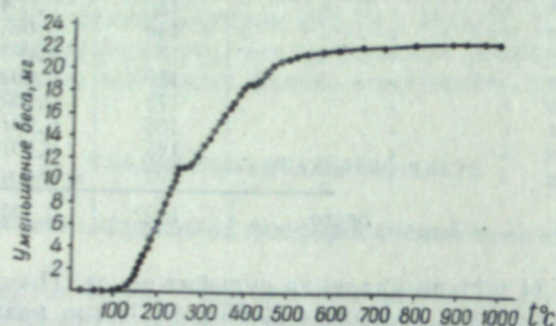


Рис. 1.

термометром на 500° (цена деления $\pm 2^\circ$), а выше 500° измерения проводились платино-платинородиевой термопарой. Температура в печи регулировалась автотрансформатором с редуктором. Кривая изменения веса фосфорнокислой соли ниобия в зависимости от температуры показана на рис. 1, где видно, что процесс обезвоживания становится интенсивным выше 100°. В интервале приблизительно от 150 до 240° скорость потери воды особенно велика. От 245° до 270° имеется горизонтальная площадка, отвечающая потере 6,9% H_2O . С повышением температуры происходит дальнейшее быстрое обезвоживание до 400°. От 400 до 420° имеется вторая горизонтальная площадка. При этом происходит удаление 11,48% H_2O . Выше 420° наклон кривой меняется и процесс обезвоживания идет очень медленно, завершаясь при температуре 880—900°. Третий горизонтальный участок соответствует удалению 13,95% H_2O . Из анализа кривой видно, что процесс обезвоживания фосфорнокислой соли ниобия протекает ступенчато. При 245° происходит удаление 6,9% воды, что в пересчете на гидрат отвечает потере трех молекул воды. В интервале температур от 270° до 400° происходит удаление еще двух молекул воды (11,48% H_2O). Последняя молекула воды (2,47%) удаляется при температуре 900°. Дальнейшее повышение температуры не вызывает изменения в весе навески соли. Согласно расчетам, для соответствующих гидратов требуется:

$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$	13,82% H_2O
$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$	11,52% H_2O
$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$	6,92% H_2O
$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$	2,30% H_2O

В результате обезвоживания фосфорнокислой соли ниобия получается продукт $2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5$. В табл. 3 представлены результаты опытов по обезвоживанию фосфорнокислой соли ниобия (навеска 0,1620 г) и приведены наиболее важные точки кривой рис. 1.

Процесс обезвоживания фосфорнокислой соли ниобия показывает, что одна молекула воды, входящая в состав соединения, удерживается особенно прочно. Поэтому можно полагать, что осажденная и высушенная при комнатной температуре фосфорнокислая соль ниобия представляет собой гидрат «гидрофосфата ниобила» — $(NbO_2)_2 \cdot HPO_4 \cdot 2,5H_2O$. Реакция образования «гидрофосфата ниобила» (при существовании в растворе иона NbO_2) может быть представлена следующим уравнением:

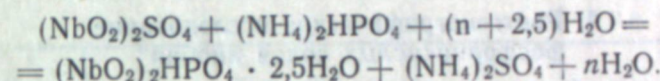
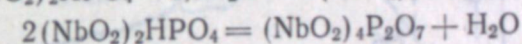
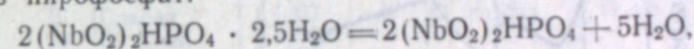


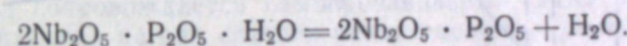
Таблица 3

Температура, °C	Потеря воды при нагревании		Количество оставшейся воды моль H_2O моль соли	Ближайший состав соединения
	г	моль H_2O моль соли		
50	—	—	6	$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O$
90	—	—	6	
245	0,0112	2,99	3,01	$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$
270	0,0112	2,99	3,01	
400	0,0186	4,98	1,02	$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$
420	0,0186	—	—	$2Nb_2O_5 \cdot P_2O_5$
890	0,0226	6,04	—	
1000	0,0226	—	—	

При прокаливании соли вода по аналогии с гидрофосфатами других элементов [3, 8] удаляется, и «гидрофосфат ниобила», очевидно, переходит в пирофосфат:



или



3. Термографическое исследование обезвоживания фосфорнокислой соли ниобия

Для более полного изучения процесса обезвоживания полученная фосфорнокислая соль ниобия была подвергнута термографическому анализу. Термограмма была получена на фоторегистрирующем пирометре Н. С. Курнакова. Кривая нагревания снималась до температуры 1100°. Полученная термограмма имеет 2 рода эффектов: а) эндотермические, связанные с удалением воды, и б) экзотермические, связанный с изменением вещества в твердом состоянии (рис. 2). На рисунке первый эндотермический минимум при температуре 243° соответствует удалению трех молекул воды. Второй эндотермический эффект при 396° соответствует удалению еще двух молекул воды. Наличие на термограмме нескольких эндотермических эффектов указывает на ступенчатый характер процесса обезвоживания фосфорнокислой соли ниобия. При температуре 874° на термограмме наблюдается экзотермический эффект. Он обнаружен впервые и представляет значительный интерес. Полная дегидра-

тация фосфорнокислой соли ниобия наблюдается при температуре 880—900°. Очевидно, окончательное обезвоживание сопровождается экзотермическим эффектом. Этот факт послужил поводом для исследования изменения свойств фосфорнокислой соли ниобия. С этой целью определялась плотность высушенной и прокаленной при 900° (после экзотермического эффекта) фосфорнокислой соли ниобия и проводилось рентгенографическое ее исследование. Удельный вес солей определялся пикнометрически. В качестве пикнометрической жидкости служил толуол. Плотность высушенной фосфорнокислой соли оказалась равной 2,832 г/см³, а плотность прокаленной соли — 4,047 г/см³.

4. Рентгенографическое исследование фосфорнокислых солей ниобия*

Соединения исследовались по методу Дебая-Шерера. Съемка рентгенограмм производилась на CuK_α -излучении в камере типа РКД с диаметром цилиндрической кассеты 57,3 мм. Положение линий на рентгенограммах определялось с точностью до 0,2 мм. Интенсивность линий оценивалась визуально по пятибальной шкале. Кристаллического строе-

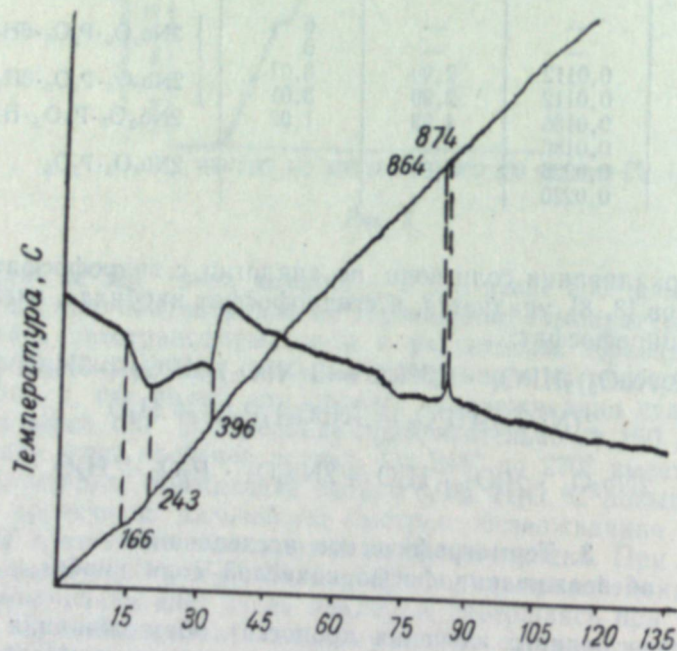


Рис. 2.

ния у высушенной при комнатной температуре фосфорнокислой соли ниобия не обнаружено, т. е. она является рентгеноаморфным веществом. Прокаленная при 900° соль показывает явные многочисленные линии дифракции, т. е. рентгенографическое исследование показало, что это соединение имеет очень сложную структуру. Результаты определения межплоскостных расстояний в кристаллах соли $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и интенсивность соответствующих линий на рентгенограмме приведены в табл. 4.

* Исследование проводилось совместно с мл. науч. сотр. Института химии УФАН СССР С. И. Алямовским.

Рентгенограмма фосфорнокислой соли ниобия, нагретой до температуры 800° и имевшей состав $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,75\text{H}_2\text{O}$, не дала дифракционной картины, характерной для аморфных веществ. Таким образом, экзотермический эффект при температуре 874° может быть истолкован как переход фосфорнокислой соли ниобия из аморфного состояния в кристаллическое. Этот переход должен сопровождаться увеличением удельного веса, что и подтверждается опытом. Неупорядоченное состояние молекул должно быть связано с избыточной энергией [9], которая выделяется самопроизвольно при образовании кристаллической решетки. Этот процесс необратим. Приведенные факты показывают наличие фазового перехода при обезвоживании фосфорнокислой соли ниобия.

Таблица 4

№ линии	Интенсивность, I	Расстояние, d, Å	№ линии	Интенсивность, I	Расстояние, d, Å
1	Средняя	5,5	21	Слабая	1,62
2	Средняя	4,6	22	Средняя	1,56
3	Сильная	4,2	23	Средняя	1,50
4	Сильная	4,0	24	Слабая	1,489
5	Сильная	3,8	25	О. слабая	1,443
6	Слабая	3,4	26	Средняя	1,385
7	Средняя	3,48	27	Средняя	1,283
8	Средняя	3,30	28	Средняя	1,254
9	О. слабая	3,23	29	Слабая	1,169
10	Слабая	2,83	30	Слабая	1,123
11	Средняя	2,70	31	О. слабая	1,020
12	О. слабая	2,62	32	О. слабая	1,003
13	Средняя	2,46	33	О. слабая	0,991
14	Средняя	2,03	34	Средняя	0,920
15	Слабая	1,92	35	О. слабая	0,887
16	Слабая	1,90	36	О. слабая	0,877
17	Средняя	1,84	37	О. слабая	0,846
18	Средняя	1,78	38	О. слабая	0,824
19	Слабая	1,69	39	О. слабая	0,816
20	Сильная	1,66			

Этот переход сопровождается самопроизвольным разогреванием. Еще Берцелиус указывал на ряд случаев рекалесценции окислов. Берцелиус, Розе и Кругер [см. 10] считали это проявлением своеобразного полиморфизма. До открытия дифракции рентгеновских лучей было трудно доказать с абсолютной убедительностью переход из аморфного состояния в кристаллическое [11]. Большое количество рентгенограмм для характеристики этого перехода было получено Бомом [см. 10] в 1925 г. Инслей и Юил [см. 10] рентгенографически доказали переход из аморфного состояния в кристаллическое для каолинов. А. В. Лапицким [12] при изучении процесса обезвоживания пятиокиси ниобия найдено, что при 470° аморфная пятиокись ниобия переходит в кристаллическую, что подтверждено рентгенографическим анализом.

Выводы

1. Установлено, что высушенная при комнатной температуре фосфорнокислая соль ниобия соответствует составу «гидрофосфата ниобия» $(\text{NbO}_2)_2\text{HPO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ или $2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
2. При длительной промывке водой свежесажженной фосфорнокислой соли ниобия она теряет фосфат-ионы вследствие гидролиза и после

прокаливания имеет иной состав, приближающийся к соли $3\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.

3. Исследован процесс обезвоживания фосфорнокислой соли ниобия на весах Мак-Бена и Бакра. Полученные результаты указывают на ступенчатый характер процесса дегидратации.

4. При обезвоживании соли происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое, сопровождающийся выделением энергии и увеличением плотности соли.

5. Проведено рентгенографическое исследование высушенной и прокаленной соли. Показано, что высушенная соль рентгеноаморфна, а прокаленная при 900° является кристаллическим веществом.

6. Определены плотности высушенной и прокаленной фосфорнокислой соли ниобия.

Уральский филиал АН СССР,
институт химии,
Свердловск

Поступила в редакцию
25/IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Курбатов, Н. В. Деменев, Об условиях образования фосфорнокислых солей ниобия в сернокислых растворах. ЖПХ, т. XXIX, в. II, 1956.
2. А. К. Шарова, А. П. Штин, О фосфорнокислой соли ниобия. Изв. СО АН СССР, № 9, 1959.
3. В. И. Спицын, Е. А. Ипполитова, Исследование фосфатов титана. ЖАХ, т. VI, в. I, 1951.
4. А. П. Штин, А. К. Шарова, О фосфорнокислой соли тантала. Сообщение II. Изв. СО АН СССР, № 10, 1959.
5. А. П. Штин, О фосфорнокислой соли тантала. Изв. СО АН СССР, № 7, 1958.
6. Marcel Guichard, Pesées continues et température lineairement croissante en analyse. Bull. Soc. Ch. (France), 675 (1938).
7. J. W. Mc Bain and A. W. Bakr, A new sorption balance. J. Amer. Chem. Soc., 48, № 3, 693, (1926).
8. Ю. В. Морачевский, И. А. Церковницкая, Исследование фосфатного метода выделения урана из кислых растворов. Сб. работ по радиохимии. Изд-во Ленингр. ун-та, 1955.
9. П. П. Кобеко, Аморфное состояние. Гос. тех. теор. изд-во, М.—Л., 1933.
10. Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде. Термография. Изд-во АН СССР, 1944.
11. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, т. I., ОНТИ, Ленинград, 1938. стр. 436.
12. А. В. Лапицкий, Ю. П. Симанов, Е. И. Ярембаш. О некоторых свойствах пятиоксида ниобия. ЖФХ, т. XXVI, в. I, 56—59, 1952.

Ф. Я. Сидько, И. А. Терсков

ОПТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В БИОЛОГИЧЕСКИХ РАССЕИВАЮЩИХ СРЕДАХ

Применение методов спектрального анализа при исследовании объектов биологического происхождения получает все большее распространение. Особую важность имеет абсорбционный анализ, позволяющий получать спектры пропускания и отражения без разрушения объектов исследования.

Ткани биологического происхождения являются по преимуществу сильно рассеивающими средами, поэтому определение содержания пигментов и их истинных коэффициентов поглощения связано с известными трудностями. Иногда единственно доступной спектрофотометрической характеристикой рассеивающего вещества являются спектры отражения.

Целью настоящей работы было экспериментальное изучение зависимости коэффициента отражения и констант поглощения (α) и рассеяния (σ) для эмульсий и суспензий биологического происхождения.

Теоретическим исследованиям, раскрывающим связь коэффициентов отражения с константами поглощения и рассеяния, и разработке спектрофотометрических методов определения истинных коэффициентов поглощения пигментов, содержащихся в рассеивающих средах, посвящено несколько работ.

М. М. Гуревич [1] рассматривает светорассеивающую среду как изотропную с постоянными константами α и σ . Полученная им формула

$$\frac{\alpha}{\sigma} = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad (1)$$

в которой коэффициенты отражения бесконечно толстого слоя выражаются через отношение констант $\frac{\alpha}{\sigma}$, получила широкое распространение и практическое применение.

Другой путь установления связи между константами поглощения и рассеяния выдвинут в работах О. П. Гирина и Б. И. Степанова [2], В. В. Антонова-Романовского [3], которые предлагают сопоставлять реальному рассеивающему слою ту или иную конкретную модель.

Наконец, В. Г. Розенбергом [4, 5], Е. С. Кузнецовым [6] разрабатывается более общая теория переноса лучистой энергии.

Несмотря на различный подход к решению задач, раскрывающих связь коэффициентов отражения с поглощательной способностью, степень дисперсности вещества, между всеми теориями много общего и они в ряде случаев дают одинаковые результаты.

Большинство названных работ посвящено исследованию порошкообразных веществ, для которых свойственна плотная упаковка частиц.

В данной работе мы исследовали связь коэффициентов отражения

и степени деполяризации с коэффициентами поглощения и рассеяния эмульсий и суспензий. Объектами исследования служили молочные растворы с добавлением красителя, взвеси эритроцитов, а также взвеси эритроцитов, разбавленные молочными растворами. Спектры отражения и пропускания светорассеивающих сред получены с помощью спектрофотометров СФ-2 и СФД-1 с применением специальных кювет переменной толщины. Диаграммы распределения яркостей внутри среды и в отраженном световом потоке получены с помощью линзового фотометра, имеющего угол зрения $2,5^\circ$ и снабженного приспособлением для поляризационных измерений.

1. Отраженный световой поток можно представить в виде суммы

$$R = \sum_{i=1}^n a_i I_0 e^{-kl}, \quad (2)$$

где I_0 — интенсивность параллельных световых лучей, падающих перпендикулярно на переднюю стенку кюветы с исследуемой средой, a_i — коэффициенты, показывающие, какая часть потока проходит оптический путь l_i в среде с коэффициентом поглощения k .

Вследствие того, что реальные рассеивающие среды состоят из частиц конечных размеров, отдельные лучи проходят самые различные оптические пути и можно считать, что в ряде случаев численные значения оптических путей l_i изменяются от 0 до ∞ . Коэффициенты a_i , зависящие от степени дисперсности, поглощательной способности, оптического пути, изменяются в пределах $0 < a_i < 1$. Поэтому выражение (2) можно представить в виде интеграла

$$R = \int_0^l a(\alpha, \sigma, l) \cdot e^{-kl} dl. \quad (3)$$

Соотношения (2) и (3) являются общей формой, выражающей зависимость коэффициентов отражения от степени дисперсности вещества и его поглощательной способности. Установление этой зависимости сводится в сущности к определению функции распределения $a(\alpha, \sigma, l)$.

Мы при определении функции распределения $a(\alpha, \sigma, l)$ для исследуемых нами светорассеивающих сред исходили из результатов измерений, проведенных с целью изучения закона ослабления света в этих средах при освещении их направленным излучением. Измерения показали, что ослабление интенсивности светового потока с возрастанием глубины и с увеличением отношения $\frac{\alpha}{\sigma}$ все более приближается к экспоненциальному закону. Это же наблюдается и для потока, распространяющегося в обратном направлении. Поэтому для указанных сред можно полагать, что, начиная с некоторого значения $\frac{\alpha}{\sigma}$, функция распределения $a(\alpha, \sigma, l)$ в первом приближении имеет вид $a = a_0 e^{-rl}$, тогда

$$R = \int_0^l a_0 e^{-rl} \cdot e^{-kl} dl = \frac{a_0}{r+k} (1 - e^{-(r+k)l}),$$

при $l \rightarrow \infty$

$$R_\infty = \frac{a_0}{r+k},$$

где a_0 и r есть некоторые характеристики среды.

Так как взвесь светорассеивающих частиц заключена в кювету, то необходимо учитывать влияние ее передней стенки (l). С учетом этого

влияния отраженный от бесконечно толстого слоя световой поток будет равен

$$R_\infty = \frac{ta_0}{r+k}. \quad (4)$$

Из (4) следует, что

$$\frac{1}{R_\infty} = \frac{r}{ta_0} + \frac{k}{ta_0}$$

или в более общем виде

$$\frac{1}{R_\infty} = A + Bk. \quad (5)$$

При постоянстве коэффициентов A и B уравнение (5) выражает линейную зависимость $\frac{1}{R_\infty}$ от коэффициентов поглощения (или концентрации красителя).

Мы определили для исследуемых сред функцию $\frac{1}{R_\infty} = A + Bk$. Одновременно для этих же сред были вычислены значения функции (1) и коэффициенты отражения R по формулам, предложенным в работах [2, 7], и получено хорошее соответствие между вычисленными значениями и экспериментальными данными.

Следует заметить, что формула (1) выведена в предположении, что среда является однородной, освещение объектов производится полностью диффузным светом и эта диффузность сохраняется внутри среды. При соблюдении этих условий средний оптический путь диффузного светового потока, проходящего элементарный слой dx и распространяющегося вглубь среды (или в обратном направлении), будет равен не dx , а

$$d\bar{l} = dx \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\partial I}{\partial \varphi} \cdot \frac{d\varphi}{\cos \varphi} = v dx, \quad (6)$$

причем $v = 2$ [8].

Здесь $\frac{\partial I}{\partial \varphi}$ обозначает угловое распределение лучей.

Очевидно, что для параллельного светового потока $v = 1$, а для частично рассеянного света $v > 1$.

Нетрудно видеть, что формула (1) выполняется и в случае, когда рассеивающая среда освещается параллельным потоком или частично рассеянным, но при условии выполнения равенств:

$$\alpha = \text{const}, \sigma = \text{const}, v = \text{const}. \quad (7)$$

Однако можно ожидать, что формулы (1) и (5) остаются справедливыми и при соблюдении более общего равенства

$$(\alpha + \sigma) v = \text{const}, \quad (8)$$

то есть тогда, когда ослабление света происходит по показательному закону.

Как указывалось выше, равенство (8) выполняется для многих рассеивающих поглощающих сред, в которых уменьшение коэффициента ослабления света за счет рассеяния с увеличением глубины компенсируется увеличением поглощения света пигментами вследствие возрас-

тания среднего оптического пути $d\bar{l}$. Как видно из хода кривых на рис. 1, где по оси абсцисс отложены значения толщины рассеивающего слоя, а по оси ординат — величины $\lg \frac{I_0}{I}$, эта компенсация частичная (кривая 2) для молочного раствора, содержащего раствор оксигемоглобина с концентрацией $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$, и полная (кривая 3) для того же молочного раствора, но содержащего раствор оксигемоглобина с концентрацией $12,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Здесь I_0 — интенсивность светового потока, входящего в среду, I — интенсивность потока, проходящего через среду

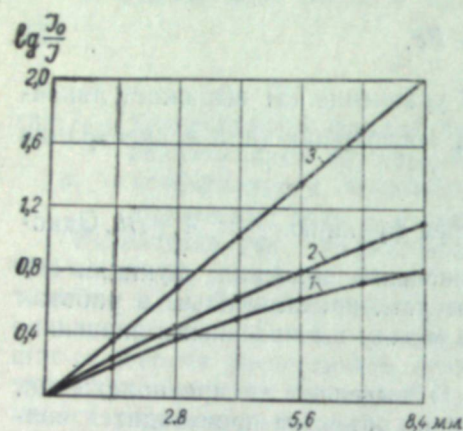


Рис. 1. Зависимость величины $\lg \frac{I_0}{I}$ от толщины светорассеивающего слоя.

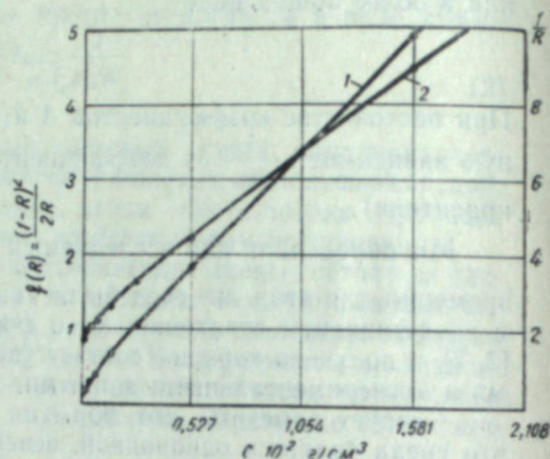


Рис. 2. Зависимость функций $\frac{1-R}{a} = \frac{(1-R)^2}{2R}$ (кривая 1) и $\frac{1}{R}$ (кривая 2) от концентрации оксигемоглобина.

и регистрируемого приемным устройством. Измерения проведены для потока световой волны $\lambda = 540 \text{ мμ}$ (полоса поглощения оксигемоглобина). Кривая 1 выражает зависимость величины $\lg \frac{I_0}{I}$ для молочного раствора, а разность ординат кривой 2 (или кривой 3) и кривой 1 соответствует ослаблению света за счет поглощения излучения раствором оксигемоглобина.

На рис. 2 показаны графики функции $\frac{1-R}{a} = \frac{(1-R)^2}{2R}$ (кривая 1) и $\frac{1}{R}$ (кривая 2) для молочных растворов с различным содержанием пигмента (оксигемоглобина). Коэффициенты отражения определены для излучения $\lambda = 540 \text{ мμ}$. На рис. 2 видно, что линейная зависимость указанных функций от концентрации пигмента довольно точно выполняется в большом интервале концентраций пигмента.

Мы считаем, что наблюдаемая здесь линейная зависимость функций (1) и (5) от концентрации пигментов обусловлена выполнением для исследуемых сред равенства (8). Этим же можно объяснить хорошее совпадение экспериментальных данных, полученных авторами работ [2, 3, 7–10] при изучении зависимости коэффициентов отражения от поглощающих рассеивающих сред, освещаемых направленным излучением, с теоретическими выводами работы [1].

В случае невыполнения равенства [8], что имеет место для сред со слабыми концентрациями пигмента, наблюдается нарушение линейной зависимости функций (1) и (5) от концентрации пигмента (рис. 2).

Таким образом, уравнения (1) и (5) можно положить в основу при разработке спектрофотометрического метода определения пигментов в рассеивающих эмульсиях и суспензиях, в частности для определения гемоглобина и его дериватов, содержащихся в эритроцитах без их разрушения, и, вероятно, для определения хлорофилла во взвешенных растительных клетках.

2. Спектры отражения могут быть использованы и для определения истинных коэффициентов поглощения сильно поглощающих рассеивающих сред по следующей схеме.

С помощью некоторой сильно рассеивающей слабо поглощающей среды и раствора известного красителя для монохроматического света находится функция (1) или (5) и строится график. Затем к этой рассеивающей среде, свободной от красителей, добавляется определенное количество исследуемого вещества в виде эмульсии или суспензии и по графику определяется коэффициент поглощения. Поскольку необходимо учитывать зависимость коэффициента рассеяния от длины световой волны, то нужно вычислить функции (1) или (5) для различных длин волны исследуемой области.

Применимость описанной схемы для определения спектров поглощения пигментов диспергированного вещества проведена на примере молочного раствора с добавлением эритроцитов, имеющих размеры 7–9 μ и содержащих оксигемоглобин с тремя характерными полосами поглощения в видимой области.

Совпадение вычисленных по этой схеме спектров поглощения оксигемоглобина, содержащегося в эритроцитах, со спектрами поглощения раствора оксигемоглобина вполне удовлетворительное. Отклонения не превышали 2%. В случае необходимости нужно вносить поправки на величину рассеяния исследуемого поглощающего вещества [9].

3. Изучение спектров отражения от эмульсий и суспензий вскрыло еще одну возможность определения концентрации вещества, находящегося в виде взвешенных частиц. Как показано в работе З. В. Жидковой [11], коэффициент отражения зависит от отношения констант поглощения и рассеяния и не зависит в известных пределах от размера частиц и их концентрации. Это справедливо для рассеивающих сред, заполняющих полупространство. Практически же как рассеивающие среды, так и приемные устройства спектральных приборов ограничены размерами. Так, при определении коэффициентов отражения на спектрофотометре СФ-2 поверхность передней стенки кюветы, освещаемая световым потоком, ограничена размерами окна интегрирующей сферы. Это ведет к тому, что с уменьшением плотности рассеивающих частиц проявляется концентрационный эффект, являющийся следствием того, что световые лучи в средах с меньшей концентрацией рассеивающих частиц проникают на большую глубину, а это ведет к значительному их расхождению и уменьшению светового потока, проходящего обратно через окно интегрирующей сферы. Кроме того, увеличение оптического пути лучей приводит к большим потерям за счет поглощения света жидкостью, в которой взвешены частицы. Концентрационный эффект возрастает с уменьшением коэффициента ослабления ($a + \sigma$) и уменьшением площади окна сферы.

Для рассеивающих слабо поглощающих сред концентрационный эффект проявляется настолько значительно, что он может быть использован для разработки метода определения количественного содержания вещества, находящегося в виде взвешенных частиц. Это видно на примере зависимости коэффициента отражения от молока с различной концентрацией взвешенных частиц (рис. 3).

4. Далее исследовалась зависимость величины эффекта Умова от

поглощательной способности вещества. Как показано в работах А. С. Топорца [12, 13] и А. П. Иванова [13], деполаризация отраженного светового потока при освещении объектов плоско поляризованным светом определяется соотношением внешних и внутренних компонентов отраженного света. Э. В. Шпольским высказана мысль о возможности определения концентрации пигмента во взвесах с применением поляризованного света.

В наших опытах рассеивающая среда (молоко с раствором оксигемоглобина) находилась в кювете переменной толщины. Освещение проводилось плоско поляризованным монохроматическим световым по-

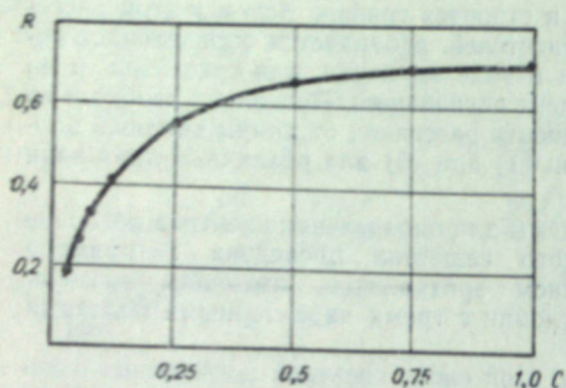


Рис. 3. Зависимость коэффициента отражения от концентрации взвешенных частиц. Единица по оси абсцисс соответствует цельному молоку с жирностью 4,1%.

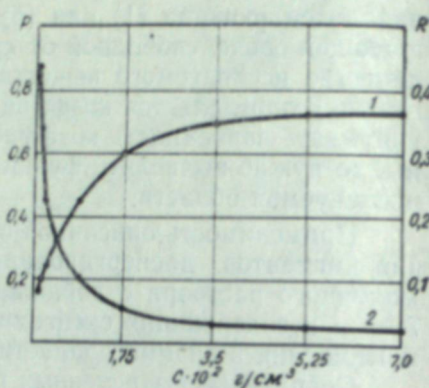


Рис. 4. Зависимость степени поляризации P отраженного потока и коэффициента отражения R от концентрации оксигемоглобина в молочном растворе.

током, падающим перпендикулярно на переднюю стенку кюветы, наблюдение осуществлялось под углом 30° , коэффициент отражения определялся на спектрофотометре СО-2 (рис. 4).

На рис. 4 показаны изменения степени поляризации P отраженного потока (кривая 1) и зависимость коэффициента отражения R (кривая 2) от концентрации пигмента.

Ясно выраженное изменение степени поляризации отраженного по-

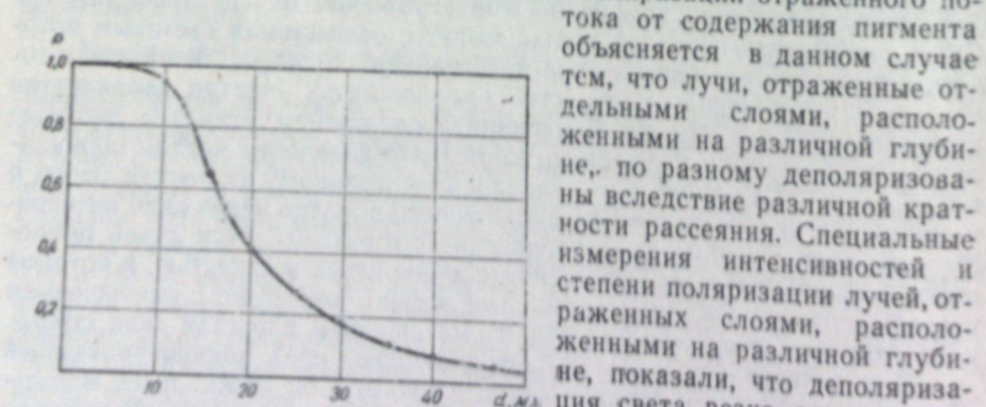


Рис. 5. Изменение степени поляризации проходящего светового потока от глубины светорассеивающего слоя. Молочная среда (разведение 1 : 30) освещалась плоско поляризованным светом.

тока от содержания пигмента объясняется в данном случае тем, что лучи, отраженные отдельными слоями, расположенными на различной глубине, по-разному деполаризованы вследствие различной кратности рассеяния. Специальные измерения интенсивностей и степени поляризации лучей, отраженных слоями, расположенными на различной глубине, показали, что деполаризация света резко возрастает с глубиной (рис. 5). С усилением поглощательной способности вещества доля лучей, отраженных от более глубоких слоев, значительно уменьшается

и общий отраженный поток состоит в основном из лучей, отраженных верхними слоями. Как показывает кривая 1 на рис. 4, изменение степени поляризации особенно значительно в области слабых концентраций. Это позволяет разработать в сочетании с методами, описанными в работах [1—10], спектрофотометрический метод определения концентрации пигмента в рассеивающих поглощающих средах.

Выводы

1. Для исследованных рассеивающих поглощающих взвесей при освещении их направленным излучением показано удовлетворительное соответствие экспериментальных данных с теорией М. М. Гуревича, О. П. Гирина, Б. И. Степанова.

2. Предлагается уравнение, связывающее коэффициент отражения от бесконечно толстого слоя поглощающей рассеивающей взвеси с коэффициентом поглощения пигмента.

3. Исследована зависимость коэффициента отражения и степени деполаризации отраженного светового потока от толщины рассеивающих слоев и концентрации пигмента. Показана возможность разработки спектрофотометрического метода определения концентрации пигмента во взвесах по деполаризации отраженного монохроматического потока световых лучей.

Педагогический институт,
Институт физики СО АН СССР,
Красноярск

Поступила в редакцию
30/V 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Гуревич, Вопросы рациональной классификации светорассеивающих веществ. Тр. ГОИ, т. 6, вып. 57, 1931.
2. О. П. Гирин, Б. И. Степанов, Спектры отражения окрашенных рассеивающих объектов. ЖЭТФ, т. 27, вып. 4, 1954.
3. В. В. Антонов-Романовский, Определение коэффициента поглощения порошкообразных фосфоров. ЖЭТФ, т. 26, вып. 4, 1954.
4. В. Г. Розенберг, Возможность раздельного определения коэффициентов поглощения и рассеяния. ДАН СССР, т. 98, вып. 2, 1954.
5. В. Г. Розенберг, Световой режим в глубине слабо поглощающей рассеивающей среды и некоторые возможности спектроскопии. Опт. и спектр., т. 5, вып. 4, 1958.
6. Е. С. Кузнецов, Теория негоризонтальной видимости. Изв. АН СССР, сер. географ. и геофизич., № 5, 1943.
7. Б. И. Степанов, Ю. И. Чекалинская, О. П. Гирин, Методы определения оптических постоянных светорассеивающих сред. Тр. Ин-та физ. и матем. АН БССР, вып. I, 1956.
8. G. Kortüm, I. Vogel, Die Theorie der diffusen Reflexion von Licht an pulverförmigen Stoffen. L. s. für Phys. Chemie Neue Folge, Bd. 18, H. 1—2, 1958.
9. А. С. Топорец, Исследование поглощения и рассеяния света в пигментах. Опт. и спектр., т. 4, вып. 4, 1958.
10. А. П. Иванов, Некоторые вопросы светометрии светорассеивающих сред. Опт. и спектр., т. 2, вып. 4, 1957.
11. З. В. Жидкова, Об определении истинного поглощения адсорбированных веществ по спектрам диффузного отражения адсорбентов. Тр. комис. по аналит. хим., т. 8, М., 1958.
12. А. С. Топорец, Явление Умова и его физическое истолкование. Изв. АН СССР, сер. физич., т. 14, вып. 4, 1950.
13. А. П. Иванов, А. С. Топорец, Исследование диффузного отражения с применением поляризованного света. ЖЭТФ, т. 26, вып. 3, 1956.

Н. Г. КОЛОМИЕЦ, А. Б. ГУКАСЯН

О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ГЕМОЛИМФЫ ГУСЕНИЦ
СИБИРСКОГО ШЕЛКОПРЯДА

Последние годы характеризуются возросшим интересом к исследованию гемолимфы (крови) насекомых. Большинство работ касается изучения гемолимфы полезных насекомых: тутового шелкопряда [1—4], дубового шелкопряда [5—7] и пчел [8—10]. Но значительные результаты достигнуты при изучении гемолимфы вредных членистоногих — клещей [11], кровососущих мошек [12], представителей семейства белянок [13] и других групп членистоногих.

Картина крови, как правило, исследовалась в норме и патологии организмов. Полученные результаты дают основание для вывода, что гемолимфа, являясь внутренней средой насекомого, отражает физиологическое состояние организма, облегчает диагностику болезней и открывает путь к познанию сущности иммунитета по отношению к патогенным микроорганизмам, энтомофагам и ядам.

В течение ряда лет, занимаясь изучением биологии сибирского шелкопряда (*Dendrolimus sibiricus* Tschetv) и принимая непосредственное участие в мероприятиях по борьбе с этим вредителем, мы убедились в высокой устойчивости взрослых гусениц шелкопряда к применяемым ядам (ДДТ и ГХЦГ), а молодых гусениц — к микробным препаратам. Это побудило нас обратиться к изучению свойств гемолимфы как лабильной системы, изменяющейся в процессе онтогенеза и под влиянием условий внешней среды.

В литературе нет каких-либо сведений о гемолимфе сибирского шелкопряда. Задачей нашего исследования было выяснить общие свойства, морфологию крови, изменение форменных элементов и ферментативных свойств гемолимфы в процессе онтогенеза шелкопряда и под влиянием различных воздействий преимущественно в личиночной стадии. О гемолимфе куколки и бабочки, не являющихся объектом борьбы, собраны предварительные данные, и на них здесь мы будем останавливаться только при необходимости сравнения.

Материалом для исследования служили гусеницы, собранные в очагах их массового размножения в Тувинской автономной области. Препараты готовились в полевой лаборатории в течение двух экспедиционных периодов, что позволяет характеризовать состояние организма с момента выхода гусеницы из яйца: период питания, линьки, диапаузы и метаморфоза.

Методика работы

Мазки для исследования форменных элементов гемолимфы готовились следующим образом. Гусеница зажималась в руке так, чтобы ее ложноножка заполнялась кровью. После стерилизации участка гиподер-

мы спиртовым тампоном наносился укол тоненькой стерильной иглой (минутцей). Капля гемолимфы переносилась на обезжиренное предметное стекло. Далее обработка мазка велась методом, применяемым в лабораторных клинических исследованиях [14]. После сухой и влажной фиксации мазки окрашивались азур-эозином (по Романовскому), а также нейтральротом, метиленовой синью и суданом-III. Лучшие результаты были получены при окраске по Романовскому. Исследование морфологии форменных элементов на мазках производилось под иммерсией при увеличении 90×10 , а нативных препаратов — с помощью системы фазово-контрастного устройства. Подсчет гемоцитов производился в счетной камере Горяева и для сравнения на препаратах — в шести полях зрения фиксированного мазка (с краев и в середине препарата по двум продольным линиям). Всего было исследовано свыше 600 препаратов.

В качестве показателя окислительно-восстановительного потенциала, определяющего физиологическое состояние организма, был исследован фермент каталаза. Каталазное число определялось по Баху и Зубковой [15]. Показатель реакции среды (pH) определен электропотенциометром ЛП-5.

Свойства гемолимфы

Гемолимфа гусениц сибирского шелкопряда представляет собой водянистую, слабо вязкую жидкость бледной травянисто-зеленой окраски. На воздухе она быстро темнеет от меланоза и вязкость ее повышается.

Количество гемолимфы в организме молодых, только появившихся гусениц, настолько ничтожно, что с трудом удается получить каплю. При ранении взрослых гусениц за 1—2 дня перед окукливанием гемолимфа обильно вытекает. Общее количество гемолимфы гусениц VI возраста достигает 30—40% веса их тела, а из наиболее крупных экземпляров удается добыть 1,2 мл крови. В среднем же гусеницы упомянутого возраста выделяют 0,8—1,0 мл гемолимфы. У голодающих гусениц количество гемолимфы резко снижается. У бабочек количество гемолимфы незначительно, и она у них бесцветная.

Реакция гемолимфы может быть оценена как слабо кислая. У диапазирующих гусениц реакция гемолимфы равна 6,37—6,40. Реакция среди гемолимфы питающихся гусениц I—II возрастов по нашим измерениям составила 6,8—7,0, III возраста — 5,8, IV — 5,6, V — 6,2, VI возраста — 6,6—6,8. Перед превращением в куколку pH гемолимфы гусениц выразился величиной 6,9—7,0. Каждая линька сопровождается незначительным изменением pH в сторону кислотности. О связи pH гемолимфы с pH кишечника пока собран недостаточный материал. При ранении взрослых гусениц наблюдается процесс, аналогичный свертыванию крови при кровопускании у позвоночных животных. Свертывание гемолимфы, собранной в капиллярные трубки, заканчивается через 2—3 мин. В капле гемолимфы при комнатной температуре сгусток образуется через 5—7 мин.

Форменные элементы гемолимфы

Единой классификации форменных элементов гемолимфы насекомых еще не существует, не имеется и единой терминологии. Некоторые авторы разделяют форменные элементы гемолимфы только на типы. В более поздних работах намечается тенденция классифицировать клетки по стадиям и классам. Максимальное количество типов гемоцитов в организме насекомых, известное нам по литературным данным, — 32.

Б. А. Шишкин у медоносной пчелы обнаружил 26 стадий гемоцитов и свел их в 5 классов. Иегер (см. [16]) сделал попытку свести многообразие форменных элементов гемолимфы к 10 классам. В этой же статье схематически представлена классификация типов гемоцитов и их возможный онтогенез.

Авторы, изучавшие даже систематически близкие виды насекомых, не стремились придерживаться единой классификации и называли гемоциты по-своему (табл. 1).

Таблица 1

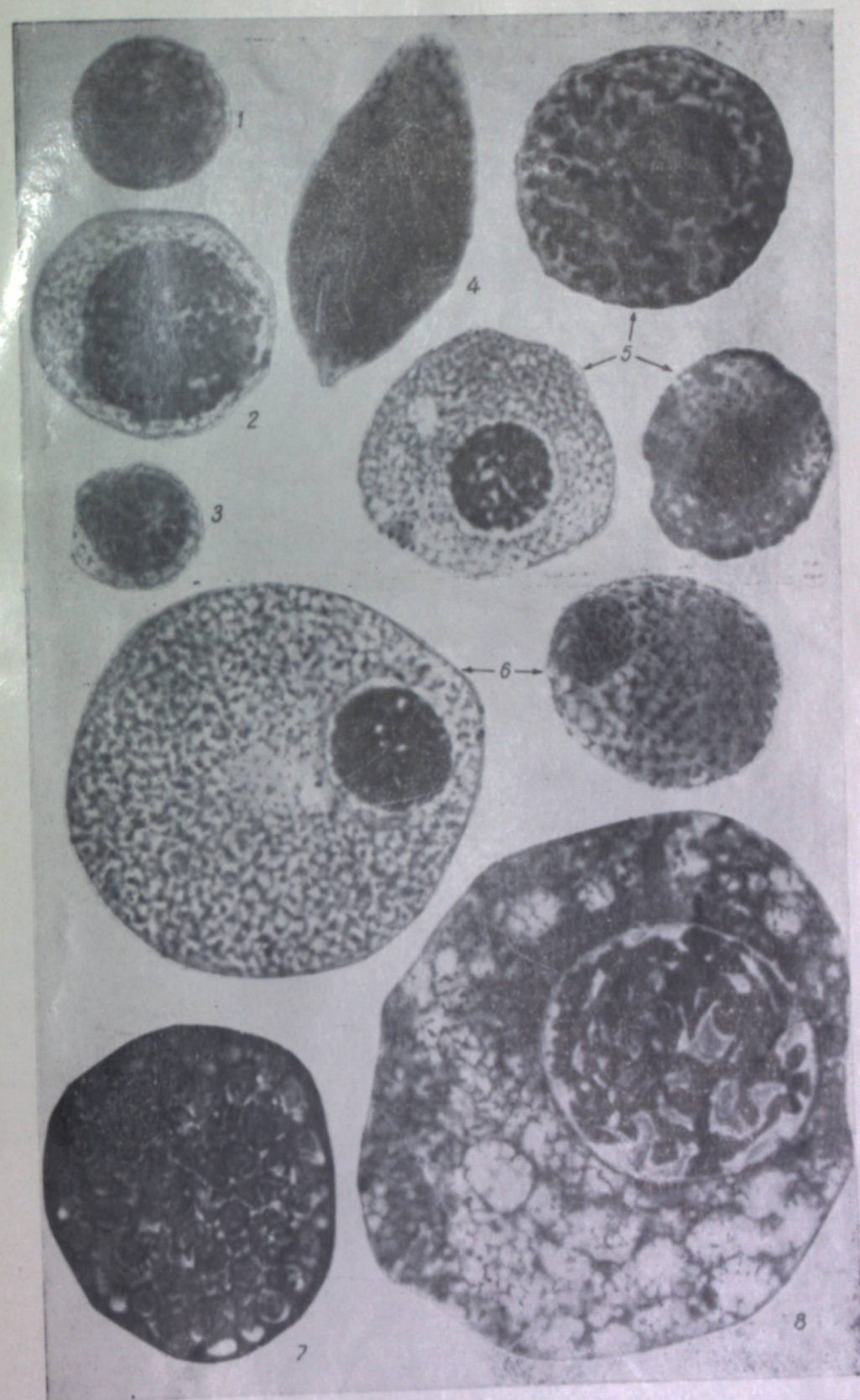
Классификация гемоцитов насекомых
(по литературным данным)

Класс	Yeager (1945) сводная номенклатура	Holland (1909) бабочки и жуки	Paillet (1919) бабочки	Метальников (1922) бабочки	Шишкин (1957) медоносная пчела
1	Пролейкоциты	Пролейкоциты	Макронуклеоциты	Лимфоциты	Плазматоциты
2	Гладко-контур. хромфильные клетки	Пролейкоциты	Макронуклеоциты	Лимфоциты	Плазматоциты
3	Эноцитоподоб- ные клетки	Эноцитонды	Эноцитонды	Эноциты	Эноцитонды
4	Плазматоциты	Фагоциты	Микро-и/или макронуклео- циты?	Лимфоциты и/или лейко- циты	Плазматоциты
5	Подоциты	—	—	—	—
6	Вермиформные клетки	—	—	—	—
7	Цистоциты	Гранулоциты	Макро-и/или микронуклео- циты	Лейкоциты	Эноцитонды
8	Сфероидоциты	Фагоциты и/или сфери- ческие клетки	Макро-и/или микронуклео- циты и/или сфе- рич. клетки	Лейкоциты и/или лимфо- циты и/или сфе- рич. клет- ки	Эноцитонды
9	Эруптивные клетки	Деопоциты	Сферические клетки	Сферические клетки	Эноцитонды
10	Дегенератив- ные клетки	—	—	Пустые сфери- ческие клетки	—

Гемолимфа гусениц сибирского шелкопряда при осмотре капли в фазово-контрастном микроскопе обнаруживает разнообразие клеточных форм, не укладывающихся ни в одну из приведенных классификаций. Поэтому мы сочли необходимым многообразие гемоцитов свести в типы, придерживаясь в этом вопросе работ К. С. Богоявленского (1932) и И. А. Рубцова (1959), поскольку они в какой-то мере обобщают приведенные в табл. 1 классификации клеток и более доступны советским исследователям.

Осмотр препаратов, окрашенных по Романовскому, позволяет выделить 8 наиболее постоянных типов лейкоцитов: 1 — пролейкоциты; 2 — макронуклеоциты, 3 — микронуклеоциты, 4 — фагоциты, 5 — эноциты, 6 — эноцитонды, 7 — зернистые гемоциты, 8 — адипоциты. Кроме того, встречались клетки, которые мы затруднились отнести к какому-либо из перечисленных типов.

1. Пролейкоциты — очень мелкие округлые клетки (рис., 1) с большим ядром и узкой каймой базофильной протоплазмы. Величина клеток — 7—9 мк, ядра — 6—7 мк. При окраске, по Романовскому, хорошо видны гранулы в цитоплазме. Этот тип гемоцитов встречается у гу-



Форменные элементы гемолимфы гусениц сибирского шелкопряда (объяснения в тексте).

сениц всех возрастов, но в различном количестве. У гусениц I возраста, как и у других чешуекрылых, пролейкоциты составляют 12—13% от общего количества форменных элементов гемолимфы. С возрастом гусениц количество этих клеток повышается, но после зимовки количество пролейкоцитов несколько меньше, чем в другое время.

Общее количество пролейкоцитов заметно увеличивается также при заражении бактериями, паразитами и при голодании.

2. Макронуклеоциты — довольно крупные сферические клетки (рис., 2) диаметром 14—18 мк. Ядра крупные, составляют около $\frac{3}{4}$ диаметра клетки. Окраска метиленовой синью выявляет мелкие белковые гранулы в цитоплазме. Макронуклеоциты способны к делению и дают начало аналогичным клеткам. В мазках из гусениц первого возраста количество макронуклеоцитов составляет до 87%, т. е. основную массу клеток. В гемолимфе гусениц количество этих клеток снижается, начиная с III возраста и в VI возрасте падает до долей процента. При инфицировании гусениц и их метаморфозе количество макронуклеоцитов возрастает.

3. Микронуклеоциты — некрупные округлые клетки (рис., 3) размером 10—12 мк с небольшим компактным, эксцентрично расположенным ядром, которое обычно окрашивается в темно-фиолетовый цвет. В цитоплазме микронуклеоцитов наблюдается много мелких вакуолей, по-видимому, белковой природы, плохо окрашивающихся суданом-III. Эти клетки обнаружены во всех стадиях (кроме первой). В гемолимфе здоровых питающихся гусениц количество микронуклеоцитов составляет 3—4%, но в период метаморфоза их количество может достигнуть 25% от общего количества гемоцитов. При патологическом состоянии организма количество микронуклеоцитов также возрастает.

4. Фагоциты — веретеновидные (рис., 4), овально-вытянутые клетки размером 9—21 мк. По общепринятому мнению, фагоциты выполняют защитную функцию и способны активно передвигаться в гемолимфе с помощью псевдоподий. Возможно, что клетки, представленные на рис. 3, и являются такими подвижными фагоцитами. В препаратах гемолимфы здоровых гусениц количество фагоцитов, как правило, незначительно (до 10%), а у гусениц самого младшего возраста они совсем не обнаружены. При заболевании гусениц количество фагоцитов возрастает до 20—25%, а с превращением в куколку увеличивается еще больше.

5. Эноциты — округлые или овальные (рис., 5) клетки с небольшим компактным ядром. Размер клеток 12—16 мк, ядро с четкой структурой, состоящей из грубых глыбок, расположено в середине гемоцитов и занимает около $\frac{1}{3}$ диаметра клетки. В препаратах клетки этого типа обнаруживаются, начиная с III возраста гусениц. Количество гемоцитов этого типа доходит до 20% от общего числа клеток.

6. Эноцитониды — клетки размером 12—13 мк, но иногда встречаются очень крупные (рис., 6). Для эноцитонидов характерна круглая форма клетки, эксцентрично расположенное маленькое ядро, в цитоплазме почти всегда имеется базофильная зернистость. Зрелые эноцитониды выделяются в препаратах ярким лимонно-желтым цветом включений цитоплазмы. Количество этих клеток у отдельных взрослых гусениц составляет 20—30%. Возможно, что эноцитониды принимают участие в ферментативных процессах гемолимфы и обеспечивают высокую устойчивость гусениц к органосинтетическим инсектицидам.

7. Зернистые гемоциты хорошо отличимы от других клеток (рис., 7) по многочисленным гранулам. Размер клеток до 20 мк. Ядро у живых клеток не видно и выявляется лишь при окраске трипановой синей. По мере созревания клетки ядро сдвигается к периферии и у зрелых

клеток не обнаруживается. В цитоплазме зернистых гемоцитов обнаруживаются жировые и белковые включения. Клетки чаще встречаются в гемолимфе зимующих гусениц V возраста. В гемолимфе питающихся гусениц клетки этого типа встречаются редко.

8. Адипоциты — хорошо заметные (рис., 8), но редко встречающиеся, неправильно-округлые, величиной до 30—32 мк клетки. Ядро относительно большого размера с рыхлыми хроматиновыми тяжами.

В цитоплазме хорошо видно большое число крупных лакун, невоспринимающих окраску по Романовскому. По-видимому, это жировые включения, растворяющиеся при фиксации мазков спиртом. Обнаружены они только у взрослых гусениц.

На основе изучения соотношений различных типов клеток в гемолимфе здоровых гусениц сибирского шелкопряда можно составить ориентировочную возрастную гемограмму (табл. 2). По поводу данных, при-

Таблица 2

Гемограмма здоровых гусениц шелкопряда

Возраст гусениц	Клетки гемолимфы, %						
	пролейкоциты	макронуклеоциты	микронуклеоциты	фагоциты	эноциты и эноцитоподобные	зернистые гемоциты	адипоциты
I	12	86	2	—	—	—	—
II	74	13	5	8	—	—	—
III	64	4	5	11	16	—	—
IV	56	8	16	12	7	—	—
V	72	2	2	4	20	ед.	ед.
VI	71	1	3	4	21	ед.	ед.

веденных в табл. 2, мы должны высказать некоторые соображения.

Как упоминалось выше, у только что родившихся гусениц очень трудно получить достаточное количество гемолимфы из-за малых размеров. Поэтому приведенные данные о гемолимфе гусениц I возраста являются приближенными, но они открывают мало известное соотношение гемоцитов в сравнении со взрослыми гусеницами.

В последующих возрастах можно наблюдать определенные закономерности изменения гемоцитарной формулы.

Количество пролейкоцитов в гемолимфе гусениц всегда остается преобладающим, уменьшаясь в тех стадиях, которые уходят на зимовку (III возраст). После зимовки, с возобновлением питания, долевое участие пролейкоцитов увеличивается. Количество макронуклеоцитов с возрастом, исключая диапаузирующий возраст, уменьшается. Доля микронуклеоцитов почти постоянна, за исключением IV возраста. Число фагоцитов велико в период, предшествующий зимовке, во время диапаузы и вслед за ней. Во взрослой стадии (V и VI возраст) на фоне общего увеличения численности гемоцитов относительное число фагоцитов остается постоянным.

Количество эноцитов оказалось увеличенным в период перед диапаузой и метаморфозом.

Общее количество форменных элементов и каталазное число

Параллельно изменению количества клеточных элементов в гемолимфе гусениц сибирского шелкопряда в процессе онтогенеза изменяется и ее окислительно-восстановительный потенциал. С помощью счетной

камеры Горяева получены следующие цифровые данные (табл. 3), характеризующие свойства крови. Из таблицы предыдущего изложения видно, что с возрастом гусениц при общем преобладании в гемолимфе пролейкоцитов соотношение форменных элементов изменяется в сторону увеличения доли генетически более старых форм клеток. Наряду

Таблица 3

Показатели окислительно-восстановительного потенциала гусениц сибирского шелкопряда

Характеристики	Возраст гусениц					
	I	II	III	IV	V	VI
Количество гемоцитов	155—190	290—350	450—500	480—550	500—580	510—600
Каталазное число	0,45—0,70	0,80—0,90	1,90—1,95	1,10—1,20	1,20—1,30	1,30—1,50

с этим неполным замещением одних типов гемоцитов другими, общая численность форменных элементов с возрастом увеличивается. Даже в пределах первого возраста оно заметно возрастает. Если в гемолимфе только что отродившихся гусениц насчитывалось в среднем 155 гемоцитов, то через несколько дней у питающихся гусениц их насчитывалось 190. Резкое возрастание количества гемоцитов наблюдается после линьки в III возрасте и наибольшего значения достигает в VI возрасте.

Начиная с III возраста, гусеницы обнаруживают повышенную стойкость к инсектицидам, микробным препаратам и неблагоприятным климатическим условиям. И это понятно. В III возрасте повышается интенсивность питания гусениц, меняется характер поедания хвои. Обычно гусеницы в этом возрасте уходят на первую зимовку и накапливают запасы жира, необходимые для диапаузы. Наряду с процессами роста, преобладающими в двух первых возрастах, здесь уже ясен процесс накопления липидов.

Надежным показателем физиологического состояния гусениц шелкопряда является каталазное число по Баху и Зубковой. Окислительно-восстановительный потенциал гемолимфы у отродившихся гусениц очень низкий. Возможно, что в связи с этим бывает высокая, так называемая «детская» смертность гусениц в природе и большая чувствительность к ядам и инфекции. К концу первого возраста каталазное число увеличивается, и во втором возрасте потенциал почти не меняется. У гусениц третьего возраста, уходящих на зимовку, каталазное число удваивается. В последующих двух возрастах окислительно-восстановительный потенциал гемолимфы несколько снижается, но остается на высоком уровне.

В последнем, IV возрасте, каталазное число увеличивается до 1,50, а в период окукливания достигает 2,20. Каталазное число куколки шелкопряда — 10,88—11,56. Это объясняется тем, что каталаза принимает активное участие в метаморфозе — разрушении старого организма гусеницы и построении организма бабочки.

Изменение гемолимфы под воздействием различных факторов

Наряду с исследованием гемолимфы здорового организма, мы пытались выяснить, какие изменения происходят в ней под воздействием дуста дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ), микробных препаратов (*Bacterium prodigiosum* и *Bacillus dendrolimus*), смеси ДДТ со споровой культу-

рой (*Beauveria bassiana*), санинормального раствора соляной кислоты, едкого натрия, серной кислоты, а также под влиянием холода и голодания.

Из перечисленных факторов мы остановимся на двух, связанных с истощением вредителя химическими и микробиологическими средствами.

При отравлении гусениц ДДТ через 10 часов после опыливания или опрыскивания количество форменных элементов, главным образом фагоцитов, увеличивается вдвое и становится заметным распад гемоцитов, выражающийся в разрушении ядра пролейкоцитов и гибели фагоцитов. Спустя еще 10 часов количество гемоцитов у отравленных гусениц становится ниже нормы и смерть наступает при усугубляющемся общем лизисе клеток гемолимфы.

При инфицировании гусениц микробными препаратами общее количество гемоцитов удваивается через 5 часов, а через 10 часов увеличивается почти в три раза. Через 15 часов начинается лизис форменных элементов гемолимфы от внедрившихся бактериальных клеток, а через 30 часов в камере насчитывалось не более 80 гемоцитов.

Воздействуя на взрослых гусениц шелкопряда смесью ДДТ с взвесью спор мускардинных грибов, прорастание гриба боверии в организм гусениц не наблюдали.

Выводы

1. Гемолимфа гусениц сибирского шелкопряда по общим свойствам и составу гемоцитов близка к другим представителям отряда чешуекрылых. Однако гемоцитарная формула гусениц сибирского шелкопряда отличается от описанных в литературе личинок членистоногих (например, бабочек) соотношением типов форменных элементов и изменяется в процессе онтогенеза.

2. Количество форменных элементов и каталазное число с возрастом гусениц увеличивается. Наиболее существенные изменения этих показателей приходятся на периоды, предшествующие диапаузе и метаморфозу.

3. Одной из причин высокой устойчивости взрослых гусениц (V—VI возраста) к ДДТ может являться повышенное содержание в гемолимфе форменных элементов типа эноцитов и эноцитоподобных клеток, которым отводятся защитные функции.

Биологический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
20/IV 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Коц, Материалы к нормальной и патологической гистологии шелкопряда. Арх. анат., гистол. и эмбриол., т. XII, вып. I, М., 1938.
2. Т. А. Оцхели, Изучение гемограммы гусениц тутового шелкопряда в условиях измененного режима питания. Тр. Ин-та зоол. АН Груз. ССР, т. XIII, Тбилиси, 1954.
3. Т. Т. Ованесян, О форме клеток гемолимфы гусениц тутового шелкопряда при различных физиологических состояниях организма. Зоол. журн., вып. I, 1951.
4. Т. Т. Ованесян, Гемолимфа тутового шелкопряда и изменения, происходящие в ней под влиянием вируса желтухи. Тр. Тбилис. науч.-иссл. ин-та шелководства, Тбилиси, 1954.
5. М. И. Сиротина, Патологические изменения форменных элементов гемолимфы и дубового шелкопряда. Культура дубового шелкопряда в СССР. Тр. Совещ. комис. шелководства за 1944—1946 гг., 1948.
6. М. И. Сиротина, Генезис форменных элементов крови у здоровых и больных желтухой гусениц и бабочек дубового шелкопряда. Докл. ВАСХНИЛ, № 4, М., 1949.

7. М. И. Сиротина, Гистологический метод определения жизнеспособности дубового шелкопряда. Зоол. журн., т. XXXVI, вып. 10, 1957.
8. Б. А. Шишкин, Форменные элементы гемолимфы медоносной пчелы. Часть I. Морфология. Уч. зап. Бур.-Монг. гос. пед. ин-та, вып. XII, Улан-Удэ, 1957.
9. Б. А. Шишкин, Форменные элементы гемолимфы медоносной пчелы. Часть II. Гемолимфа личинки, куколки. Уч. зап. БГПИ, вып. XV, Улан-Удэ, 1958.
10. Б. А. Шишкин, Форменные элементы гемолимфы медоносной пчелы. Часть III. Изменения гемоцитов при некоторых состояниях пчел. Уч. Зап., БГПИ, вып. XVII, Улан-Удэ, 1959.
11. И. К. Теравский, О форменных элементах гемолимфы клещей семейства *Argasidae*. Зоол. журн., XXXVI, вып. 10, 1957.
12. И. А. Фубцов, Гемолимфа и ее функции у мошек. Энтомол. обзор., XXXVIII, 1, 1959.
13. Т. А. Примак, Картина крови у представителей семейства *Pieridae* при заболеваниях и заражении паразитами. Сб. Биологический метод борьбы с вредителями растений. Изд. УАСХН, Киев, 1959.
14. А. Я. Альтгаузен, Лабораторные клинические исследования. Медгиз, 1959.
15. Б. И. Збарский, И. Б. Збарский, А. И. Солицев, Практикум по биологической химии, Медгиз, 1954.
16. S. C. Munson, The hemocytes, pericardial cells, and fat body. In: K. D. Roeder (editor), *Insect physiology*. New-York and London, 1953.
17. С. К. Богоявленский, О форменных элементах крови насекомых. Арх. анат., гистол. и эмбриол., № 2, т. XI, Л., 1932.

В. И. БЫЧКОВ

ЛИНЕЙНАЯ ЭРОЗИЯ В СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ УСТЬ-ОРДЫНСКОГО БУРЯТСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ОКРУГА ИРКУТСКОЙ ОБЛАСТИ

Северная часть Усть-Ордынского национального округа Иркутской области находится в пределах лесостепной части Приангарья, захватывая бассейны рек Осы, Унги и Иды, впадающих в Ангару (рис.).

Приангарье отличается своеобразными особенностями рельефа, климата и растительности. Здесь на небольших расстояниях уживаются участки полусухой степи и тайги. Земледелие в Приангарье сравнительно молодое, поэтому линейная эрозия здесь представляет несомненный интерес по характеру своего развития, а также потому, что о ней не имеется никаких сведений (см. рис.).

Описываемая территория занимает южную часть Средне-Сибирского плоскогорья, сложенного породами ниже- и верхнекембрийского возраста. Нижнекембрийские отложения, представленные в основном доломитами и известняками, выходят по бортам долин рек Иды, Унги и Осы [1].

Водоразделы рек, вершины столовых возвышенностей сложены трудноразмываемыми песчаниками усть-талийского горизонта верхнего кембрия. Местами на размытой поверхности кембрия залегают юрские озерно-континентальные отложения — так называемые «галечники» [2, 3]. Они распространены в нижней части бассейна р. Иды и ее притока Тарасы, в нижнем течении р. Осы (по левобережью) и в верховье бассейна р. Унги.

Четвертичные отложения по генетическому признаку разделяются на элювиальные, мощность которых достигает не более 1,5 м; делювиальные и делювиально-пролювиальные мощностью до 18 м, представленные лесами и лессовидными породами различного механического состава, среди которых преобладают среднесуглинистые разности. Аллювиальные отложения достигают мощности 2—4 м.

По мере поднятия территории в кайнозое [4] водная эрозия привела к глубокому расчленению плоскогорья и созданию структурно-скульптурных форм рельефа. На формирование мезо- и микрорельефа большое влияние оказали карстовые процессы и просадочность лессовых пород, которая является, по всей вероятности, следствием мерзлотных деформаций трещинно-полигонального типа [5].

В области распространения песчаников, бронирующих водоразделы, преобладают столовые возвышенности с крутыми склонами солнечной экспозиции и пологими теневыми. Это область наибольших абсолютных высот (до 1000 м) и наибольшей глубины расчленения. Там, где бронирующих пород нет, наблюдается «пластовая ступень» с резко уменьшенными высотами [4], с пологоувалистыми формами возвышенностей и незначительной глубиной расчленения.

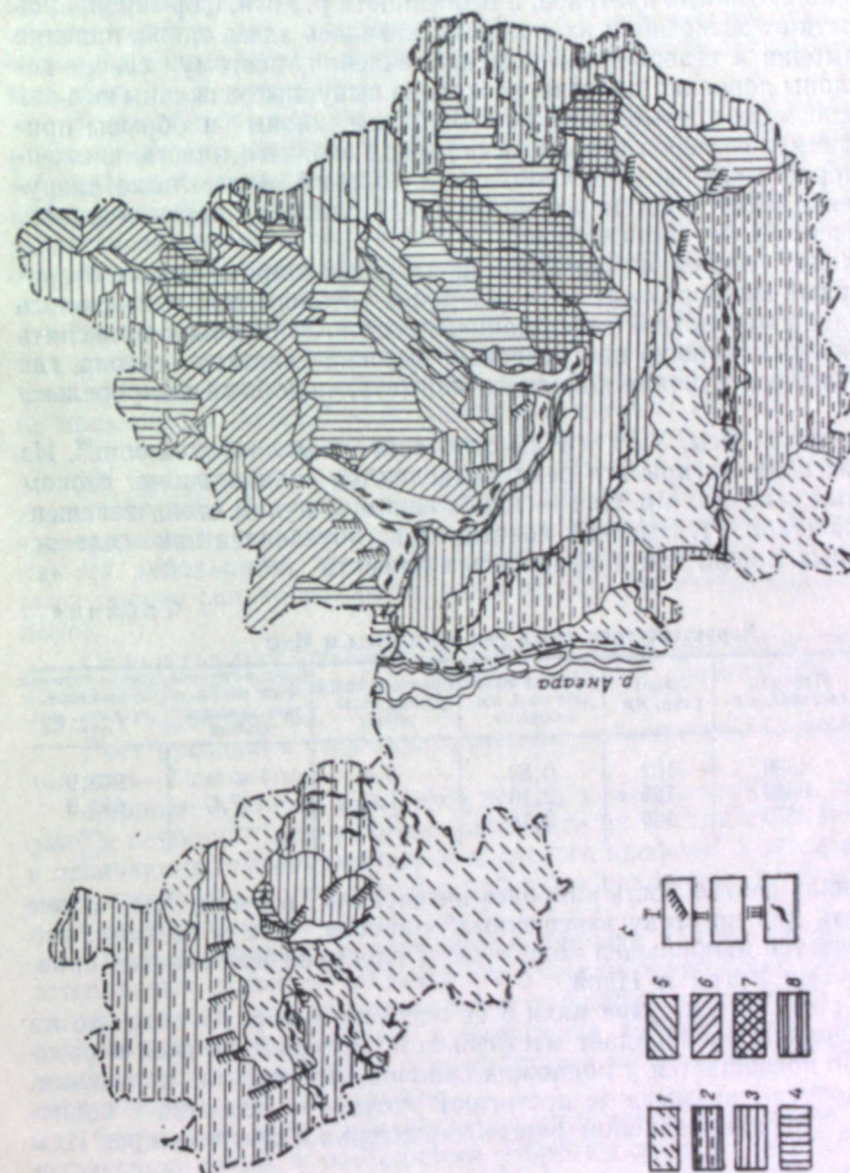


Схема глубин вертикального расчленения территории Нукутского, Онинского, Боканского районов Усть-Ордынского Бурятского национального округа Иркутской области и распространение на ней линейных форм эрозии.

Глубины вертикального расчленения рельефа в метрах: I — 40—80; 2 — 80—120; 3 — 120—160; 4 — 160—200; 5 — 200—240; 6 — 240—280; 7 — 280—310; 8 — свыше 320. I — территория интенсивного оврагообразования; II — территория, охваченная интенсивным оврагообразованием; III — места распространения террасовых промывов.

Долины рек Унги и Осы имеют асимметричное строение берегов. Правые берега их круто обрываются к пойме, левые полого опускаются комплексами террас. Долина р. Иды отличается отсутствием надпойменных террас, оба коренных берега ее круто обрываются к пойме. Наблюдается явное несоответствие ширины долин с размерами водотоков и наличие сухих долин — явление, характерное для карстующих областей.

Борта долин многих притоков, в особенности р. Унги, формировались в зависимости от экспозиции их склонов, сказалось здесь также падение пластов кембрия в северо-восточном направлении, поэтому северо-восточные склоны довольно пологие, несколько выпуклые, а склоны юго-западной экспозиции крутые, вогнутые. Большие уклоны и обрывы приурочены преимущественно к области перехода верхнего пласта, сложенного трудноразмываемыми песчаниками, в нижний, более легко разрушаемый денудацией пласт мергелей и глин. Подобная закономерность была отмечена И. В. Лучицким [5].

На склонах теневой экспозиции и на террасах широко развит бугристо-западинный микрорельеф, происхождение которого, как указывалось выше, связано с мерзлотной деформацией грунтов. Этим можно объяснить то, что на южных, хорошо прогреваемых высоких участках склона, где менее сказывалось влияние холодного климата, подобный микрорельеф отсутствует.

Бассейны рек Осы, Унги и Иды относятся к маловодной зоне*. Из всех рек бассейна Ангара эти реки выделяются наибольшим стоком растворенных веществ, а р. Оса — наибольшим модулем стока взвешенных наносов (табл. 1). Высокий ионный сток обусловлен как соленостью горных пород, так и аридностью климата.

Таблица 1

Характеристика стока рек Унги, Осы и Иды

Название реки	Площадь бассейна, км ²	Длина реки, км	Среднее падение на 1 км длины, м	Средне-годовой расход воды, м ³ /сек	Средне-годовой сток взвешенных наносов, г/м ² сек	Средне-годовой сток ионов, мг/л сек. по [7]
Унга . . .	4390	152	0,53	5,4	—	915,9
Оса	3550	195	2,18	11,2	142,0	686,6
Ида	2570	189	2,18	5,0	—	—

Эрозионная деятельность наиболее интенсивна в русле Осы, о чем можно судить как по стоку взвешенных наносов, так и по тому, что р. Оса отличается наибольшей водностью и глубиной врезания по сравнению с реками Унгой и Идой.

Малый сток Унги и сухие пади в ее бассейне говорят о том, что на склонах ее долины преобладает местный сток, который, по всей вероятности, сильно поглощается у подножия склонов карстовыми полостями. Поэтому продукты размыва не достигают русла и отлагаются у подножия склонов. Подобная закономерность характерна и для долин рек Иды и Осы.

Согласно делению эрозионных форм по Д. Л. Арманду [8], нами для Приангарья выделены следующие наиболее широко распространенные линейные эрозионные образования:

1 — струйчатые размывы; 2 — склоновые промоины приводораздельные; 3 — склоновые промоины террасовые (а — надбровочные, б — подбровочные); 4 — овраги.

* Данные по стоку взвешенных наносов имеются только для р. Осы (Л. К. Давыдов [6] — на основании 1 года наблюдений).

Струйчатые размывы почвы образуются на пашнях и на выгонах по крутым склонам террас в результате сильных дождей. Глубина их колеблется от 2 до 30 см, поэтому на пашнях они могут быть устранены сельскохозяйственными орудиями при обработке почвы [8, 9]. Длина размывов достигает 500 м (на пашнях). Вынос струйчатыми размывами почвы с пашни может достигать до 60—100 м³/га за один год. При обработке почвы эти размывы ликвидируются. В данном случае обычно говорят не о линейной эрозии, а о плоскостной, так как слой почвы разравнивается и происходит уменьшение общей мощности верхних почвенных горизонтов.

Иначе обстоит дело со струйчатыми размывами на склонах, занятых растительностью, глубина их та же, что и на пашнях, зато длина значительно меньше и выражается лишь в десятках метров. Так как эти размывы в отличие от размывов на пашнях не заравниваются в результате сельскохозяйственной обработки почвы и развитие их по существу представлено самим себе, они, несмотря на незначительные размеры, опасны тем, что могут перерасти в овраги.

Приводораздельные промоины встречаются на безлесных крутых склонах солнечной экспозиции столовых возвышенностей. На 1 км склона по ширине обычно насчитывается 100—120 промоин. Глубина промоин достигает 3—5 м, длина варьирует от 10—15 до 500 м.

Начинаясь от приводораздельной бровки, при уклоне поверхности 18—22° промоины прорезают делювий склона и по мере его выполаживания затухают. На склонах, угол которых не превышает 14—15°, развитие промоин не наблюдается. У водораздельной бровки промоины начинаются небольшими циркуобразными водосборами, которые образуют полосу сильно размытых почв, вплоть до обнажения материнских пород.

Отличительная особенность промоин в том, что они не переходят на водораздел, это объясняется устойчивостью к размыванию пород, слагающих водоразделы.

Рост промоин в глубину, по нашим наблюдениям, в 1959 г. составлял до 5—7 см в год.

Вершина промоин находится всегда в стадии выноса и растет в ширину и глубину. Средняя и нижняя части их находятся в фазе переноса и отличаются ступенчатостью продольного профиля. Конуса выноса промоин постепенно прорезаются струйчатым размывом, и промоина растет вниз со скоростью от 20—30 см до 2 м в год.

Приводораздельные промоины возникают только на обезлесенных, оstepенных склонах. Частично это участки реликтовых степей [10], но большая часть открытых склонов в прошлом была занята лесом, который был позднее уничтожен в результате хозяйственной деятельности человека. Нужно отметить, что промоины как бы следуют за границей отступления леса по склонам.

Отсутствие леса и неурегулированная пастба приводят к сильному иссушению почвы, в особенности у бровки склона, что ведет к изреживанию растительности. Образующиеся при передвижении скота тропы, которые обычно выражены у бровки, и частично углубления, оставшиеся от трелевки леса, служат первыми водотоками, ведущими к развитию промоин.

Приводораздельные промоины Приангарья резко отличаются от одноименных форм западной части страны. Так, по Г. В. Занину [11], в средней полосе России приводораздельные промоины начинаются выше бровки террас на склонах менее 5°. Густота расчленения ими склона там значительно меньше, чем в Приангарье.

Приводораздельные и в той же мере береговые промоины отличаются резкостью эрозионных форм, характерной для засушливых областей [12, 13], и напоминают формы эрозионного рельефа, описанные А. В. Нацким [14] на территории Закаспия.

Склоновые террасовые промоины, в отличие от приводораздельных, располагаются по склонам террас, единично, группами или сплошной полосой. Они могут быть подбровочными, напоминая этим приводораздельные, но отличаются от них размерами и тем, что могут переходить за бровку, то есть в надбровочные. Надбровочные промоины рассекают склон террасы выше бровки и часто переходят в овраги.

Надбровочные промоины наблюдаются чаще там, где террасы сложены лессовидными суглинками. В местах выхода мергелей преобладают подбровочные промоины. Величина их зависит от высоты террас: чем последние выше, тем длиннее промоины. В общей сложности длина промоин колеблется от нескольких метров до 50—70 м при глубине 2—3 м.

Надбровочные промоины почти всегда имеют более крутые стенки. В подбровочных промоинах стенки постепенно осыпаются, и водоразделы между ними приобретают дугообразную форму. Часто подбровочные промоины в вершине имеют циркообразный водосбор. По мере врезания промоин в глубь террасы в верхней ее части иногда обособливается водосбор, по всей вероятности, суффозионного характера. В нижней части промоин накапливается пролювий, слой которого постепенно растет вверх, и, таким образом, происходит как бы выполаживание склона.

Основной причиной возникновения террасовых и береговых промоин является неумеренный выпас скота по склонам речных долин. Возникновение единичных промоин часто связано с дорожной сетью и нарушением дернины почвенного покрова проходящими сельскохозяйственными машинами.

Несколько слов следует сказать о промоинах, возникающих по кюветам дорог и на дорогах. Они тянутся в длину иногда до 1—1,5 км и служат одной из причин зарождения оврагов.

Овраги приурочены в основном к лессовидным отложениям и к территории с большой глубиной вертикального расчленения рельефа. На рассматриваемой территории оврагообразование особенно развито в бассейне р. Осы. Для ее притока Обусы густота овражной сети составляет по левобережью от 0,6 до 1,0 км/км², для правобережья — 0,45 км/км², для притока Кахи — 0,2 км/км² (по левобережью). Для Осы между устьем Кахи и поселком Прохоровка овражная сеть достигает 1,0 км/км².

На остальной территории этой части округа встречаются только отдельные овраги, за исключением правобережья рч. Нукутки с густотой расчленения оврагами 0,4 км/км². В особенности незначительно развитие оврагов в юрских отложениях. Малая водопроницаемость пахотных дерновых бурых почв, имеющих большое распространение в зоне юрских отложений, приводит к довольно большой величине стока, что, казалось, должно привести к сильному размыву склонов террас. Но, несмотря на это, развитию овражной сети здесь препятствуют твердые породы (доломитизированные известняки) нижнего кембрия, выступающие по бортам падей, а также незначительный базис эрозии. Сток по падам во время ливней достигает огромной мощности. Так, в июне 1958 г. во время ливня временный паводок, образовавшийся по падам, выходящим непосредственно к Ангаре, достигал такой мощности, что двигал камни весом до тонны и более.

В большинстве случаев овраги вложенные, часто вторичные, по форме вытянутые с незначительным разветвлением. Длина их колеблется от сотен метров до 1—3 км. Глубина достигает 10—20 м при ширине 10—30 м.

Скорость роста оврагов весьма различна. Овраги, имеющие большой водосбор, обычно увеличиваются в длину со скоростью свыше 2 м в год (овраг по дороге с. Улан-Обусы на Кутанку). Овраги с небольшим водосбором быстро прекращают свой рост.

Часто в оврагах наблюдается ступенчатость русла, обусловленная вскрыванием горизонтов песчаников и мергелей. Склоны оврагов, в особенности северные, быстро покрываются лесной растительностью. Многие овраги, судя по растущим деревьям в их устьях, возникли 150—200 лет назад, в то время, когда земледелие носило еще зачаточный характер. Поэтому их возникновение, по нашему наблюдению, связано в первую очередь не с земледелием, а с размывом дорожной сети и скотопогонных троп, на фоне общего обезлесения территории. Влияние пахоты сказалось позднее.

Скотопогонные тропы и дороги опускаются с террас к пойме обычно по древнеэрозионным понижениям, вследствие чего образующиеся первичные размывы, имея достаточный водосбор, перерастали в овраги. Примером этому могут служить овраги, возникшие на дорогах из с. Кутанка на с. Улан-Обуса, из с. Нукуты на с. Верхний Хамкар, из с. Верхний Хамкар на с. Залман. С распахиванием территории шло увеличение стока с полей, который находил себе дорогу в балках, образуя донные овраги, или в склоновых промоинах, размывая их до величины оврагов.

В целом линейная эрозия в Приангарье отличается следующими специфическими чертами:

1. Реки лесостепной части отличаются большим выносом растворенных солей с территории бассейна. По содержанию солей до 1 г/л они сходны с реками Средней Азии. Сток взвешенных наносов с 1 км² бассейна р. Осы является наибольшим из всех рек бассейна Ангары.

2. Значительная часть территории, подверженной размыву, приходится на площади, охваченные приводораздельными и террасовыми промоинами.

3. Приводораздельные промоины резко отличаются от других форм линейной эрозии не только особенностями роста (рост их в длину осуществляется концевым размывом), но и тем, что они не переходят в овражную стадию. Внешне они напоминают формы эрозии, характерные для засушливых областей. Развиваются они почти исключительно на склонах столовообразных водоразделов.

4. Оврагообразование имеет локальное распространение и приурочено в основном к наиболее глубоко расчлененной части территории с рыхлыми отложениями.

5. Размывы склонов и берегов гидрографической сети менее выражены на склонах теневой экспозиции. Это объясняется тем, что склоны теневой экспозиции более пологие по сравнению с южными, а, кроме того, наличие на них бугристо-западный микрорельефа ослабляет поверхностный сток.

6. Происхождение линейных форм эрозии связано с обезлесением территории, увеличением распаханности ее без соблюдения каких-либо почвозащитных мероприятий, неурегулированной пастьбой на крутых склонах и прокладкой дорожной сети на них без принятия мер для предупреждения их размыва.

Территория, где развита линейная эрозия, становится непригодной к дальнейшему сельскохозяйственному использованию. Но вред, наносимый линейной эрозией народному хозяйству, складывается не только из площадей, захваченных размывом. Продукты выноса из оврагов, промоин заносят луга и пастбища, захватывая значительные площади этих угодий. Так, конуса выносов из оврагов в долине р. Обусы (приток Осы) достигают в длину до 200 и более метров, толщиной до 20—50 см. Продукты выноса ввиду богатства солями слагающих пород (кембрийских отложений) играют, по всей вероятности, не последнюю роль в засолении почв отрицательных форм рельефа. Уничтожение лесов, развитие оврагов и размывов ведет к общему дренированию территории и изменению ландшафта в сторону остепнения и вторичного засоления почв.

По левобережью Ангары линейная эрозия выражена в форме приводораздельных промоин и промоин берегов гидрографической сети. Оврагообразование здесь незначительно. По правобережью (в особенности в северо-восточной его части) резко выражено оврагообразование и также широко распространены размывы приводораздельных склонов и берегов гидрографической сети.

В табл. 2 приводятся данные по некоторым колхозам о наличии эродированных площадей. В настоящее время эти площади используются под выпас. Такое использование вряд ли может приостановить дальнейшее развитие линейной эрозии. В данный момент необходимо провести лесомелиоративные работы для ликвидации роста эрозионных размывов и их задернения.

Таблица 2
Площади колхозов Усть-Ордынского Бурятского округа, охваченные линейной эрозией

Наименование колхозов	Площадь зем- лепользова- ния, га	Площадь пашни, га	Площадь пастбищ, га	Площадь, охваченная линейной эрозией			
				га	% площади		
					земле- пользо- вания	пашни	паст- бищ
Колхоз им. Чапаева Осинского района	11697	6328	1385	265	2,26	4,18	19,12
Колхоз им. Куйбышева Осинского района	10048	3929	1101	249	2,47	6,34	22,61
Колхоз им. Ленина Нукутского района	22867	9718	3424	696	3,07	7,18	20,18
Колхоз «Труженик» Боханского района	24175	10438	3757	764	3,15	7,28	20,32

При освоении территории нужно учитывать, что южные склоны более 12—15° должны оставаться под лесом. В особенности целесообразно оставление леса в подбровочной части столовообразных возвышенностей, так как развитие промоин начинается от бровки склона. Склоны крутизной от 15 до 8° могут быть использованы под пастбища, причем нагрузка на них должна быть строго дифференцирована в зависимости от урожайности зеленой массы. Менее эрозионно-опасные склоны крутизной до 8° используются как пастбища и как пахотные угодья. На теневых склонах пастба возможна при больших уклонах, примерно до 18—20°.

Для борьбы с растущими размывами рекомендуются следующие мероприятия:

- а) закрепление размывов (различных промоин) лесопосадкой с целью предупреждения их дальнейшего роста и ликвидации заноса пролювием пастбищ и сенокосов;
- б) заваливание концевых размывов землей;
- в) устройство отводных каналов в вершинах оврагов и облесение их.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск

Поступила в редакцию
6/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Пальшин, Е. К. Гричищев, Инженерно-геологическое районирование верхнего участка Братского водохранилища. Тр. ВСФ СО АН СССР, сер. геол., вып. XX. Иркутск, 1958.
2. Б. В. Надеждин, Материалы к характеристике почвенного покрова Усть-Ордынского Бурят-Монгольского национального округа Иркутской области. Тр. ВСФ СО АН СССР, сер. биол., вып. 17, 1959.
3. Г. В. Чарушин, Г. И. Вологодский, К выяснению роли трещиноватости в развитии карста южного Приангарья. Тр. ВСФ СО АН СССР, сер. геол., вып. XV. Иркутск, 1958.
4. С. С. Воскресенский, Геоморфология Сибири. Курс лекций МГУ, М., 1957.
5. И. В. Лучицкий, О рельефе правобережья реки Ангары на участке Усть-Оса—Заярск. Бюлл. комиссии по изуч. четвертич. периода, № 10. Изд. АН СССР, М.—Л., 1947 (стр. 46—52).
6. Л. К. Давыдов, Гидрография рек СССР, ч. II. Изд. Ленингр. ун-та, Л., 1955.
7. П. Ф. Бочкарев, Гидрохимия рек Восточной Сибири. Иркутск, 1959.
8. В. Л. Арманд, Антропогенные эрозионные процессы. Сб. Сельскохозяйственная эрозия и борьба с ней. Изд. АН СССР, М., 1956.
9. С. С. Соболев, Развитие эрозионных процессов на территории СССР и борьба с ними. Тр. I. Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
10. М. Г. Попов, О взаимоотношении леса (тайги) и степи в Средней Сибири. Бюлл. Моск. об-ва испыт. природы, отд. биол., т. 58, вып. 6, 1953.
11. Т. В. Занин, Эрозионные формы рельефа, созданные временными водотоками, и принципы их лесомелиорации. Изв. АН СССР, сер. геогр., № 6, 1952.
12. В. Г. Бондарчук, Основы геоморфологии. Учпедгиз, М., 1949.
13. Н. И. Маккавеев, Русло реки и эрозия в ее бассейне. Изд. АН СССР, М., 1955.
14. А. Нацкий, Геологический очерк Малого Балхана. Матер. по общей и прикл. геол., вып. 4, 1916.

Л. И. РАСТОРГУЕВА

О РАЗДЕЛЕНИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ БЕЛКОВ И УГЛЕВОДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ ПРИ ОБЫЧНЫХ И ВЫСОКИХ НАПРЯЖЕНИЯХ

Электрофорез на бумаге как метод исследования белков, углеводов и других соединений получил за последнее время чрезвычайно широкое распространение. Он оказался весьма пригодным для исследования сывороточных белков и нашел широкое применение для диагностики многих заболеваний. Однако растительные белки с помощью этого метода изучались мало, в литературе этому вопросу посвящены лишь одиночные работы, результаты которых противоречивы. Так, в 1953 г. Шварце [1] установил, что в выжатом соке картофеля содержится пять белковых компонентов. Пфейл и Каннигиссер [2] обнаружили в нем лишь две фракции. Шнайдер и Шпарман [3] нашли, что белковые вещества сока сахарной свеклы при обычных условиях (110—300 в) в электрическом поле не передвигаются. Эти авторы полагают, что затруднения, возникшие при разделении растительных белков с помощью электрофореза на бумаге, могут быть преодолены, если электрофорез проводить при высоких напряжениях (1500 в). Им удалось разделить белки, содержащиеся в соке зерновок и листьев ячменя, корня и листьев сахарной свеклы, семян сои и клеверины, но полученные ими электрофореграммы все же неудовлетворительны, поскольку полосы, соответствующие отдельным фракциям белка, неотчетливы.

Наилучшие результаты при проведении электрофореза можно получить, подбирая опытным путем соответствующие условия для разделения каждого типа белка с учетом различий их растворимости в буферных растворах, подвижности, адсорбции и других факторов.

В настоящей работе приводится методика и техника электрофореза на фильтровальной бумаге, применяемая нами для разделения растительных белков и смеси сахаров при различных градиентах напряжения.

Электрофорез на бумаге при обычных напряжениях

Первоначально опыты проводились в камере с оптимальным испарением и при нулевом объеме [4]. Однако они не привели к удовлетворительному разделению белковых фракций, несмотря на варьирование условий и длительности электрофореза. Воспроизводимые результаты были получены в приборе Грассмана и Ханнига [5], в конструкцию которого были внесены некоторые изменения. Уровни буферного раствора в лотках уравнивались с помощью капиллярной трубки для предотвращения движения буфера по бумаге и смещения вследствие этого белковых полос. Угольные электроды помещались в отдельные электродные сосуды. Это препятствовало распространению изменения pH , происходяще-

го у электродов, на бумажные полосы. Воздух в камере насыщался водяными парами для снижения испарения буферного раствора с поверхности электрофоретических полос.

Прибор для электрофореза состоит из камеры (коробки) размером $22,5 \times 12,5 \times 5$, изготовленной из органического стекла. В середине камеры укреплен гребенка из того же материала для поддержания бумаги в натянутом состоянии. Для насыщения камеры водяными парами на ее дно помещался тонкий слой ваты, пропитанный дистиллированной водой. Камера соединялась с лотками, содержащими буферный раствор; жидкость в лотках поддерживалась на одном уровне посредством короткого стеклянного капилляра диаметром в 1 мм, соединявшего лотки. Для обеспечения прохождения электрического тока лотки связывались перекидным мостом из фильтровальной бумаги с электродными сосудами, наполненными тем же буфером. В сосуды погружались угольные электроды (по два в каждом сосуде), укрепленные вертикально на пластинках из плексигласа и соединенные с источником постоянного тока. При массовых опытах к одному источнику тока можно подключать одновременно несколько камер.

Источник постоянного тока. Электрофоретическое разделение белков на фильтровальной бумаге проводилось при градиенте потенциала 3—4 в/см. Следовательно, при длине бумажных полос в 35 см, используемых в наших опытах, можно применять источник постоянного тока с напряжением 110—150 в. Для наблюдения за напряжением и силой тока во время опыта подключались вольтметр и миллиамперметр.

Сила тока, пропускаемого через прибор, поддерживалась от 0,3 до 0,75 ма на каждый сантиметр поперечного сечения бумажной полосы. Так как в камере находилось одновременно по две бумажных полосы шириной в 4 см каждая, то сила тока допускалась от 2,4 до 6,0 ма. При такой силе тока не наблюдалось заметного испарения буферного раствора с поверхности бумаги.

Влияние температуры. При прохождении электрического тока через бумагу вследствие выделения тепла с ее поверхности происходит испарение раствора со скоростью, зависящей от приложенного напряжения. Для уменьшения интенсивности испарения температура в электрофоретической камере поддерживается близкой к температуре максимальной плотности воды. Однако наши опыты, проводимые при комнатной температуре, давали вполне воспроизводимые результаты.

Продолжительность опыта. При постоянном градиенте потенциала и постоянной температуре величина миграции белка является функцией времени. Для получения отчетливого разделения компонентов необходимо в каждом отдельном случае экспериментально определить оптимальную длительность опыта. В наших опытах она составляла 18—22 часа.

Буферный раствор. Выбор pH буферного раствора при электрофорезе зависит от природы разделяемых веществ. Для разделения сывороточных белков был использован веронал-медиановый буфер с pH 8,6 и ионной силой 0,1 (6), для растительных — боратный буфер, pH 12,37, $\mu = 0,1$. Последний более доступен, не содержит азота и является хорошим консервантом. Боратный буфер готовился, по Зёренсену, смешением 400 мл 0,05 м раствора буры ($19,072 \text{ г } Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ в 1 л) и 600 мл 0,1 N NaOH. Поскольку разделение белков в сильной степени зависит от pH раствора, его необходимо поддерживать постоянным в течение всего опыта.

Бумага. Качество применяемой бумаги в значительной степени влияет на разделение белковых фракций. При электрофоретических ис-

следованиях пригодна любая плотная, быстро впитывающая воду и равномерная по толщине фильтровальная бумага. Из отечественных сортов обычно пользуются бумагой, выпускаемой Ленинградской фабрикой им. Володарского под названием «Хроматографическая» № 1, № 4 М, № 1 Б и др. В наших опытах лучшее разделение было получено на бумаге ватман № 4 (Англия), так как она обладает хорошими сорбционными свойствами и достаточной влагоемкостью.

Окраска белков на бумаге. Выявление отдельных фракций белков производится их осаждением на волокна бумаги и окраской полученного осадка бромфеноловым синим или окрашиванием белков, фиксированных в кислой среде, амидовым черным IOB, азокармином В и другими красителями.

В наших исследованиях для окрашивания белковых фракций применялся сине-черный кислотный краситель, соответствующий амидовому черному IOB.

Состав красителя: этанол — 90%, уксусная кислота (ледяная) — 10%, краситель — 0,02%.

Не адсорбированная белком краска смывалась 10% уксусной кислотой, содержащей 4% фенола.

Техника проведения опыта. Лотки и электродные сосуды заполнялись соответствующим буферным раствором, уравнивание электродов достигалось с помощью капилляра, соединяющего лотки.

Фильтровальная бумага (ватман № 4) разрезалась на полосы размером 35×4 см. В центре каждой полосы и на расстоянии 2 см в обе стороны от центра простым карандашом проводились поперечные линии. У конца полосы, обращенного в сторону катода, делались необходимые пометки (дата, номер пробы, напряжение, сила тока и т. д.). Бумажные полосы помещались в камеру, концы их опускались в лотки с буферным раствором. На увлажненные буфером полосы бумаги наносился определенный объем (0,005, 0,01, 0,02 мл) исследуемого материала с помощью микропипетки емкостью в 0,1 мл. Лучше всего наносить пробу не на середину бумажной полосы, а на линию, отстоящую на 2 см к катоду (при этом получают несколько лучшие фореграммы). Пробу можно наносить в виде капли или поперечной полоски с помощью покровного стекла шириной в 2 см. Исследуемая проба наносилась на край стекла, который прикладывался под острым углом к поверхности бумаги и придерживался до тех пор, пока вся проба не впитывалась в бумагу. Нужно избегать нанесения большого количества анализируемого вещества, так как при этом разделение фракций ухудшается. После нанесения пробы камера закрывалась крышкой, включался ток и устанавливалось необходимое напряжение. По истечении определенного времени ток выключался, влажные полоски для фиксации белка помещались на 20 мин. в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 100°.

Проявление фиксированных фореграмм осуществлялось опусканием их в раствор сине-черного кислотного красителя на 20 мин. После этого не связавшаяся с белком краска удалялась промыванием электрофореграмм в промывной жидкости. Отмывание производилось до тех пор, пока фон не становился белым, а промывная жидкость не окрашивалась.

Количественная характеристика фореграмм производится различными способами. В наших исследованиях применялся метод элюции [6, 7]. Для этого фореграммы разрезались на поперечные полоски шириной в 5 см, затем каждая из них помещалась в пробирку с 5 мл 1,0 N раствора едкого натра. Краситель экстрагировался в течение 40 мин. при комнатной температуре. Интенсивность извлеченной окраски измерялась с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК-М в кюветах с ра-

бочей длиной 5 мм. В контрольные кюветы наливалась вытяжка из участка фореграммы, не содержащего белка. На основании полученных данных строились кривые распределения плотности окраски от концентрации по длине фореграммы. Затем общепринятыми методами вычислялось процентное содержание отдельных белковых фракций [5, 6]. Метод элюции весьма точен и прост, но чрезвычайно трудоемок из-за необходимости фотометрировать большое количество проб. С целью устранения этого недостатка некоторые авторы [8] извлекают краситель не из каждого 5-миллиметрового отрезка, а из отрезков, соответствующих отдельным белковым фракциям.

Количественное исследование электрофореграмм производится также без элюции красителя с бумаги методом прямого фотометрирования проявленных полос [5, 9], основанного на измерении поглощения света в данном отрезке бумаги. Этот метод позволяет, полностью сохраняя фореграмму, проводить исследования значительно быстрее, чем элюция.

Электрофорез на бумаге при высоких напряжениях

Для лучшего разделения смесей белков и других биологических материалов ряд исследователей используют высокое напряжение. Однако при этом повышается плотность тока, приводящая к испарению буферного раствора с поверхности бумаги. Уменьшения силы протекающего тока некоторые авторы избегают разбавлением буферного раствора [3, 10].

Нами были получены удовлетворительные результаты разделением сывороточных и растительных белков при высоком напряжении в камере, используемой для электрофореза при обычных напряжениях. С этой целью были предприняты некоторые дополнительные изменения в конструкции прибора. Для уменьшения испарения с поверхности электрофоретических

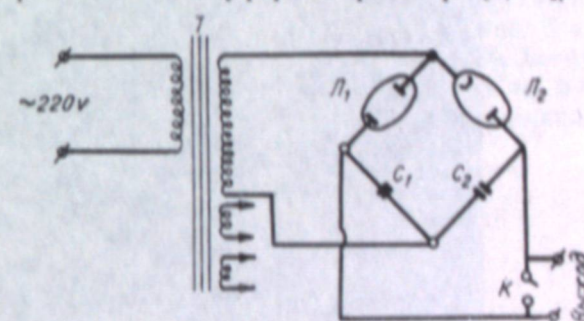


Рис. 1. Схема высоковольтного выпрямителя. Выходное напряжение 2500 в.

ских полос буферные растворы разбавлялись 1 : 3. Размеры лотков и электродных сосудов увеличивались вдвое. Угольные электроды заменялись платиновыми (спираль из платиновой проволоки диаметром 0,6 мм располагалась горизонтально вдоль электродных сосудов). Для отвода тепла с бумажных полос электрофорез проводился в рефрижераторе, температура в котором поддерживалась от 2 до 4°.

Электрофоретическое разделение белков производилось в течение 1,5—4 часов при напряжении 1000—1200 в и силе тока 3 ма на полоску. Выпрямитель для высоковольтного электрофореза с выходным напряжением 2500 в был собран по схеме удвоения (рис. 1). Перед извлечением полос из камеры следует разряжать конденсаторы нажатием кнопки К специального устройства, установленного на выходе выпрямителя для разрядки высоковольтных конденсаторов фильтра (ток конденсаторов опасен).

Для проверки работы прибора мы подвергали электрофорезу сыворотку нормальной крови человека, так как белки сыворотки крови хорошо изучены. Количество наносимой на каждую полоску неанализированной

цельной сыворотки 20 мкл. Продолжительность опытов 18 час. при 100 в и 1,5 час. при 1200 в. После проявления сине-черным кислотным красителем на фореграммах были обнаружены пять отчетливых полос, соответствующих альбумину и α_1 -, α_2 -, β - и γ -глобулинам.

Электрофоретическое разделение растительных белков при обычных и высоких напряжениях

Исследовались белки вакуолярного и плазменного сока листьев капусты и пшеницы, а также белковый комплекс клубня картофеля. Листья растений предварительно промораживались при -14 — -16° для разрушения клеточных оболочек и прекращения ферментативной деятельности. Для этого растительный материал помещался в пробирки с при-

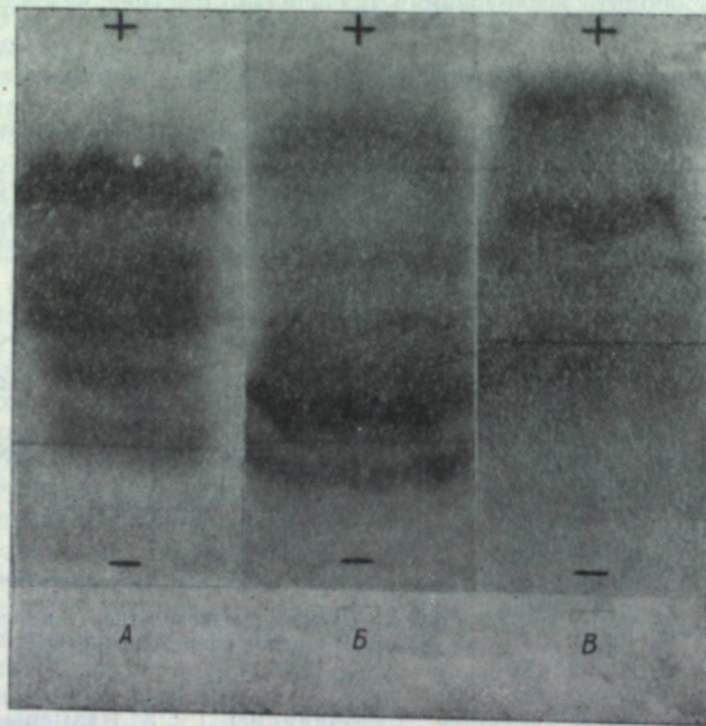


Рис. 2. Электрофореграммы белкового комплекса клубня картофеля.

А — напряжение 100 в, сила тока 2—3 ма на полосу, время 22 час. Буфер боратный, pH 12,37, $\mu = 0,1$. Б — напряжение 1000 в, сила тока 3 ма на полосу, время 2 час. 45 мин. Буфер боратный, pH 12,37, разбавленный 1 : 3, $\mu = 0,03$. В — электрофореграмма «плазменных» белков листьев капусты. Напряжение 1050 в, сила тока 3 ма на полосу, время 4 час. Буфер боратный, pH 12,37, разбавленный 1 : 3, $\mu = 0,03$.

тертой пробкой и выдерживался в сосуде Дьюара с охлаждающей смесью (лед с солью). Промороженная масса отжималась под давлением в 150 атм через двойной слой марли. Из разрушенных клеток цитоплазмы легко выделялся плазменный и вакуолярный сок, содержащий свободно растворенные («плазменные») белки [11].

Объем наносимого на электрофоретические полосы раствора зависел от концентрации белка в данном растворе, которая определялась с помощью рефрактометрического метода [12]. Необходимо помнить, что

на воздухе (даже при низких температурах) экстракты растительных белков претерпевают значительные изменения.

Белки клубня картофеля. Клубень картофеля измельчался ланцетом, масса отжималась под прессом, и сок освобождался центрифугированием от крахмала и других твердых составных частей. 20 мкл сока наносилось на полосу бумаги, смоченную боратным буфером соответствующей ионной силы (нанесение 40 мкл приводило к нечеткому разделению фракций). На рис. 2А и 2Б представлены электрофореграммы белкового комплекса клубня картофеля, полученные при различных градиентах напряжения. В обоих случаях были выявлены пять узких и одна широкая более интенсивная полосы, которые, по-видимому, соответствуют шести различным фракциям белка. При этих условиях все белки клубня картофеля передвигались в электрическом поле по направлению анода. В противоположность некоторым исследователям [1, 2] нам удалось разделить белки клубня картофеля на шесть отчетливых фракций как при высоких, так и при низких напряжениях.

Белки вакуолярного и плазменного сока листьев капусты. Выжатый сок листьев капусты, содержащий 0,5% белка, наносился на каждую электрофоретическую полосу в количестве 0,15 мл. На рис. 2В приведена электрофореграмма «плазменных» белков листьев капусты, полученная при напряжении порядка 1000 в и силе тока 3 ма на полосу в течение 4 час. При этих условиях белки плазменного и вакуолярного сока листьев капусты были разделены на пять фракций, мигрировавших в сторону анода. Аналогичная картина была получена в приборе для низкого напряжения (напряжение 100 в, сила тока 3 ма на полосу, время 22 час.). Однако отдельные фракции при этом располагались на более отдаленном расстоянии друг от друга. Три из них были сдвинуты в сторону катода, четвертая оставалась на месте нанесе-

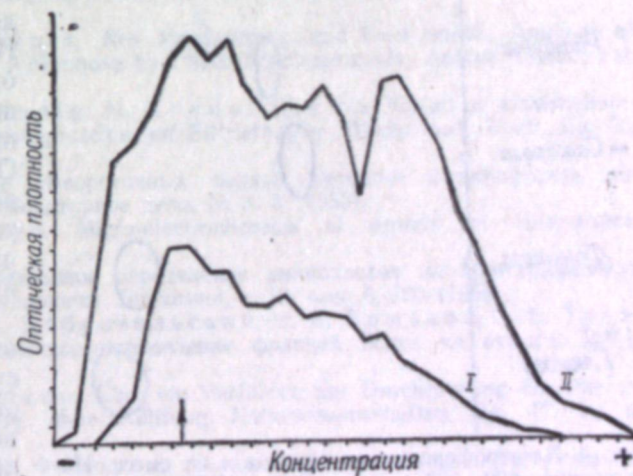


Рис. 3. Кривые распределения «плазменных» белков листьев пшеницы в онтогенезе.

I — кушение, II — колошение. + место нанесения пробы.

«Плазменные» белки листьев пшеницы. Исследования проводились с листьями пшеницы, отобранными в фазы кушения (опыт 1) и колошения (опыт 2). Содержание растворенных в плазменном и вакуолярном соке белков соответственно было равно 1 и 1,8%. Количество

наносимой на фореграммы вытяжки — 0,1 мл. Электрофорез проводился при напряжении 1050 в и силе тока 3 ма на полоску. Продолжительность опыта 3 час. При данных условиях электрофореза белки вакуолярного и плазменного сока листьев пшеницы обоих опытов были разделены на пять фракций. Таким образом, фракционный состав «плазменных» белков листьев пшеницы не изменялся с развитием растения.

Для построения кривых зависимости между плотностью окраски и концентрацией фореграммы разрезались на полоски, окраска с полос элюировалась и колориметрировалась. На рис. 3 графически изображено соотношение между отдельными фракциями «плазменных» белков листьев пшеницы в фазы кущения и колошения. В онтогенезе растения наблюдалось общее увеличение содержания белка. Это подтверждается данными рефрактометрического метода.

Электрофорез сахаров на бумаге при высоких напряжениях

Большинство исследователей считает целесообразным применять высокое напряжение для разделения сахаров [14].

Электрофоретическому разделению мы подвергали растворимые сахара, встречающиеся в растениях в свободном состоянии: глюкозу, фруктозу, сахарозу и рафинозу. Электрофорез проводился в 0,05 м боратном буфере рН 9,2 (19,72 г кристаллической буры в 1 л) на бумаге

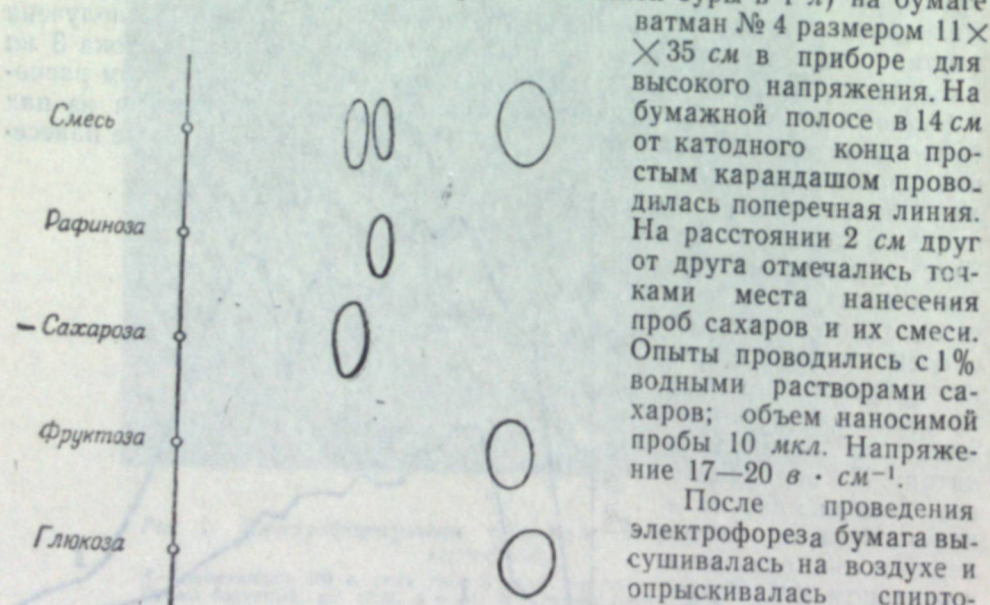


Рис. 4. Электрофореграмма сахаров и их смеси. Напряжение 600—700 в, сила тока 12,5—13,5 ма на полоску, время 3 час. Буфер боратный, рН 9,2.

державшего 3 г трихлоруксусной кислоты). Для развития желто-коричневой окраски на светло-желтом фоне электрофореграммы нагревались при 120—130° в течение 5—7 мин. Темно-желтый фон получался, когда применялся водный раствор анизидинового реагента. На рис. 4 представлена фореграмма сахаров и их смеси.

В боратном буфере простые сахара мигрируют как катионы. Интересным моментом является более быстрое передвижение рафинозы по

направлению к аноду, чем сахарозы, в противоположность их поведению при бумажной хроматографии. Подобное явление было замечено и другими авторами [14]. Глюкоза и фруктоза не разделялись в этих условиях, но могут быть разделены при более низких рН [15]. Снижение ионной силы разбавлением буферного раствора в отношении 1 : 1, 1 : 3 также не способствовало разделению этих компонентов.

Описанный метод электрофореза на бумаге при обычных и высоких градиентах потенциала может быть пригоден для разделения растительных белков, углеводов и других соединений. При биохимических и физиологических исследованиях этот метод дает возможность обнаружить ряд изменений в белковых препаратах растений, происходящих под влиянием условий среды, питания, при поражении растений вирусами и т. д.

Электрофорез на бумаге при высоких напряжениях обладает, по-видимому, большим числом преимуществ. Двумя из них являются высокая степень разделения и большая экономия времени.

Якутский филиал
Сибирского отделения АН СССР,
Якутск

Поступила в редакцию
10/II 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Schwarze, Die Zerlegung des Eiweißkomplexes der Kartoffelknolle durch Papierelektrophorese. *Naturwissenschaften*, Jg. 40, H. 1, 21 (1953).
2. E. Pfeil und W. Kanngieser, Über den Einfluß der Oxydation bei der Elektrophorese gesunder und viruskranker Kartoffeln. *Zeitschrift für Pflanzkrankh und Pflanzschutz*, Jg. 61, № 6, 289 (1954).
3. G. Scheider und G. Sparmann. Über die Trennung von Pflanzenproteinen mit Hilfe der Hochspannung-Papierelektrophorese. *Naturwissenschaften*, Jg. 42, H. 13, 391 (1955).
4. D. R. Briggs, E. F. Garner, Rex Montgomery and Fred Smith, Analysis of Mixtures of d-Glucose and d-Mannose by Paper Electrophoresis. *Analyt. Chem.*, vol. 28, № 8, 1333 (1956).
5. W. Grassmann, K. Hannig, M. Knedel, Über ein Verfahren elektrophoretischen Bestimmung der Serumproteine auf Filtrierpapier. *Dtsch. med. Woch.*, Jg. 76, № 11, 333 (1951).
6. А. Е. Гурвич, Изучение сывороточных белков методом электрофореза на фильтровальной бумаге. Лабораторное дело, № 3, 3 (1955).
7. F. V. Flynn, de P. Mayo, Micro-electrophoresis of protein of filter-paper. *Lancet*, № 2, 235 (1951).
8. Т. С. Пасхина, Количественное определение аминокислот на хроматограммах при помощи реакции с нингидрином. Биохимия, т. 19, вып. 6, 702 (1954).
9. А. П. Вишняков, Д. С. Добровольский, Н. В. Ермаков, С. Е. Тукачинский, Электрофоретическое определение фракций белка на бумаге. ДАН, т. 87, № 6, 1035 (1952).
10. G. Scheider, G. Sparmann, Über ein Verfahren zur Durchführung der Papier-Hochspannungselektrophorese ohne Kühlung. *Naturwissenschaften*, Jg. 42, H. 6, 156 (1955).
11. Ж. А. Медведев и Е. А. Федоров, О локализации синтеза белка в тканях растений. Физиол. раст., т. 3, вып. 6, 1956.
12. Л. Н. Бабушкин, Содержание альбуминов в листьях овощных растений как физиологический показатель. Физиол. раст., т. 4, вып. 2, 1957.
13. F. C. Steward, J. F. Thompson, F. K. Millar, M. D. Thomas and R. H. Hendricks, The amino acids of alfalfa as revealed by paper chromatography with special reference to compounds labelled with S³⁵. *Plant physiol.*, vol. 26, № 1 (1951).
14. D. Gross, Paper electrophoresis of sugars at high potential gradients. *Nature*, vol. 172, 908 (1953).
15. R. Consden, W. M. Stanier, Ionophoresis of sugars on paper and some applications to the analysis of protein polysaccharide complexes. *Nature*, vol. 169, 783 (1952).

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Н. Е. ПОДКЛЕТНОВ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ БЕНЗИНО-ЛИГРОИНОВЫХ ФРАКЦИЙ НА ПАРАФИНО-НАФТЕНОВУЮ И АРОМАТИЧЕСКУЮ ЧАСТИ

В аналитической практике иногда возникает необходимость быстро разделить небольшое количество (0,5—2 мл) смеси углеводородов на насыщенную и ароматическую части. Например, при массовых анализах нефтяных фракций с помощью газожидкостной хроматографии, когда требуется предварительно выделить из анализируемой смеси парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды.

В литературе много описаний такого количественного разделения смеси углеводородов, основанного на применении жидкостной адсорбционной хроматографии. Чаще всего эти статьи касаются разделения относительно большого количества вещества с выделением компонентов в разбавленном виде или без выделения и собирания компонентов.

Так, Конрад [1] разработал метод быстрого хроматографического определения содержания ароматических углеводородов в бензиновых и керосиновых фракциях, применяя разделение на силикагеле с флуоресцирующими в ультрафиолетовом свете индикаторами. Содержание ароматики высчитывается на основании измерения высоты соответствующих флуоресцирующих зон, без выделения углеводородов из колонки.

Кригл и Ле-Турно [2] усовершенствовали этот метод флуоресцентных индикаторов, применив его для анализа фракций, содержащих помимо парафино-нафтенных и ароматических также олефиновые углеводороды. Для этого они использовали красители, которые отмечали и зону олефинов. Углеводороды при этом из колонки не выделялись.

Найт и Гроенингс [3] разработали метод разделения углеводородов, находящихся в смеси с кислородсодержащими соединениями, употребляя в качестве индикаторов зон красители, видимые как при ультрафиолетовом, так и при дневном освещении. Они же [4] предложили определять следы углеводородов флуоресцентно-индикаторным методом на колонках с большой загрузкой.

Глазгоу с соавторами [5] описал разделение 1 мл бензина, причем стекавшие из хроматографической колонки капли фильтра падали прямо на призму рефрактометра и не собирались.

Предложенный Веселовым [6] оригинальный метод разделения углеводородных смесей, в котором для определения границы между насыщенными и ароматическими углеводородами рекомендуется применять измерение поверхностного натяжения, может привести к образованию относительно большой промежуточной фракции — до 0,1 мл.

Ниже описывается метод, позволяющий за 2—3 часа разделить 0,5—2 мл смеси парафиновых, нафтенных и ароматических углеводородов, выкипающих в интервале температур 50—200°, собрать раздельно насыщенную и ароматическую части и количественно определить их содержание в исходной смеси.

Разделение производится в колонке с силикагелем путем жидкостной адсорбционной хроматографии. Разрабатывая метод, мы стремились получить минимальную промежуточную фракцию при выделении углеводородов в неразбавленном виде. Для этого в хроматографической колонке делается капиллярный носик с диаметром канала 0,5 мм, который закрывается 1—2 частицами крупного силикагеля размером порядка 1 мм вместо обычно применяемого для поддержания адсорбента ватного тампона. Индикатором, указывающим на появление в фильтрате ароматических углеводородов, служат струйки, возникающие в капле насыщенных углеводородов, вытекающей из колонки. Для лучшего наблюдения за такими «змейками» капля фильтрата, образующаяся на носике колонки, и часть носика проектируются фильмоскопом на экран в увеличенном виде. Промежуточная фракция при этом составляет 1—2 капли или 0,02—0,04 мл. Граница между ароматическими углеводородами и применяемым в ка-

честве десорбирующей жидкости этиловым спиртом определяется с помощью красителя Судан-III.

В ряде случаев, при анализе фракций, выкипающих выше 150°, часть ароматических углеводородов не полностью десорбируется. Киплинг и Тестер [7] объясняют это явление образованием неидеальных растворов. Подобный же пример приводят Найт и Гроенингс [8]. Нами в качестве десорбентов испытывались следующие соединения: спирты — метиловый, этиловый, изопропиловый, изоамиловый, раствор этилового спирта (10 и 20%) в метиловом и изопропиловом спирте, а также ацетон, метилэтилкетон и раствор этилового спирта (10%) в метилэтилкетоне. Лучшим десорбентом для ароматических углеводородов всех фракций, выкипающих до 200°, в нашем случае оказался этиловый спирт.

Содержание парафино-нафтенных и ароматических углеводородов, рассчитывается по показателю преломления исходной пробы насыщенных и ароматических углеводородов. В тех редких случаях, относящихся к фракциям, имеющим начало кипения выше 150°, когда не удается выделить чистые ароматические углеводороды и замерить их показатель преломления, содержание ароматики определяется по разности между весом исходного образца и выделенной насыщенной частью. Количество парафино-нафтенных углеводородов, находящихся в промежуточной фракции, ввиду ее незначительного веса, может быть рассчитано для всех фракций на основе показателя преломления ароматической части, принимаемого равным 1,5000.

Описываемый метод проверен на анализе более чем 300 фракций сахалинских нефтей с различным содержанием ароматики, выкипающих в интервале температур 50—100°, 100—150°, 150—175° и 175—200°, а также на катализаторах платформинга, содержащих до 70% ароматики.

Экспериментальная часть

Схема установки показана на рис. 1, колонка с основными размерами — на рис. 2. В качестве адсорбента применяется силикагель с размером частиц 0,1—0,2 мм (100—200 меш.). Активность активированного силикагеля в пределах 10—15 мл по бензолу [19]. Силикагель не должен содержать каких-либо органических соединений, чистоту его проверяется люминесцентным методом [10] с ртутно-кварцевой лампой. Если замечается люминесценция, то силикагель промывается этиловым спиртом в колонке и

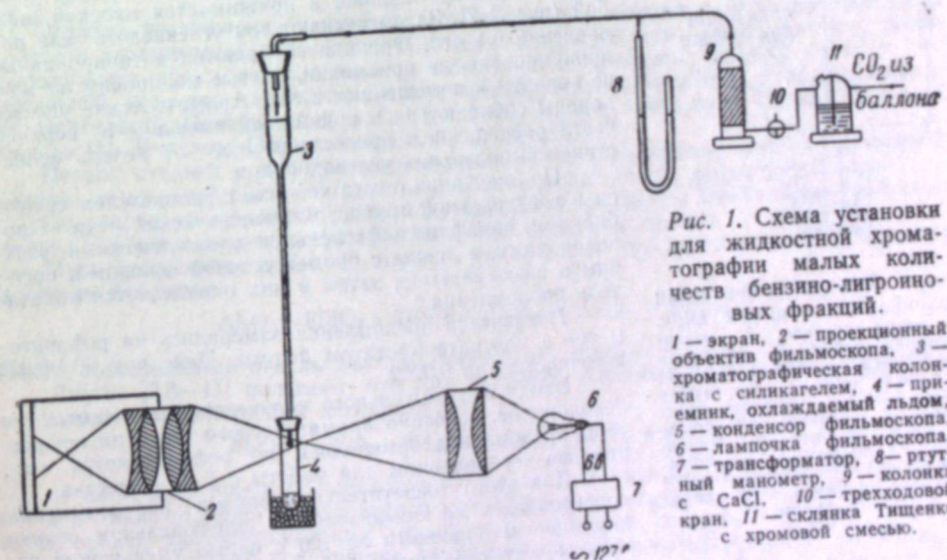


Рис. 1. Схема установки для жидкостной хроматографии малых количеств бензино-лигроиновых фракций.

1 — экран, 2 — проекционный объектив фильмоскопа, 3 — хроматографическая колонка с силикагелем, 4 — приемник, охлаждаемый льдом, 5 — конденсор фильмоскопа, 6 — лампочка фильмоскопа, 7 — трансформатор, 8 — ртутный манометр, 9 — колонка с CaCl_2 , 10 — трехходовой кран, 11 — склянка Тищенко с хромовой смесью.

затем дистиллированной водой до появления чистой воды, с контролем по показателю преломления. Очищенный таким путем силикагель обрабатывается в аппарате Сокслета горячим спиртом, затем промывается горячей водой на воронке Бюхнера под вакуумом и сушится в сушильном шкафу в течение пяти часов при температуре 150°.

В колонке силикагель утрамбовывается частыми ударами мягкого резинового шланга. Хорошие результаты дает также уплотнение его на вибрационной площадке. При наполнении колонки, на расстоянии около 1 см от места перехода в широкую часть, насыпается слой окрашенного силикагеля высотой 2—4 мм (около 20 г). Окраска производится следующим образом: в раствор — 1 мг красителя судан-III в 15—20 мл

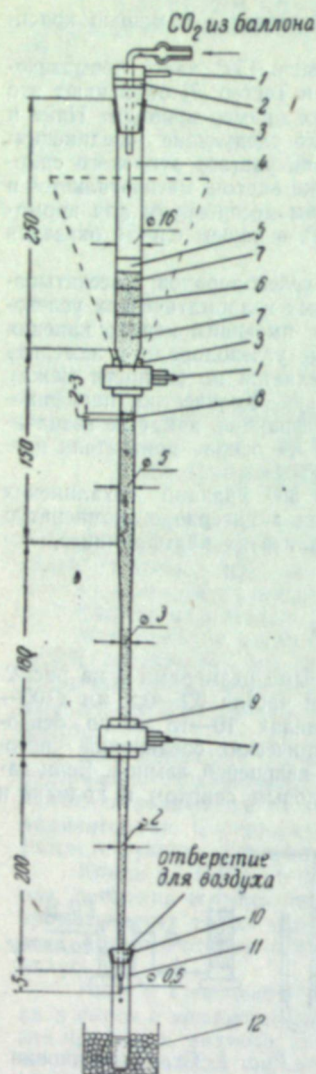


Рис. 2. Хроматографическая колонка в собранном виде. 1 — лапка штатива, 2 — металлическая шайба, 3 — резиновая пробка № 18, 4 — хроматографическая колонка, 5 — тампон ваты, 6 — слой крупного силикагеля, 7 — слой мелкого силикагеля, 8 — слой окрашенного силикагеля, 9 — прокладка из губчатой резины, 10 — корковая пробка, 11 — приемник, 12 — сосуд со льдом.

результатов при замере показателя преломления в пробе порядка 1—5 мг, благодаря главным образом недостаточно четкой светотеневой границе.

Сахалинский комплексный научно-исследовательский институт Сибирского отделения АН СССР, пос. Ново-Александровск.

Поступил в редакцию 26/V 1960

ацетона насыпается 8 мг силикагеля, полученная масса при помешивании подогревается на водяной бане до тех пор, пока не образуется сухой красноватый порошок.

Для более быстрого впитывания анализируемой навески бензина и уменьшения таким путем потерь в результате улетучивания в колонку досыпается силикагель с крупностью частиц ~ 1 мм. Высота этого слоя составляет 1—2 см. При анализе фракций, выкипающих до 100°, для предотвращения потерь, связанных с улетучиванием вследствие выделения теплоты адсорбции, можно рекомендовать охлаждение верха колонки льдом, помещая его в металлическую воронку, надеваемую на колонку (на рис. 2 контуры воронки показаны пунктиром).

Охлажденную пробу наливают в тарированный стаканчик с притертой пробкой и взвешивают на аналитических весах. Затем набирают пробу из стаканчика в тарированную пипетку и быстро переносят навеску в колонку. Стаканчик и пипетку после внесения пробы взвешивают. Величину навески рассчитывают по разности. Удобно вносить пробу при помощи медицинского шприца на 2 мл с иглой длиной ~ 80 мм (нами применялась игла «Vita 22»). Навеска вычисляется по разности в весе наполненного до и после внесения пробы. Перед первым взвешиванием из шприца удаляют воздух, переворачивая его иглой вверх и плавно нажимая на поршень.

После внесения навески слой крупного силикагеля, впитавшего в себя пробу, засыпается мелким силикагелем и утрамбовывается стеклянной палочкой, затем в колонку помещается тампон ваты, лучше стеклянной, и наливается 20 мл этилового спирта. После этого колонка закрывается резиновой пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой, служащей для подачи углекислого газа из баллона, и прижимается плоской шайбой (рис. 2 2). Затем пускают ток углекислого газа при давлении 0,1 атм. Фракции собираются в тарированные пронумерованные приемники, одетые на пробку на конце колонки и помещенные в лед. Ароматические углеводороды собираются в приемники, имеющие в верхней части расширение, предохраняющее от потерь вследствие «выползания» углеводородов.

По окончании опыта колонка с силикагелем сушится в вертикальной трубчатой электрической печи. Пробирки с парафино-нафтеновыми ароматическими углеводородами, а также с промежуточной фракцией, после опыта взвешиваются, затем в них определяется показатель преломления.

Показатели преломления замерялись на рефрактометре с ультратермостатом фирмы Цейс при $20 \pm 0,02^\circ$ с точностью до 0,0002.

Ввиду незначительного количества выделяемых углеводородов, особенно ароматического ряда, их показатели преломления замерялись на рефрактометре, специально переделанном для работы с 1 мг вещества.

Для этого осветительная призма рефрактометра шлифовалась на обыкновенном шлифовальном станке корундовым порошком № 120 с целью уменьшения зазора между осветительной и измерительной призмами (11). Применение прокладок (12) не дало хороших результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. L. Conrad, Anal. Chem., 20, 725, 1948.
2. D. W. Criddle, R. L. Le Tourneau, Ibid. 23, 1620, 1951.
3. H. S. Knight, S. Groennings, Anal. Chem. 25, 1269, 1953.
4. H. S. Knight, S. Groennings, Anal. Chem. 28, 1949, 1956.
5. A. R. Glasgow, Jr., C. B. Willingham, F. D. Rossini, Ind. Eng. Chem. 41, 2292, 1949.
6. B. B. Веселов, Изв. СО АН СССР, 4, 83, 1959.
7. J. J. Kipling, D. A. Tester, J. Chem. Soc. 4123, 1952.
8. H. S. Knight, S. Groennings, Anal. Chem. 26, 1549, 1954.
9. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. Изд. АН СССР, М., 1959.
10. В. Н. Флоровская, Люминесцентно-битуминологический метод изучения и поисков нефтяных месторождений. Гостоптехиздат, М., 1954.
11. Д. К. Жестков, Опыт исследования битумов в малых навесках. Южно-Сахалинск, 1959.
12. П. П. Алиханов, Заводск. лаборатория, 8, 964, 1955.

Д. К. АРХИПЕНКО, Е. А. ПЛЕХАНОВА

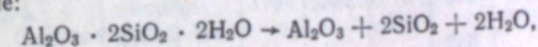
ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ КАОЛИНИТА И ПРОДУКТА ЕГО ДЕГИДРАТАЦИИ

Реакции превращения каолинита при нагревании являются наиболее важными в области керамической технологии. Каолинит при нагревании претерпевает ряд физико-химических превращений, сущность которых до настоящего времени остается невыясненной, несмотря на многочисленные исследования, проведенные в течение последних десятилетий. Полный обзор работ по этому вопросу приведен в статьях Келера и Леонова [1], Мчедлова-Петросяна [2] и Ричардсона [3].

Первой стадией при нагревании каолинита является эндотермическая реакция в пределах температур 500° — 600° , которая соответствует потере структурной воды.

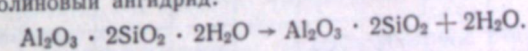
По вопросу о строении продукта дегидратации каолинита существуют различные мнения. Наибольшее распространение получили две точки зрения.

Одни исследователи [1, 4—7] считают, что каолинит при дегидратации распадается на окислы по схеме:



причем образующиеся окислы высокодисперсны и аморфны.

Другие [3, 8—11] полагают, что при удалении конституционной воды образуется метакраин или каолиновый ангидрид:



В настоящее время большинство исследователей склоняется в пользу существования в какой-то мере упорядоченной структуры — метакраина. Грим и Брэдли [12] на основании дифференциальных термических анализов каолина установили, что в метакраиновой стадии сохраняется некоторая степень упорядоченности структуры.

Комефоро, Фишер и Брэдли [13] на основании электронно-микроскопических исследований показали, что характерные для каолинита гексагональные пластинки сохраняются вплоть до температуры 800° .

Мчедлов-Петросян [2] считает, что удаление основного количества воды вызывает в двухслойном минерале каолините образование активного, неустойчивого, промежуточного состояния (четверная координация алюминия), характеризуемого некоторой упорядоченностью структуры, называемой метакраином.

В настоящей работе сделана попытка определить природу продукта дегидратации каолинита методом инфракрасного спектра и получить дополнительный экспериментальный материал для решения вопроса о существовании метакраинита как определенного химического соединения.

Методика исследования

В качестве минерала каолинита для исследования был использован обогащенный каолин (фракция меньше 1 мк) Балайского месторождения, по химическому составу близкий к каолиниту теоретического состава.

Химический состав полученного каолинита приведен в табл. 1.

Таблица 1

Название образцов	Содержание компонентов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п. п. п.
Каолинит (исслед.)	45,4	39,3	0,70	н/обн.	сл.	0,09	н/обн.	0,16	14,96
Каолинит теорет. состава	46,6	39,5	—	—	—	—	—	—	13,9

Рентгенографическое, электронно-микроскопическое и термографическое исследования показали отсутствие примесей и хорошую окристаллизованность полученного каолинита.

Исследуемый каолинит нагревался при температуре 500°—600° до завершения процесса дегидратации.

Таблица 2

Название исследованного образца	Положение максимумов полос поглощения, см ⁻¹										
	Область KBr 400—700			Область NaCl 700—5000							
	400—500	500—600	600—700	700—800	800—900	900—1000	1000—1100	1100—1200	1200—1300	1300—1400	3500—3700
Каолинит (иссл.)	400 сл. 475	540 565	640 690	750 780—805	860	918 940	1020—1040	1120			3620
Каолинит [1]			690	750 800 790		913 936	1010 1036	1120		1325	3663
Гидрагиллит [2] Al(OH) ₃		512 549		740 796			1043				
Гидрагиллит [3] Al(OH) ₃	452	518 562	670	741 791		967	1020				
Корунд [4] Al ₂ O ₃				741							
Корунд [3]	450 490	559	602 642	760							
SiO ₂ аморфный	480						1130				
Al ₂ O ₃ аморфный			650								
Метакаолинит (исслед.)	480				850		1100				

1. I. Hunt. Anal. chem. 22, 12, 1950.
2. F. Matossi L. Phys. 106, 295, 1938.
3. В. Колесова. Оптика и спектроскопия. VI, I, 1959.
4. E. Brate. J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 48, 1957.

Были сняты инфракрасные спектры каолинита, продукта дегидратации каолинита — аморфного кремнезема и нагретого при 700° синтетического Al(OH)₃. Полосы поглощения исследованных образцов приведены в табл. 2. Спектры снимались на двухлучевом инфракрасном спектрометре типа UR = 10 фирмы Карл Цейс Йена в области 400—3700 см⁻¹ на призмах KBr и NaCl.

Образцы для инфракрасных съемок готовились в виде порошков, осажденных на кристалл KBr и в виде суспензии в вазелиновом масле; спектры получились идентичными. Образцы тщательно истирались в агатовой ступке, затем специальным распылителем пылеобразный образец вдувался под стеклянный колпак. После того как первая партия более крупных частиц оседала, вносилась подложка из KBr кристалла, на которую и оседали частицы исследуемого образца. Размеры частиц тщательно контролировались и не превышали 2 мк.

Количество вещества в наших опытах составляло 0,2—0,6 мг/см².

Обсуждение результатов

Структура каолинита была предложена Паулингом [14] и затем дополнена и уточнена Грюнером [15] и Бриндли [16]. Каолинит является слоистым алюмосиликатом. По Бриндли [17], слой состоит из гексагональной сетки тетраэдров Si—O и наложенной на него сетки октаэдров Al—O,OH, имеющих с Si—O-тетраэдрами общие атомы кислорода в вершинах, которыми они примыкают друг к другу.

Сравнивая имеющиеся в литературе и полученные нами данные по полосам поглощения в инфракрасной области, можно произвести приблизительное отождествление частот с определенными группировками. Известно, что одинаковые группы атомов, находясь в различных соединениях, в основном сохраняют свою «характеристическую частоту» колебаний, хотя эта частота может несколько изменяться в зависимости от того, как связана эта характеристическая группа с остальными элементами минерала. Это особенно интересно в связи с возможностью интерпретировать спектр дегидратированного каолинита (метакаолинита).

Структура метакаолинита

Рентгенографическое исследование дегидратированного каолинита, как правило, дает завуалированные рентгенограммы без каких-либо полос, что послужило поводом для некоторых исследователей считать продукт дегидратации каолинита аморфным.

С другой стороны, еще в 1939 г. Чейшвилли, Бюсем [8], используя монохроматическое излучение, показали, что метакаолинит имеет структуру, в которой «сетка каолинита Si—O остается преимущественно целой после дегидратации, а сетка Al—O реорганизуется в цепочки Al—O с разделенными гранями». В. Джонс [18] приходит к аналогичным выводам и предлагает структуру метакаолинита.

Сравнивая инфракрасные спектры дегидратированного каолинита и аморфного кремнезема, можно заметить, что полосы 480 см⁻¹ и 1140 см⁻¹, имеющиеся у аморфного кремнезема, хорошо воспроизводятся и у дегидратированного каолинита (подобные полосы имеются и у каолинита). Они обычно относятся к колебаниям кремнекислородной сетки. Следовательно, у дегидратированного каолинита сетка Si—O остается преимущественно целой.

Сравнивая инфракрасные полосы поглощения глинозема, снятого нами и описанного в литературе (см. табл. 2), с полосами поглощения дегидратированного метакаолинита, можно отметить, что простого соответствия между положениями инфракрасных полос не наблюдается.

Оставшуюся в дегидратированном каолините полосу 850 см⁻¹ (широкую, среднюю по интенсивности) трудно увязать с определенным видом колебания. Следовательно, алюминиево-кислородный слой в дегидратированном каолините претерпевает большие изменения. Таким образом, дегидратированный каолинит не содержит аморфного глинозема и поэтому не является простой механической смесью аморфного кремнезема и глинозема, а, очевидно, образуется какое-то химическое соединение — метакаолинит, в котором хорошо сохраняется Si—O-сетка, а Al-слой претерпевает изменения, что согласуется и с мнением других авторов [8, 18].

Выводы

1. Получены инфракрасные спектры каолинита, дегидратированного каолинита-метакаолинита, аморфного кремнезема и глинозема.
2. Методом сравнения выявлены группировки, присутствующие в дегидратированном каолините.

3. Изучение инфракрасных спектров аморфных кремнезема, глинозема и дегидратированного каолинита (метакаолинита) позволяет прийти к заключению, что их нельзя рассматривать как простую механическую смесь аморфных окислов.

4. Приведенные данные дают основание полагать, что дегидратированный каолинит представляет собой химическое соединение — метакаолинит с упорядоченной структурой.

Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
18/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. К. Келер, А. И. Леонов. Успехи химии, т. 22, вып. 3, 1953, стр. 334—354.
2. О. П. Мчедлов-Петросян. Сб. Физико-химические основы керамики. Промстройиздат, 1956, стр. 95—113.
3. Г. М. Ричардсон. Сб. Рентгеновские методы определения и кристаллическое строение минералов глины, ИЛ, М., 1955.
4. Д. С. Белянкин, В. П. Иванова. Сб. Академику В. И. Вернадскому к 50-летию научно-педагогической деятельности, т. I, 1936, стр. 552—562.
5. С. В. Потапенко. Сб. Каолины и белые глины, 1955, стр. 121—134.
6. W. Eitel, H. Kedesdy. Abh. Preuss. Akad. Wiss., Nr. 5, 1944, S. 37—45.
7. H. Insley, R. H. Ewell. J. Research Natl. Bur. Stand., vol. 14, No. 5, 1935, p. 615—627.
8. Z. Tscheischwili, W. Büsser, W. Weyl. Ber. deut. keram. Ges., 20, (5), 249—277, 1939, Ceram. Abstr. 18 (10), 279, 1939.
9. П. П. Будников. Сб. науч.-иссл. работ по стройматериалам, Промстройиздат, 1947, стр. 97.
10. А. С. Гинзберг, Х. С. Никогосян. Тр. Минералог. музея АН СССР, т. 4, 1929, стр. 221—245.
11. П. Я. Сальдау, Н. А. Жирнова, Э. Л. Кинбинская. Керамический сборник, № 4, 1939, стр. 71—80.
12. R. E. Grim, W. F. Bradley. Am. min., 33, 50—59, 1948.
13. J. E. Comerio, R. B. Fischer, W. F. Bradley. J. Amer. Ceram. Soc., 31 (9), 1948, p. 254—259.
14. L. Pauling, Micas. Proc. Nat. Acad. Sci., 16, 123—129 (1930).
15. I. W. Gruner, Kaolinite, zeit. f. Krist., 83, 75—88 (1932).
16. G. W. Brindley, K. Robinson, Kaolinite, Min. Mag., 27, 242—253 (1946 a).
17. G. W. Brindley, M. Nakahira. J. Amer. Ceram. Soc., 42, 7, 1959, s. 311—324.
18. W. D. Johns. Min. Mag. XXX, 222, 1953, s. 186—198.

ХРОНИКА

СИМПОЗИУМ ПО ПРОБЛЕМЕ СИБИРСКОГО ШЕЛКОПРЯДА

19 и 20 декабря 1960 г. в Новосибирске Биологическим институтом СО АН СССР был созван симпозиум по проблеме защиты хвойных лесов от сибирского шелкопряда.

В работе симпозиума приняли участие сотрудники учреждений СО АН СССР: Биологического института, Центрального Сибирского Ботанического сада, Института леса и древесины, Восточно-Сибирского филиала, Читинской комплексной лаборатории, Дальне-Восточного филиала, Института зоологии АН Казахской ССР, Иркутского государственного университета, Красноярского государственного педагогического института, Сибирского научно-исследовательского института лесного хозяйства и эксплуатации, Всесоюзного научно-исследовательского института лесоводства и механизации, а также представители Главлесхоза при Совете Министров РСФСР, Иркутского, Томского, Читинского, Новосибирского, Кемеровского совнархозов, Иркутского лесохозяйственного треста и других лесохозяйственных организаций Сибири.

Во вступительном слове директор Биологического института СО АН СССР проф. А. И. Черепанов кратко охарактеризовал важность проблемы и необходимость объединения сил для борьбы с сибирским шелкопрядом.

Присутствующие с большим интересом просмотрели научно-популярный фильм «Сибирский шелкопряд», созданный Биологическим институтом, в котором показаны лесные богатства Сибири, вред, наносимый им шелкопрядом, биология вида, различные методы лесопатологического обследования, а также химические, микробиологические и физико-технические средства борьбы, их достоинства и недостатки.

Основные доклады были опубликованы к началу заседаний. Доклады Н. Г. Коломийца, А. С. Рожкова, Л. А. Ивлиева и В. О. Болдоруева посвящались итогам многолетнего изучения экологии шелкопряда в различных географических условиях Сибири и Дальнего Востока. Материалы этих авторов значительно пополняют сведения о распространении, образе жизни, районах большой вредности, особенностях массового размножения вредителя в равнинной и горной тайге, что позволяет поставить надзор за его размножением на научную основу. В то же время докладчики подчеркивали, что отсутствие данных о физиологии вредителя не позволяет объяснить причины высокой устойчивости взрослых гусениц шелкопряда к применяемым инсектицидам, гусениц средних возрастов к бактериальным препаратам и выживаемости гусениц в различных условиях зимовки.

Обсуждение этих докладов показало перспективность разработки ландшафтной типизации очагов шелкопряда как теоретической основы мероприятий по борьбе с вредителями.

Доклад Г. И. Галкина и сообщение Н. В. Горшкова были посвящены результатам изучения резервуаров шелкопряда в Красноярском крае и Читинской области. Материалы этих авторов подтвердили данные о том, что массовое размножение шелкопряда не является результатом залета бабочек из сопредельных территорий.

Все очаги шелкопряда возникают вследствие увеличения численности вида в резервуарах — характерных для каждой местности участках леса.

Выступление М. А. Костина касалось изучения шелкопряда в горных пихтачах Западного Алтая. Наблюдая затухание вспышки заражения шелкопрядом этого района, исследователь уделит особое внимание скрытоствольным вредителям в потухших очагах. Он высказал предположение, что в условиях рельефа, затрудняющих применение авиации, в борьбе с шелкопрядом могут широко применяться ртутно-кварцевые лампы, чему способствуют большие энергетические возможности республики. Очаги шелкопряда в Читинской области охарактеризовал В. Д. Наумов.

Г. О. Кривошук и П. К. Кутузов осветили видовой состав вторичных вредителей, динамику их численности и особенности заселения ослабленных шелкопрядом

* «Материалы по проблеме сибирского шелкопряда» (докл. симпозиума). Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1960, 136 стр., цена 51 коп.

деревьев в очагах Западной Сибири. Они показали, что жизнеспособность хвойных пород зависит от степени повреждения ассимиляционного аппарата дерева, но физиологический показатель угнетенности, при котором дерево поправляется, заселяется короедами и усачами или засыхает без их участия еще не установлен.

В совместном докладе А. С. Конилова, Л. В. Платоновой-Чернышевой и Ю. П. Кондакова освещались некоторые особенности обмена веществ у гусениц в период диапаузы, зимовки и интенсивного питания. Их исследование направлено на поиски критических периодов в онтогенезе вредителя и средств воздействия на него с целью уничтожения.

В. О. Болдоруев и З. Н. Позмогова сообщили о результатах трехлетней работы по борьбе с шелкопрядом в лесах Бурятии с помощью его яйцееда-наездника теленомуса. Авторам удалось добиться заражения кладок яиц вредителя на 55,4%.

Много докладов было посвящено итогам изучения нормальной и патогенной микрофлоры сибирского шелкопряда и перспективам использования полезных форм микроорганизмов в борьбе с вредителем. А. Б. Гукасян рассказал о микрофлоре шелкопряда в Западной Сибири и ее роли в витаминном, белковом, жировом и минеральном обмене, а также об условиях перехода отдельных форм микробов от симбиотического к паразитическому образу жизни. Кроме того, докладчик уделит большое внимание результатам личных опытов по изысканию способов использования перспективных моно- и поликультур микроорганизмов-микроба «Сибирика» в борьбе с шелкопрядом.

Е. В. Талалаев выступил с докладом, обобщающим его многолетние исследования по разработке бактериологического метода борьбы с шелкопрядом в условиях Восточной Сибири. Он отметил перспективность этого метода в системе мероприятий по защите леса, дополнив свои предыдущие публикации результатами опытов 1960 г. В поддержку нового метода борьбы с сибирским шелкопрядом выступили И. И. Неудачин, А. И. Молодцов и А. А. Ерышев (Иркутская область) и предъявили претензии Главлесхозу при Совете Министров РСФСР за медленное внедрение бактериологического метода в лесохозяйственное производство.

В. И. Полтев и В. П. Лукьянчиков доложили об исследованиях лаборатории микробиологии насекомых, открытой в Биологическом институте СО АН СССР в 1959 г., в которой начато изучение вирусных болезней шелкопряда и действия на организм гусениц кристаллов спороносных энтомопатогенных бактерий, образующихся в процессе образования спор.

В конце прений выступил начальник отдела защиты леса Главлесхоза А. И. Комягин. Он отметил важность обсуждаемого вопроса для лесного хозяйства Сибири и Дальнего Востока, подчеркнул необходимость дальнейшего совершенствования основного, авиационно-химического метода борьбы (на симпозиуме не было специального доклада по этому важному вопросу, и это существенный недостаток в его работе), поддержал идею применения болезнетворных микробов в широком масштабе, чему должна предшествовать производственная проверка метода в различных естественно-географических условиях, а также необходимость поисков средств борьбы, основанных на новейших достижениях биологии, физики и химии.

В резолюции, принятой участниками симпозиума, подытожены достижения в области изучения шелкопряда за последние 5—10 лет, сформулированы важнейшие задачи науки и производства на будущее и определено участие в этой работе научных учреждений и высших учебных заведений Сибири и Дальнего Востока.

Н. Г. Коломиец, А. Б. Гукасян

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- | | |
|---|----|
| З. Г. Каганов. Электромагнитное поле в трехкомпонентной среде с цилиндрической симметрией. | 3 |
| Б. Н. Деятов, Ф. Я. Гимельштейн. Уравнения взаимодействия движущихся сред в технологических аппаратах с учетом влияния теплового эффекта химической реакции | 12 |
| А. Х. Калюжный. Исследование статической устойчивости дальней электропередачи с помощью математической машины непрерывного действия | 21 |
| И. А. Яворский. О роли летучих веществ при горении ископаемых углей | 29 |

ХИМИЯ

- | | |
|--|----|
| Э. Е. Вайнштейн, И. И. Антипова-Каратаева. Спектрофотометрическое изучение структуры сольватированных ионов в растворах и степени их устойчивости при воздействии рентгеновской радиации | 38 |
| А. В. Николаев, М. П. Михайлова. Четверная система $\text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 46 |
| М. Ф. Ляпунов. Проблема комплексного использования водных и соляных ресурсов Кулундинской степи | 54 |
| А. Н. Попов, Ю. С. Кононов. Выделение борной кислоты из смеси с раствором сульфата магния методом ионного вытеснения | 61 |
| А. П. Штин. Фосфорнокислая соль ниобия и ее гидраты | 68 |
| Ф. Я. Сидько, И. А. Терсков. Оптическое изучение концентрации красителей в биологических рассеивающих средах | 75 |

БИОЛОГИЯ

- | | |
|---|----|
| Н. Г. Коломиец, А. Б. Гукасян. О составе и свойствах гемолимфы гусениц сибирского шелкопряда | 82 |
| В. И. Бычков. Линейная эрозия в северной части Усть-Ордынского Бурятского национального округа Иркутской области | 90 |
| Л. И. Расторгуева. О разделении растительных белков и углеводов методом электрофореза на бумаге при обычных и высоких напряжениях | 98 |

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- | | |
|--|-----|
| Н. Е. Подклетнов. Хроматографическое разделение малых количеств бензино-лигроиновых фракций на парафино-нафтеновую и ароматическую части | 106 |
| Д. К. Архипенко, Е. А. Плеханова. Инфракрасные спектры каолинита и продукта его дегидратации | 109 |

ХРОНИКА

- | | |
|--|-----|
| Н. Г. Коломиец, А. Б. Гукасян. Симпозиум по проблеме сибирского шелкопряда | 113 |
|--|-----|

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. Иногородным авторам корректура не высылается.

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 одинаковые 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 плотная белая бумага.

Не рекомендуется рисунки и чертежи загромождать надписями, лучше детали рисунка занумеровать и дать расшифровку номеров в подрисночной подписке.

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 (вкладывать 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 текстовому листу издания, все элементы библиографического перечня отделяются друг от друга запятыми; в) цифры, обозначающие том, выпуск, издание, страниц, 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 в 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, номер: 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, 30, комн. 401 — в редакцию журнала.

Художественный редактор В. И. Желнин.
Технический редактор О. А. Локшина.
Корректоры Е. Ф. Ковырина и Л. Я. Корытина.

Подписано в печать 6 апреля 1961 г. МН 01166. 70×108/16. 7,25 печ. л., — 9,93 усл. печ. л., + 1 вкл.
10 уч. изд. л. Тираж 2300.

Издательство Сибирского отделения Академии наук СССР, Новосибирск, Советская, 20.
Заказ № 258. Типография № 1 Полиграфиздата, Новосибирск, Красный проспект, 20.
Цена 70 коп.

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).