

П-167/2
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

11

НОВОСИБИРСК

1962

ЭКОНОМИКА

- В. А. Первушин. О региональных особенностях себестоимости промышленной продукции 3
 А. Н. Гладышев. Резервы рабочей силы в городах Сибири 41

ТЕХНИКА

- В. К. Щербаков, Г. В. Воробьев. Продольно-поперечная схема отбора мощности от настроенных электропередач 18
 В. И. Маховиков. Некоторые случаи концентрации напряжений в пластинке с бесконечным числом отверстий 33
 С. И. Шабанов. Влияние некоторых факторов на скорость нагрева топлива твердым теплоносителем в энерготехнологических установках 46
 Н. А. Чинакал, А. П. Кузнецов. О явлениях внезапных выбросов угля и газа и некоторых особенностях угольных пластов в местах их проявления 51

ХИМИЯ

- Н. И. Попова, Ф. А. Мильман. Исследование кинетики окисления изобутилена над медными катализаторами 59
 Д. Б. Оречкин, Н. В. Попова, О. Ф. Шепотько. Хроматографический метод определения содержания углеводородов в спиртах, получаемых гидрированием кашалотового жира 66
 Н. Н. Семенов, Т. В. Заболонкий. Физико-химическое изучение процесса образования алюмината лития в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при нагревании 70
 А. Т. Логвиненко, М. А. Савинкина, А. А. Головин. Влияние растворимых солей и температуры нагревания на изменение фазового состава и свойства гипса 77

БИОЛОГИЯ И МЕДИЦИНА

- Е. Н. Мещалкин, В. С. Сергиевский. Экспериментальные материалы по изучению коронарного кровообращения в норме и патологии 86
 А. С. Саратиков. Зависимость между химическим строением и физиологическим действием желчегонных средств 95
 О. Л. Семовских. О некоторых свойствах протеолитических ферментов ахориона Шонлейна 109
 Н. Б. Христолюбова. Ультраструктура интерфазных ядер в процессе дифференцировки клеток 118
 Н. И. Брехман, Т. Л. Быховцова, Б. Н. Ратимов, Н. И. Супрунов, Б. Т. Федоров. Первые результаты испытания препаратов элеутерококка колючего в звероводстве 123

- В. Ф. Горячев. И 129
 А. Н. Ильенко. 130
 В. М. Герасимов. 134
 А. В. 136
 М. Ф. 140
 Л. П. 141
 Б. И. 143
 В. 145
 И. 148
 В. 150
 Л. 153
 А. 157
 П. 160

ИЗВЕСТИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

11

В. А. ПЕРВУШИН

О РЕГИОНАЛЬНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СЕБЕСТОИМОСТИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ПРОДУКЦИИ

Принятая XXII съездом КПСС Программа партии поставила перед советской экономической мыслью проблему дальнейшего выравнивания уровней экономического развития районов страны*. Особое значение эта проблема имеет для вновь осваиваемых и бурно прогрессирующих районов Сибири и Дальнего Востока.

Работа в этой области только начинается. Еще не определена даже система тех экономических критериев, которые следует положить в основу оценки фактически достигнутого отдельными районами уровня экономического развития, не говоря уже о путях решения самой проблемы.

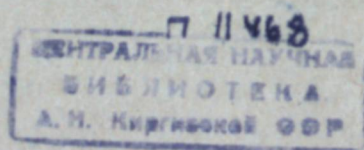
На наш взгляд величиной, в отношении которой должно осуществляться сравнение уровня развития производства, является имеющееся в каждом районе трудоспособное население — основная производительная сила общества. Было бы неправильно оценивать уровень развития районов исходя из отношения объема их производственной деятельности к занимаемой ими территории, их естественным богатствам или даже к расположенным на территории этих районов вещественным элементам производительных сил, созданным трудом человека.

В то же время количество работников вместе с членами их семей (т. е. все население) представляет единственный показатель, по отношению к которому общество может оценивать достигнутые размеры потребления. Это вытекает из принципа «все во имя человека, для блага человека», провозглашенного Программой партии.

Определяя фактический уровень экономического развития, мы должны далее определить, в каком отношении к трудоспособному населению находятся остальные производительные силы как созданные человеком, так и данные природой, в частности, какой уровень механизации и энерговооруженности труда характерен для каждого района. Поскольку статическая характеристика этих показателей еще недостаточна, то должно быть выяснено, насколько эффективно сочетание сложившихся в данном районе производительных сил, находящее выражение в абсолютных и относительных размерах создаваемого в нем общественного продукта и национального дохода.

Эффективность этого сочетания имеет и несколько иное выражение, а именно через тот или иной уровень издержек общественного производства. Только при помощи этого показателя, опосредствованного сложнейшими отношениями стоимости, можно перейти к фактическому распределению созданного в каждом районе продукта и национального дохода. Достигнутый в результате распределения и использования на-

* Программа Коммунистической партии Советского Союза, Госполитиздат, 1961, стр. 72.



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. Кирицкий, 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, канд. биол. наук Р. И. Салганик, акад. С. Л. Соколов (главный редактор), д-р биол. наук К. А. Соблевская, д-р мед. наук Б. Б. Фукс.

Адрес редакции: г. Новосибирск, ул. Советская, 20, комн. 401.

ционального дохода уровень материального благосостояния и культуры трудящихся является конечным показателем, который должен быть использован для характеристики различий в уровне экономического развития.

Очевидно, что исследование поставленной Программой проблемы должно быть начато с глубокого изучения существующего положения вещей. Не вызывает никакого сомнения, что имеются самые серьезные различия в уровне экономического развития отдельных частей страны. Об этом свидетельствует и сама постановка вопроса нашей Партией. Но точные количественные выражения существующих различий должны быть еще установлены. Для этого требуется разработка специальной методики, иной, чем та, которая до сих пор применялась при определении размещения производительных сил, при экономическом районировании страны и т. п.

Выше уже указывалось, что существенное значение для характеристики функционирования производительных сил в отдельных районах страны имеет выяснение региональных различий в издержках общественного производства.

Эффективность функционирования производительных сил находит выражение в совокупных затратах живого и овеществленного труда на производство единицы продукции. Иначе говоря, эффективность производства находит выражение в производительности общественного труда, затраченного для создания различных частей общественного продукта*.

Заметим, что этот показатель, характеризующий одну из сторон экономического развития района, тесно связан с названным выше основным критерием развития, поскольку он сопоставляет количество работников, занятых в производстве, и совокупные затраты их труда с конечными результатами производства.

С большей или меньшей точностью об уровне производительности общественного труда можно судить по себестоимости продукции [1].

Различия в уровне себестоимости однородной продукции**, созданной в различных районах страны, в большинстве случаев очень велики.

Например, сравнительная себестоимость 1 т каменного угля (по проектным данным) такова [2]:

	В процентах к наименьшему уровню затрат
<i>Открытая добыча</i>	
Канско-Ачинский район	100
Экибастузский >	245
Кузнецкий >	535
<i>Шахтная добыча</i>	
Кузнецкий район	760
Карагандинский >	1030
Донецкий >	1380
Подмосковный >	1580
Печорский >	1685

Себестоимость 1 т железной руды в 1959 г. варьировала по месторождениям СССР от 3 руб. 79 коп. (открытая добыча на Камышбурунском месторождении) до 46 руб. 53 коп. (подземная добыча на ураль-

* Производительность общественного труда (отношение полученной продукции к совокупным затратам труда) не следует смешивать с производительностью живого труда (обычно исчисляемой в промышленности и сельском хозяйстве как отношение произведенной продукции к затраченному на ее производство рабочему времени).

** Сравнительный анализ себестоимости различных потребительных стоимостей для решения интересующей нас задачи практически невозможен.

ском Богословском месторождении). Себестоимость руды на месторождениях Горной Шории составляла около 23 руб. [3].

Если добыча каменного угля и железной руды представляет типичные отрасли добывающей промышленности, то цементная промышленность — пример соединения добычи сырья и его переработки одним и тем же предприятием. В цементной промышленности РСФСР в 1959 г. себестоимость варьировала следующим образом:

Количество совнархозов	Себестоимость 1 т цемента, руб.
1	6—7
5	7—8
4	8—9
1	9—10
3	10—11
2	11—12
1	12—13
2	13—14
2	14—15
5	свыше 15

Было бы серьезной ошибкой полагать, что в обрабатывающей промышленности различия в себестоимости не заслуживают внимания, они довольно значительны и здесь.

Себестоимость трактора ДТ-54 в 1958 г. составляла: на Харьковском тракторном заводе 1,41 тыс. руб., Волгоградском 1,46, Алтайском 2,25 тыс. руб.

Производство тепловоза ТЭ-3 обходилось: на Харьковском заводе 115,3 тыс. руб., Луганском 120,9, Коломенском 130,4 тыс. руб. [4].

Четырехконфорочная газовая плита П-4/1 в 1958 г. имела на различных предприятиях себестоимость от 16 руб. на Ленинградском заводе Газоаппарат до 66 руб. на Тульском комбайновом заводе [5]. Себестоимость бытовой швейной машины равнялась на Оршанском заводе 54,2 руб., а на Подольском 31,2 руб. [6].

Серьезнейшие различия в себестоимости продукции по отдельным экономическим районам имеются и в области сельского хозяйства. Ограничимся одним примером: средний уровень затрат на производство 1 ц зерна, подсчитанный за 1953—1956 гг. (и стало быть нивелирующий влияние погодных различий), составлял [7]:

	В процентах
СССР в целом	100
РСФСР	99
В том числе:	
Черноземная зона	100
Нечерноземная зона	209
Поволжье	88
Северный Кавказ	66
Западная Сибирь	72
Казахстан	75
Киргизия	101
Украина	91
Белоруссия	285

В животноводстве дифференциация себестоимости меньше.

Различия в себестоимости продукции сельского хозяйства предопределяют дифференциацию реального уровня затрат на сырье в пищевой промышленности и целом ряде отраслей легкой промышленности*.

* В настоящее время цены на сельскохозяйственное сырье искусственно выравниваются.

Различия в себестоимости однородной продукции, распространяющиеся практически на всю область материального производства, порождаются особенностями процесса возрастания производительности общественного труда.

Широкий круг весьма разнообразных факторов, лежащих в основе этого роста, таков, что эти факторы не могут действовать с одинаковой силой и постоянной интенсивностью во всех отраслях общественного производства и на всех предприятиях, из которых эти отрасли складываются. Как следствие этого, равномерный и неуклонный рост производительности труда, характерный для социалистического общества, представляет результат весьма неравномерного роста производительности в тех клеточках, из которых это общество состоит.

Для того, чтобы стала наглядной необходимость подобной формы этого процесса, достаточно перечислить те факторы, которые определяют в своем движении уровень производительности общественного труда [8].

Сюда относятся прежде всего те факторы, которые лежат в основе технического прогресса (уровень развития техники, технологии и организации производственных процессов); уровень квалификации работников и интенсивности их труда; качество используемых естественных условий производства — т. е. факторы, проявляющиеся в уровне развития производительных сил.

Особую группу представляют факторы производительности, определяемые общественной организацией производства: концентрация производства; его специализация и кооперирование; комбинирование производств; непрерывность и ритмичность производственных процессов; расположение предприятий относительно источников средств производства; совершенство экономических связей между ними и т. д.

Кроме того, на уровень производительности общественного труда влияют проявляющиеся в действиях работников и организаторов производства движущие силы социалистического общества. На современном этапе наиболее яркими примерами действия этих сил могут служить в промышленности борьба за мобилизацию резервов производства, на селе борьба за повышение уровня руководства сельскохозяйственными предприятиями и существование так называемых «маяков» сельскохозяйственного труда.

Результат неравномерного во времени и в пространстве действия разнородных по своему характеру связанных и переплетающихся между собой факторов виден в том, что различаются не только абсолютные величины себестоимости однородной продукции, но и структура этой себестоимости.

Факторы производительности неодинаково действуют на отдельные элементы производственных затрат, из которых складывается себестоимость.

Так, себестоимость 1 т передельного чугуна в 1959 г. складывалась следующим образом:

	Азовсталь	КМК
Всего затрат (в %)	100,0	100,0
В том числе:		
металлическая шихта	35,1	68,4
флюсы	2,1	0,2
топливо	51,1	24,3
расходы по переделу	11,0	6,5

На приведенных в качестве примера предприятиях принципиально различаются как удельный вес основных материальных затрат, так и расходы по переделу.

Структура себестоимости цемента на южнорусских заводах и заводах Белоруссии коренным образом отличается от структуры его себестоимости на сибирских заводах*:

Заводы	Процент от общей суммы затрат		
	Сырье	Топливо	Электроэнергия
Южнорусские			
Брянский	15,1	32,4	12,1
Белгородский	22,4	25,0	12,9
Себряковский	26,8	26,9	8,5
Белорусские			
Кричевский	около 50,0	25,2	15,7
Волковысский		38,1	11,7
Сибирские			
Чернореченский	43,2	15,4	7,3
Кузнецкий	34,3	8,0	7,6
Красноярский	32,5	18,3	11,1

В машиностроительной промышленности встречаются такие же различия. Например, в 1959 г. себестоимость карбюратора И-225, выпускаемого в Сибири и в Ленинграде, складывалась следующим образом.

	Заводы	
	Ленинградского СНХ	Алтайского СНХ
Полная себестоимость (в %)	100,0	100,0
В том числе:		
сырье и основные материалы	30,8	19,6
покупные полуфабрикаты	4,8	4,2
основная заработная плата	15,5	16,9
цеховые расходы	39,2	42,8
общезаводские расходы	6,9	12,9

При оценке этих данных следует иметь в виду, что алтайский карбюратор более чем в полтора раза дороже ленинградского.

Продукты, созданные в различных районах страны, покрывают равные общественные потребности. Карбюраторы алтайского и ленинградского заводов вполне могут заменить друг друга, так же как тонна передельного чугуна, произведенного на юге России или выплавленного КМК. Но поскольку создавшие их производительные силы функционировали неодинаково, одинаковые продукты потребовали далеко не равных затрат общественного труда.

Для того, чтобы показать различия в этих затратах, были приведены данные по отдельным отраслям общественного производства, демонстрирующие прежде всего внутриотраслевые различия. Когда ряд факторов производительности труда однообразно проявляется в деятельности большинства предприятий, расположенных в том или ином районе, вызывая одинаковые последствия при формировании себестоимости обширных производственных комплексов, тогда мы имеем дело с региональными различиями в уровне и структуре себестоимости в полном смысле этого слова**.

Для сибирской промышленности региональными особенностями, накладывающими отпечаток на себестоимость всех ее отраслей, являются

* По белорусским заводам данные за 1960 г., по остальным за 1959 г.

** Иначе говоря, региональные различия в уровне и структуре себестоимости — это такие различия или особенности, которые проявляются в подавляющем числе отраслей, образующих промышленность данного района.

прежде всего дешевизна важнейших видов сырья и энергии (наряду с удорожанием узлов и полуфабрикатов, обусловленным дальними, а следовательно, и очень дорогими связями по кооперированным поставкам). В Сибири мы встречаемся с повышенными издержками на амортизацию зданий, сооружений и оборудования, потому что климат здесь суровый, строительные работы дороги, а машины и оборудование удорожаются при доставке их на большие расстояния из-за Урала.

Производительность живого труда у многих предприятий сибирской промышленности при равных остальных условиях ниже, чем в старых промышленных районах, потому что здесь крайне напряженный баланс рабочей силы, выше текучесть кадров, несколько ниже уровень квалификации работников и т. д.

Помимо того, что эти особенности, как мы старались показать, имеют существенное значение для измерения эффективности функционирования производительных сил в разных экономических районах, без чего не может быть определен уровень их экономического развития, они имеют также большое значение для текущей хозяйственной деятельности.

Особенно важны они для тех совнархозов, которые действуют в специфических условиях Сибири и Дальнего Востока. Для правильного планирования себестоимости как центральным плановым органам, так и самим совнархозам необходимо располагать точными данными о различиях в уровне и структуре себестоимости важнейших видов продукции. Эти же данные необходимы для планирования отпускных цен предприятий и оптовых цен промышленности. Без них невозможно принятие обоснованных решений о размещении социалистической промышленности и формировании промышленных комплексов крупных экономических районов.

Конечно, разрешение этих задач требует не только выявления и фиксации фактически имеющихся различий. Одновременно необходим их анализ с точки зрения выявления тех отклонений в размерах себестоимости, которые вызваны отсталой техникой и технологией, неудовлетворительной организацией производства и т. п., на устранение которых должно ориентироваться планирование или которые не должны приниматься им во внимание.

В результате такого анализа могут быть установлены объективно обусловленные для данного момента отклонения себестоимости в данном районе от среднесоюзного или среднереспубликанского уровня, которые обязательно должны учитываться при планировании. Одновременно этот анализ выявляет возможные резервы снижения себестоимости.

По вопросу о региональных особенностях формирования себестоимости среди практических работников бытуют две противоположные, причем одинаково неправильные точки зрения. Одна из них игнорирует региональные условия (особенно в отношении обрабатывающей промышленности), другая сводится к тому, что всякое превышение размеров себестоимости продукции по сравнению со старыми промышленными районами объясняется объективными местными условиями. Обе эти точки зрения могут быть преодолены только глубоким сравнительным анализом, вскрывающим конкретные причины расхождений в структуре себестоимости и величине ее слагаемых.

Расчеты, сделанные в Институте экономики и организации промышленного производства СО АН СССР, показывают, например, следующее соотношение себестоимости одинаковой продукции Новосибирского турбогенераторного завода и Харьковского завода Электротяжмаш (в %):

	Турбогенератор ТВС-30	Тепловозный генератор МПТ-99/47	Тепловозный двигатель ЭДТ-200
Полная себестоимость на Энерготяжмаше	100,0	100,0	100,0
То же, на НТГЗ	154,0	168,0	178,0
Удорожание	54,0	68,0	78,0
В том числе:			
вызванное региональными условиями	25,3	10,3	20,6
вызванное недостатками технологии и организации производственного процесса	38,7	57,7	57,4

Удорожание продукции, носящее региональный характер (за счет дальней доставки основных материалов и полуфабрикатов, поясной надбавки к заработной плате и т. д.), объективно обусловлено и сохранялось бы при самой хорошей работе НТГЗ. Во второй части оно вызвано различными причинами, рассмотрение которых невозможно в рамках данной статьи. Здесь налицо крупнейшие резервы снижения себестоимости.

Зная причины удорожания продукции, работники совнархоза (а в отношении совнархоза работники Госплана РСФСР) могут планировать снижение себестоимости, исходя не только из задания, предусмотренного народнохозяйственным планом, но и опираясь на фактические данные, связанные с конкретными мерами, направленными на экономию издержек производства.

Таким образом, исследование условий формирования себестоимости в различных районах страны необходимо и для решения крупнейшей народнохозяйственной задачи выравнивания их экономического развития и для повышения качества планового руководства промышленными предприятиями.

Вопрос о региональных особенностях формирования себестоимости до сих пор почти не затрагивался экономическими научно-исследовательскими учреждениями. Поскольку связанные с ним проблемы выдвигаются сейчас на передний план потребностями коммунистического строительства, Институт экономики и организации промышленного производства СО АН СССР включил его в свою тематику.

В частности, изучение региональных различий себестоимости необходимо для решения еще одной поставленной Институту проблемы, имеющей исключительно важное практическое значение (особенно для восточных районов страны), — проблемы экономического освоения новых промышленных предприятий.

Как известно, себестоимость продукции на таких предприятиях в период освоения значительно превышает ее нормальный уровень, а это рождает убытки и наносит серьезный ущерб народному хозяйству. Когда изучается повышенная себестоимость новой продукции, приходится сопоставлять ее с себестоимостью на давно действующих предприятиях, расположенных в других частях страны. При этом должны приниматься во внимание объективно необходимые региональные особенности уровня и структуры себестоимости на сравниваемых предприятиях, без чего выводы анализа не могут считаться достаточно строгими.

Институт экономики и организации
промышленного производства
Сибирского отделения АН СССР
Новосибирск

Поступила в редакцию
27/IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Первушин. О себестоимости и ее использовании для анализа производительности общественного труда, Тр. НСХИ, т. XXIII, 1960.
2. А. Пробст. Технический прогресс и экономика районов. Вопросы экономики, № 9, 1960.
3. Р. С. Лившиц. Себестоимость продукции в тяжелой промышленности СССР. Изд. АН СССР, 1961, стр. 60—61.
4. А. Ведишев. Три года работы в новых условиях (экономический обзор). Плановое хозяйство, № 7, 1960.
5. И. Кричевский, Н. Федоренко. Методы определения экономической эффективности производства и применения химических продуктов. Плановое хозяйство, № 8, 1960.
6. А. Костоусов. Специализация производства — важнейший рычаг технического прогресса. Коммунист, № 10, 1960.
7. Г. Гапоненко. Экономические основы новых закупочных цен на сельскохозяйственные продукты. Плановое хозяйство, № 11, 1958.
8. В. А. Первушин. О системе факторов производительности труда. Матер. науч.-координац. совещ. по проблеме «Резервы роста производит. труда и использование трудовых ресурсов в промышленности Сибири и Дальнего Востока», вып. II. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1960.

А. Н. ГЛАДЫШЕВ

РЕЗЕРВЫ РАБОЧЕЙ СИЛЫ В ГОРОДАХ СИБИРИ

Быстрое развитие экономики Сибири, несмотря на постоянный рост производительности труда во всех отраслях народного хозяйства, предъявляет дополнительный спрос на рабочую силу. Этот спрос может быть удовлетворен за счет: а) превышения численности молодежи, вступающей в трудоспособный возраст, над численностью населения, выбывающего из трудоспособного возраста; б) вовлечения в общественное производство трудоспособного населения, занятого только в домашнем и личном подсобном хозяйстве; в) планового территориального перераспределения населения и трудовых ресурсов в пользу Сибири.

В настоящей статье мы рассматриваем возможности, указанные в пункте «б» на примере ряда городов Новосибирской области и Красноярского края.

Изучение состава и распределения по городам населения, занятого только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, изучение возможностей вовлечения его в общественное производство вскрывает значительные резервы рабочей силы, которые должны наиболее полно учитываться при планировании размещения новых производственных объектов.

Значительная часть трудовых ресурсов Новосибирской области и Красноярского края занята только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, особенно в небольших, слабо развитых в промышленном отношении городах, где удельный вес трудоспособного населения этой группы в общей численности трудовых ресурсов колеблется от 25 до 40 с лишним процентов.*

Государственные интересы требуют вовлечения занятого в личном хозяйстве населения в общественное производство. Совместный, планомерно организованный труд всех членов социалистического общества, их активное участие во всех областях хозяйственной и культурной жизни страны являются предпосылками более высокой производительности общественного труда, дальнейшего духовного и физического развития отдельной личности.

Рассматривая трудоспособное население, занятое только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, с точки зрения возможности вовлечения его в общественное производство, необходимо учитывать уровень развития общественного производства в целом и его отдельных составных частей, уровень коммунального, бытового и культурного обслуживания населения и т. д.

По характеру занятости трудовых ресурсов в общественном хозяйстве можно выделить три основные группы городов.

* Здесь и ниже использованы данные сборника статей «Вопросы трудовых ресурсов в районах Сибири». Изд. СО АН СССР, 1962.

1. Крупные, всесторонне развитые города (Новосибирск, Красноярск), в которых сосредоточено около $\frac{3}{4}$ всего промышленного производства Новосибирской области и Красноярского края с целым рядом развитых отраслей. Население этих городов имеет относительно высокий в области (крае) уровень коммунального, бытового и культурного обслуживания, благодаря чему создаются предпосылки минимальных в данных условиях затрат труда в домашнем и личном подсобном хозяйстве и максимальной занятости трудоспособного населения в общественном производстве. Характерным для этих городов является дефицит рабочей силы и прежде всего квалифицированной.

2. Города — центры отдельных (одной-двух) высокоразвитых отраслей промышленности (Искитим, Черногорск)*. Обслуживающие отрасли в этих городах развиты недостаточно, в связи с чем необходимы большие затраты труда (преимущественно женского) в домашнем и личном подсобном хозяйстве. Женщины в общей численности незанятого в общественном производстве населения составляют от 80 до 100%. Результат всего этого — крайне слабое участие женщин в общественном хозяйстве и дефицит мужской рабочей силы.

3. Неразвитые в промышленном отношении города (Абакан, Сузун)** характеризуются низким уровнем обслуживания населения и развитым личным подсобным хозяйством, что ведет к большим затратам труда в домашнем и личном подсобном хозяйстве и нерациональному использованию рабочей силы. Мужчины здесь составляют более 46% от всего незанятого в общественном хозяйстве населения.

Как изменяется удельный вес населения, с одной стороны, занятого в общественном производстве, с другой — в домашнем и личном подсобном хозяйстве в общей численности трудовых ресурсов по отдельным городам, показано в табл. 1.

Таблица 1
Распределение трудовых ресурсов по сферам занятости (в %)

Города	В общественном хозяйстве		Учатся с отрывом от производства		Только в домашнем и личном подсобном хозяйстве	
	всего	в т. ч. женщины	всего	в т. ч. женщины	всего	в т. ч. женщины
Новосибирск	77,2	39,5	7,4	3,5	15,4	13,0
Искитим	61,8	27,3	5,2	3,1	33,0	25,9
Сузун	52,3	22,5	5,2	2,1	42,5	24,1
Черногорск	66,5	32,1	5,2	1,2	28,3	28,2
Абакан	59,4	27,8	11,2	7,3	29,4	25,1

Примечание. Здесь и дальше данные по всем городам приводятся за 1958 г., по Сузуну — за 1960 г.

Различия в распределении трудовых ресурсов между общественным и личным хозяйством по приведенным городам определяются главным образом различиями их экономического развития (табл. 2).

* Город областного подчинения Искитим, с населением 34,3 тыс. чел., расположен на юго-востоке Новосибирской области. Город областного подчинения Черногорск, с населением 51,0 тыс. чел., расположен на юге Красноярского края.

** Город республиканского подчинения Абакан, с населением 56,0 тыс. чел., расположен на юге Красноярского края. Являясь столицей Хакасской автономной области, он имеет ряд специфических особенностей, однако с точки зрения развития производства его можно рассматривать в третьей группе. Поселок городского типа районного подчинения Сузун, с населением 13,8 тыс. чел., расположен на юге Новосибирской области.

Таблица 2
Некоторые данные экономического развития городов

Города	Количество жителей, %			Мест в дошкольных учреждениях	Мест в больницах
	занятых в промышленности, от общей численности трудовых ресурсов	занятых в тяжелой промышленности, от всех занятых в промышленности	занятых в личном хозяйстве, от всех занятых в общественном производстве		
Новосибирск	39,7	70,3	5,6	34,1	9,7
Искитим	30,6	72,6	23,1	15,4	8,3
Абакан	13,7	30,0	55,8	16,8	9,1
Черногорск	36,7	90,0	34,1	17,0	11,3
Сузун	19,4	66,5	70,1	17,0	9,2

В городах со слабо развитой промышленностью возрастает численность населения, не участвующего в общественном производстве, основная часть его занята в личном подсобном хозяйстве.

Говоря о различиях в использовании трудовых ресурсов, нельзя ограничиваться лишь общей численностью той их части, которая не занята в общественном хозяйстве. При изучении этого вопроса необходимо учитывать также различия в качественном составе трудоспособного населения, занятого только в домашнем и личном подсобном хозяйстве.

Одним из показателей, характеризующих состав населения, не участвующего в общественном производстве, является возраст. В Новосибирске удельный вес старших возрастов в общей численности трудоспособного населения, занятого только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, выше чем в остальных, рассматриваемых нами городах. Так, удельный вес трудоспособных женщин, занятых в личном хозяйстве, в возрасте от 45 до 54 лет в Новосибирске составляет около 38%, в то время как в Сузуне — 27%. Причиной такого положения являются два основных момента: ограниченные возможности трудоустройства молодежи и ограниченные возможности для нее продолжения образования в небольших, неразвитых в промышленном отношении городах.

Важным показателем качественного состава не занятых общественным трудом женщин является уровень их образования и квалификация. В крупных городах этот уровень всегда выше, чем в средних и мелких (табл. 3).

В средних и небольших городах более 12% трудоспособных женщин, занятых только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, имеют уровень образования 8 классов и выше, 34% — 5—7 классов и около 54% — до 4 классов. Более высокий уровень образования имеет молодежь в возрасте от 16 до 23 лет: $\frac{1}{3}$ — не ниже 8 классов, более $\frac{1}{2}$ — 5—7 классов и лишь немногим более 10% до 5 классов. Женщины в возрасте от 24 до 45 лет, как правило, имеют уровень образования 5—7 классов, а свыше 45 лет — до 5 классов.

Большинство женщин, занятых в личном хозяйстве, раньше работало на государственных предприятиях или учреждениях, свыше трети из них имеют ту или иную специальность.

Наконец, одним из показателей, характеризующих состав не занятых в общественном производстве женщин, является количество детей в их семьях. В Новосибирске, Искитиме, Черногорске удельный вес женщин, занятых уходом за детьми, выше, чем в Абакане и Сузуне. Так, если в Новосибирске число семей, в которых женщины не участвуют в общественном производстве, не имеющих детей — 13,5%, то в Сузуне — 20,4%, с одним-двумя детьми соответственно 64 и 49%. Такие различия объясняются преимущественно тем, что в Сузуне значительная

часть вторых и третьих членов семьи, не имея детей или имея одного ребенка, не участвуют в общественном производстве из-за отсутствия работы, что не характерно для Новосибирска.

Таблица 3

Распределение женщин, не занятых общественным трудом, по уровню образования в зависимости от возраста (в %)

Образование	Возрастные группы			
	от 16 до 24 лет	от 25 до 34 лет	от 35 до 44 лет	от 45 до 54 лет
7 классов и выше				
Новосибирск	83,6	57,1	57,3	24,7
Искитим	66,7	35,7	27,2	13,3
Черногорск	72,6	58,6	36,0	8,7
Абакан	73,3	64,4	49,3	17,8
Сузун	64,3	35,4	33,4	1,6
От 4 до 6 классов				
Новосибирск	14,2	38,3	30,5	22,3
Искитим	29,1	56,2	36,4	22,1
Черногорск	24,0	30,0	42,7	21,7
Абакан	20,0	31,1	35,2	19,6
Сузун	18,6	54,2	41,5	11,5
До 4 классов				
Новосибирск	2,2	4,6	12,2	53,0
Искитим	4,2	8,1	36,4	64,6
Черногорск	3,4	11,4	21,3	69,6
Абакан	6,7	4,5	15,5	62,6
Сузун	7,1	10,4	25,1	86,9

Участие женщин в общественном производстве затрудняется рядом причин, основными из которых являются уход за детьми и обслуживание других членов семьи (табл. 4).

Рассматривая причины, мешающие женщинам участвовать в общественном производстве, надо иметь в виду их комплексное действие, иначе можно прийти к неправильным выводам. В нашем примере (см. табл. 4) на первый взгляд может показаться, что в Новосибирске по «прочим» причинам не работает населения больше, чем в Сузуне. На самом же деле в Сузуне все неработающее население, мотивирующее это отсутствием работы вблизи от места жительства, обслуживанием работающих членов семьи и т. п., занимается личным подсобным хозяйством.

Как уже указывалось выше, основной причиной, вследствие которой женщины заняты только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, является уход за детьми дошкольного и младшего школьного возрастов. Наиболее часто эта причина встречается у женщин в возрасте от 24 до 35 лет, реже у женщин в возрасте старше 45 лет. Семьи женщин, занятых трудом только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, имеют обычно большее число детей по сравнению с семьями женщин, которые заняты трудом в общественном хозяйстве. Это ведет к тому, что затраты времени на уход за детьми в семьях домашних хозяек в 3 раза выше, чем в семьях женщин, занятых в общественном хозяйстве.

Значительная часть женщин, занятых только в личном хозяйстве, обслуживает работающих членов семьи. В эту группу попадают, как правило, женщины, имеющие низкий уровень образования и в большинстве случаев не имеющие специальности, чаще всего это женщины

старше 45 лет. С уменьшением возраста удельный вес женщин, занятых исключительно личным хозяйством, по этой причине сокращается и для возрастной группы от 16 до 23 лет становится минимальным. Домохозяйки в Новосибирске затрачивают на ведение домашнего хозяйства времени в 2,5 раза больше, чем женщины, занятые в общественном хозяйстве. Значительные затраты труда и времени для обслуживания работающих членов семьи в настоящее время объясняются недостаточным уровнем развития бытового и коммунального обслуживания населения, неполным удовлетворением потребностей населения в бытовых машинах и приборах.

Таблица 4

Причины, вследствие которых женщины не участвуют в общественном производстве (в % к занятым)

Причины	Новосибирск	Искитим	Абакан	Черногорск	Сузун
Уход за детьми дошкольного и младшего школьного возраста	53,5	57,5	45,4	61,5	35,0
Обслуживание работающих членов семьи	11,3	9,7	17,9	8,9	14,8
Отсутствие работы вблизи от места жительства	0,5	4,1	2,0	2,5	22,3
Отсутствие работы по специальности	1,0	4,5	3,9	11,2	0,5
Болезнь или уход за больными	13,4	6,4	5,1	8,8	11,6
Прочие причины (отсутствие материальной заинтересованности, работа в личном подсобном хозяйстве и без причин)	20,3	17,8	25,7	7,1	15,8

Одним из важнейших мероприятий, направленных на улучшение использования трудовых ресурсов является более правильное размещение производства с учетом состава и мобильности трудоспособного населения, не занятого в общественном хозяйстве.

При сравнении мобильности трудоспособного населения приведенных нами городов видно, что в небольших городах она выше чем в Новосибирске на 20—25%. Поэтому наряду с другими факторами при размещении производства надо более правильно учитывать и этот фактор.

Другим направлением улучшения использования трудовых ресурсов является повышение мобильности трудоспособного населения в каждом отдельном городе.

Важным средством усиления трудовой активности женщин является повышение их материальной заинтересованности в общественном труде. При этом следует иметь в виду, что большая часть женщин, не занятых в общественном производстве, не имеет специальности, в результате чего их труд относительно низко оплачивается. Естественно, что при таком положении женщине нередко выгоднее работать в домашнем подсобном хозяйстве (особенно при наличии многочисленной семьи). Частичное решение этого вопроса возможно за счет создания женщинам условий для обучения специальностям, повышения их квалификационного уровня.

Пути повышения мобильности трудоспособного населения изучены нами на примере Сузуна путем проведения выборочного обследования не занятого в общественном производстве населения по расширенной программе.

Более трети всех женщин, не занятых в общественном хозяйстве, имеют желание и возможность обучаться, в первую очередь это относит-

ся к молодежи. Но эти возможности ограничены уровнем образования большинства женщин, занятых только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, и численным составом семей, в которых они живут. Более 4/5 молодежи, имеющей относительно высокий уровень образования и меньше связанной с уходом за детьми, желают обучаться, причем многие хотят учиться с отрывом от производства. Молодежь наиболее мобильна и не участвует в общественном производстве чаще всего из-за отсутствия специальности. К тому же значительная часть ее в целях продолжения образования выбывает в другие города страны, где может продолжать свое образование или обучаться специальности (табл. 5). Для закрепления молодежи на местах целесообразно шире практиковать обучение ее специальностям в школах, не ограничиваясь при этом двумя специальностями (например, для девочек — швея, для мальчиков — плотник), а исходить из запросов местных предприятий и шире вводить в практику обучение молодежи прямо на этих предприятиях.

Таблица 5
Распределение женщин, занятых в личном хозяйстве, по желанию обучаться (в % ко всем незанятым в общественном производстве)

Возрастные группы (лет)	Желающих обучаться (всего)	В том числе			
		в институ-тах	в техни-кумах	в учили-щах	на произ-водстве
16—24	85,7	14,3	14,3	14,3	42,8
25—30	65,9	—	6,8	6,8	52,3
31—45	28,5	—	2,6	0,8	25,1
46—54	16,4	—	—	—	16,4
В среднем	35,3	0,8	3,4	2,5	28,6

Часть занятых в личном хозяйстве женщин в возрасте от 25 до 30 лет, имеющая сравнительно высокий уровень образования и в меньшей степени связанная с уходом за детьми, имеет желание и определенные возможности обучаться непосредственно на производстве.

Поскольку население вследствие недостаточного развития обслуживающих отраслей еще вынуждено затрачивать много времени в домашнем и личном подсобном хозяйстве, важным мероприятием, способствующим его вовлечению в общественное производство, является введение в практику неполного рабочего дня и неполной рабочей недели с соответствующей оплатой труда.

С увеличением возраста желание женщин работать полный рабочий день резко сокращается и, наоборот, возрастает численность женщин, которые не могут работать (табл. 6).

Работать неполный рабочий день изъявили желание больше женщины в возрасте от 31 до 54 лет. Молодежь в большинстве случаев имеет желание работать полный рабочий день.

Желание и возможности женщин работать в общественном хозяйстве определяются главным образом численным составом их семей (табл. 7).

С увеличением численного состава семьи возможность работать в общественном хозяйстве сокращается.

Продолжительность рабочего дня, в течение которого женщины имеют желание работать в общественном производстве, в значительной степени зависит от наличия у них той или иной специальности.

Около 3/4 не занятых в общественном хозяйстве женщин, которые имеют специальность, пожелали работать в общественном хозяйстве полный рабочий день, а не имеющие специальности — немногим более 65% рабочего дня.

При рассмотрении вопроса о возможности женщин работать надо иметь в виду, что женщины бывают свободны от домашнего труда в разное время: утром, среди дня, вечером. Так, в Сузуне 6% не занятых в общественном хозяйстве женщин могут работать утром, 79 — среди дня и 15% — вечером.

Таблица 6

Распределение желающих работать в общественном производстве женщин по времени, в течение которого они могут трудиться в зависимости от возраста (в % ко всем желающим работать)

Возрастные группы	Неполный рабочий день	Полный рабочий день
16—23	—	100,0
24—30	20,9	79,1
31—45	34,1	65,9
46—54	40,9	59,1
В среднем по всем возрастам	29,5	70,5

Таблица 7

Распределение женщин, занятых в личном хозяйстве, по их возможности работать в общественном производстве в зависимости от численного состава семьи (в % к незанятым)

Количество членов семьи	Неполный рабочий день или совсем не желают	Полный рабочий день
1	—	100,0
2	38,0	62,0
3	40,0	60,0
4	45,0	55,0
5 и больше	66,0	34,0
В среднем по всем семьям	46,8	53,2

В целях улучшения использования трудовых ресурсов важно знать, где (в каких отраслях хозяйства) хотят работать женщины (табл. 8).

Более 1/2 не занятых в общественном хозяйстве женщин хотят работать в промышленности. Это прежде всего относится к женщинам более молодых возрастов. Значительная часть женщин в возрасте от 30 до 46 лет имеет желание работать в обслуживающих отраслях.

Таблица 8

Распределение женщин, занятых только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, по желанию работать в различных отраслях народного хозяйства (в % к желающим работать)

Возрастные группы	Вся промышленность	В том числе		Строитель-ство	Транспорт и связь	Сельское хозяйство	Обслуживающие отрасли
		швейная	легкая				
От 16 до 24 лет	71,4	19,0	4,8	4,8	—	—	14,3
От 24 до 30 лет	69,9	27,0	4,8	1,6	1,6	—	11,1
От 31 до 45 лет	43,0	11,1	4,2	—	0,7	2,1	36,0
От 46 до 54 лет	43,6	9,8	2,8	—	—	4,2	7,0
Всего . . .	50,9	14,7	4,0	0,7	0,7	2,0	22,4

Проведение в жизнь мероприятий, направленных на повышение мобильности трудоспособного населения, и более полный учет при планировании размещения новых производств возможностей использования местных трудовых ресурсов позволят значительно полнее использовать имеющиеся резервы рабочей силы.

Более полное использование местных трудовых ресурсов и в первую очередь вовлечение в общественное производство населения, занятого только в домашнем и личном подсобном хозяйстве, даст возможность значительно сократить размеры перемещения рабочей силы в Сибирь из других районов страны.

Институт экономики и организации
промышленного производства
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
23/III 1962

В. К. ЩЕРБАКОВ, Г. В. ВОРОБЬЕВ

ПРОДОЛЬНО-ПОПЕРЕЧНАЯ СХЕМА ОТБОРА МОЩНОСТИ
ОТ НАСТРОЕННЫХ ЭЛЕКТРОПЕРЕДАЧ*

Применение магистральных настроенных электропередач, позволяющих передавать значительные количества энергии на дальние расстояния, становится эффективным при географической длине линии $L > 1500$ км [1, 2, 3]. Однако представить столь длинную линию в качестве магистральной можно только на первом этапе ее существования. Присоединение к магистральной электропередаче районных энергосистем, лежащих на ее пути, с целью постоянного отбора электроэнергии или взаимного обмена ею и дальнейшее развитие этих связей в конечном итоге приведут к вращению настроенной электропередачи в Единую энергетическую систему страны в качестве межсистемной связи и канала для обмена энергией между дальними энергетическими районами ЕЭС. В свете этих положений следует еще раз рассмотреть вопросы совместной работы настроенной электропередачи и промежуточных систем.

I

При подключении промежуточной системы к длинной линии необходимо обеспечить независимость режима напряжения в промежуточной системе от режима электропередачи. Применение в качестве связующего звена поперечного или продольного трансформатора предполагает наличие на его первичной стороне достаточно стабильного напряжения или тока, режим которых вдоль линии характеризуется известными соотношениями

$$\dot{U}_x = A_k \dot{U}_0 + B_k \dot{I}_0; \quad (1a)$$

$$\dot{I}_x = C_k \dot{U}_0 + D_k \dot{I}_0. \quad (16)$$

Здесь A_k, B_k, C_k, D_k — параметры четырехполюсника, эквивалентного участку линии между точкой подключения промежуточной системы и точкой с исходными параметрами $\dot{U}_0$ и $\dot{I}_0$.

Осуществляя связь n промежуточных систем с электропередачей посредством поперечных схем, необходимо поддерживать постоянство напряжения вдоль всей ЛЭП независимо от передаваемой мощности, что требует распределенной поперечной регулируемой компенсации, благодаря которой режим любой передаваемой мощности сводится к режиму передачи натуральной мощности поперечно-компенсированной линии

* В работе принимал участие Б. Н. Скобелин.

[4]. Установленная мощность поперечно-индуктивной компенсации (при $P_m < P_{\text{нат}}$) в этом случае должна быть равна

$$Q_k = 2\pi \cdot \frac{L}{\lambda}, \quad (2)$$

где λ — длина волны.

Для воздушной настроенной электропередачи величина установленной быстрорегулируемой реактивной мощности соответственно должна лежать в пределах $Q_k = (1,5 \div 3,2) P_{\text{нат}}$, в зависимости от географической длины линии. Таким образом, перевод настроенной электропередачи в межсистемную связь обычного типа сопряжен с неоправданно высокими дополнительными экономическими затратами.

Подключение промежуточных систем к настроенной электропередаче и успешную эксплуатацию системы в целом можно осуществить без вмешательства в естественный режим настроенной электропередачи. В точках ЛЭП с нормальным колебанием напряжения при изменении режима передаваемой мощности в пределах $0 < P < P_m$ промежуточные системы могут подключаться с помощью обычных силовых трансформаторов (поперечная схема связи). Аналогично в точках электропередачи, ток в которых независимо от режима передаваемой мощности остается достаточно стабильным, промежуточные системы можно связать с электропередачей с помощью силовых трансформаторов тока (продольная схема связи) [5].

Задаваясь колебанием напряжения ΔU_m на первичной стороне трансформатора связи, которое может регулироваться трансформаторами или перетоками реактивной мощности внутри промежуточной системы, получим условие применимости поперечной схемы связи при изменении активной мощности в линии в пределах $0 < P < P_m$:

$$\frac{B_k^2}{|A_k|} \leq \frac{2\Delta U_m}{P_m^2} * \quad (3a)$$

Соответственно отбор с помощью силового трансформатора тока возможен в диапазоне

$$\frac{D_k^2}{C_k} \leq \frac{2\Delta U_m}{P_m^2} * \quad (36)$$

Положив $\Delta U_m = 0,3$, получим для настроенной электропередачи диапазон применимости поперечного подключения, равным $l_1 \leq \leq 500 \div 600$ км от начала и конца ЛЭП, и для продольного $l_2 \leq \leq 500 \div 600$ км в обе стороны от середины ЛЭП. Таким образом, возможность промежуточных подключений к настроенной электропередаче принципиально может быть обеспечена на географической длине до 2000—2400 км [6, 7]. Дальнейшее увеличение l_1 и l_2 нерационально, поскольку оно связано с необходимостью передачи регулирующей реактивной мощности по линии, а следовательно, с появлением на ней стационарных перенапряжений и снижением вследствие этого пропускной способности электропередачи.

Кроме того, подключение промежуточной системы к настроенной электропередаче сопряжено с проблемой обеспечения устойчивой работы сложной системы в целом.

При подключении промежуточных систем к настроенной электропередаче с помощью продольных и поперечных схем связи вблизи точки с

* Подробные выводы даны в приложении I.

постоянным режимным параметром (напряжение — для поперечной схемы, ток — для продольной) устойчивость каждого из генераторов системы определяется в основном его собственным режимом относительно этой точки и, следовательно, обеспечивается без каких-либо дополнительных мер. По мере удаления точки подключения промежуточной системы от точки с постоянным режимным параметром устойчивость ее понижается, что ограничивает минимальную величину сопротивления перестройки линии X_0 , максимальную величину обменной мощности и другие режимные параметры промежуточной системы [7, 8, 9]. С учетом этих ограничений статическая устойчивость при совместной работе промежуточной системы с настроенной электропередачей может быть обеспечена во всем диапазоне применимости продольной и поперечной схем связи.

II

Полная отстройка от режима электропередачи, а следовательно, и возможность подключения промежуточных систем к любой ее точке может быть обеспечена с помощью комплексной схемы из продольного и поперечного трансформаторов, вторичные обмотки которых соединены последовательно (рис. 1). Э.д.с. на вторичной стороне комплексного

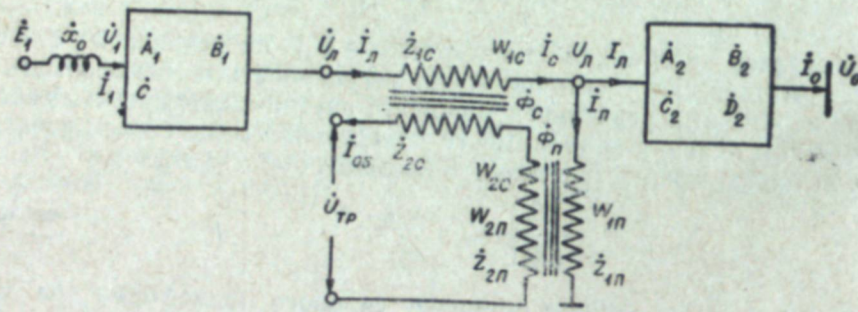


Рис. 1.

трансформатора является суммой э.д.с. продольного и поперечного трансформаторов и равна

$$\dot{E}_{\text{тр}} = \dot{E}_c + \dot{E}_n = -k_n (\dot{A}_k \dot{U}_0 + \dot{B}_k \dot{I}_0) - k_c \dot{x}_{\text{мс}} (\dot{C}_k \dot{U}_0 + \dot{D}_k \dot{I}_0), \quad (4)$$

где k_c , k_n — коэффициенты трансформации соответственно продольного и поперечного трансформаторов;

$x_{\text{мс}}$ — сопротивление намагничивания последовательного трансформатора.

При выборе коэффициентов трансформации из условий

$$k_n \dot{B}_k + k_c \dot{x}_{\text{мс}} \dot{D}_k = 0;$$

$$-(k_n \dot{A}_k + k_c \dot{x}_{\text{мс}} \dot{C}_k) \dot{U}_0 = \dot{E}_{\text{тр}},$$

т. е. равными

$$k_c = \frac{w_{2c}}{w_{1c}} = \frac{E_{\text{тр}}}{U_0} \cdot \frac{B_k}{x_{\text{мс}}} \approx \frac{E_{\text{тр}}}{U_0} \cdot \frac{\dot{B}_k}{\dot{x}_{\text{мс}}}; \quad (5a)$$

$$k_n = \frac{w_{2n}}{w_{1n}} = -\frac{E_{\text{тр}}}{U_0} \cdot D_k \approx -\frac{E_{\text{тр}}}{U_0} \cdot \dot{D}_k. \quad (5b)$$

результатирующая э.д.с. трансформатора становится независимой от режима электропередачи, совпадает по фазе и пропорциональна по модулю напряжению U_0 в точке, относительно которой настроена схема. При настройке относительно шин, напряжение которых по тем или иным соображениям считается постоянным, э.д.с. комплексного трансформатора также является величиной постоянной. Знак «минус» в выражении для коэффициента трансформации продольного трансформатора означает встречное включение продольной обмотки с поперечной на вторичной стороне комплексного устройства.

В зависимости от места подключения комплексного трансформатора к электропередаче продольная и поперечная составляющие э.д.с., а следовательно, и мощности имеют различные величины. Чем ближе точка подключения к началу или концу настроенной электропередачи, тем меньше величина продольной составляющей комплексного трансформатора. В частном случае, при подключении в начале или в конце ЛЭП ($B_k = 0$) комплексный трансформатор приобретает полностью свойства поперечного. Соответственно при подключении к середине линии ($D_k = 0$) отсутствует поперечная составляющая и трансформатор становится продольным.

III

Рассмотрим режим напряжения на вторичной стороне комплексного трансформатора в функции от режима обменной мощности.

Для первичных обмоток продольного и поперечного трансформаторов имеем (см. рис. 1)

$$\dot{E}_c = \dot{x}_{\text{мс}} \dot{I}_{0c} = j \omega w_{1c} \dot{\Phi}_c; \quad (6a)$$

$$\dot{U}_n = \dot{z}_{1n} \dot{I}_n + j \omega w_{1n} \dot{\Phi}_n. \quad (6b)$$

Напряжение вторичной обмотки комплексного трансформатора

$$\dot{U}_{\text{тр}} = -j \omega w_{2c} \dot{\Phi}_c - j \omega w_{2n} \dot{\Phi}_n - \dot{I}_{0n} (\dot{z}_{2c} + \dot{z}_{2n}). \quad (6b)$$

Пренебрегая током намагничивания поперечного трансформатора

$$\dot{I}_n w_{1n} + \dot{I}_{0n} w_{2n} = 0; \quad (6r)$$

$$\dot{I}_c w_{1c} + \dot{I}_{0c} w_{2c} = \dot{I}_{0c} w_{1c}; \quad (6d)$$

$$\dot{I}_c = \dot{I}_n + \dot{I}_{0n}, \quad (6e)$$

получим

$$\dot{\Phi}_c = \frac{\dot{x}_{\text{мс}}}{j \omega w_{1c}} (\dot{I}_c + \dot{I}_{0n} \frac{w_{2c}}{w_{1c}}) = \frac{\dot{x}_{\text{мс}}}{j \omega w_{1c}} [\dot{I}_n + \dot{I}_{0n} (k_c - k_n)];$$

$$\dot{\Phi}_n = \frac{1}{j \omega w_{1n}} (\dot{U}_n - \dot{z}_{1n} \dot{I}_n) = \frac{1}{j \omega w_{1n}} (\dot{U}_n + \dot{z}_{1n} \dot{I}_{0n} k_n).$$

Отсюда напряжение на вторичных зажимах комплексного трансформатора равно:

$$\dot{U}_{\text{тр}} = -k_n \dot{U}_n - k_c \dot{x}_{\text{мс}} \dot{I}_n - [k_c (k_c - k_n) \dot{x}_{\text{мс}} + k_n^2 \dot{z}_{1n} + \dot{z}_{2c} + \dot{z}_{2n}] \cdot \dot{I}_{0n}. \quad (6ж)$$

Выбирая коэффициенты трансформации в соответствии с (5а), (5б), запишем:

$$\dot{U}_{\text{тр}} = \dot{E}_{\text{тр}} - \dot{z} \dot{I}_{\text{об}}, \quad (7а)$$

где $\dot{I}_{\text{об}}$ — ток обмена;

$\dot{E}_{\text{тр}}$ — э.д.с. холостого хода комплексного трансформатора;

$\dot{z}$ — его эквивалентное сопротивление.

После приведения параметров схемы к параметрам электропередачи получим

$$\dot{U}_{\text{тр}} = 1 - \dot{Z} \dot{S}_{\text{об}}, \quad (7б)$$

где $S_{\text{об}}$ — обменная мощность, отнесенная к натуральной мощности электропередачи. Положительным направлением для мощности обмена является отбор мощности от электропередачи промежуточной системой.

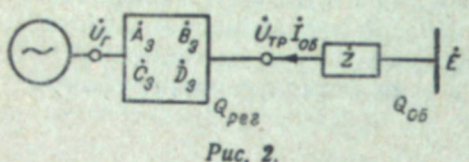


Рис. 2.

В эквивалентной схеме промежуточную систему, следовательно, можно представить присоединенной через сопротивление $\dot{Z}$ к шинам неизменного напряжения $\dot{E}_{\text{тр}} = \dot{U}_0$ (рис. 2).

Эквивалентное сопротивление связи $\dot{Z}$ состоит из двух составляющих: эквивалентного сопротивления рассеяния комплексного трансформатора

$$\dot{Z}_1 = \left(\frac{U_0}{E_{\text{тр}}} \right)^2 (\dot{z}_{2c} + \dot{z}_{2n}) + \dot{D}_k^2 \dot{z}_{1n} \quad (8а)$$

и сопротивления

$$\dot{Z}_2 = \dot{B}_k \left(\frac{\dot{B}_k}{x_{\text{мс}}} + \dot{D}_k \right), \quad (8б)$$

обусловленного схемой комплексного трансформатора и местом его подключения к ЛЭП. Исходя из необходимости минимальной расстройки параметров настроенной электропередачи при подключении промежуточной системы и ограничения перенапряжений на ней, вызываемых этим подключением, величину сопротивления намагничивания продольного трансформатора $x_{\text{мс}}$ желательно иметь наименьшей. Следовательно, величина $\dot{Z}$ может быть значительной, особенно при достаточной удаленности точки подключения от концов ЛЭП. Настройка не на ближайший, а на дальний конец настроенной электропередачи ($D_k < 0$) снижает величину $\dot{Z}$, но не может обеспечить полной независимости режима напряжения промежуточной системы от режима обменной мощности, поскольку последнее потребовало бы выполнения практически неприемлемого условия

$$x_{\text{мс}} = - \frac{\dot{B}_k^2}{\dot{B}_k \dot{D}_k + \dot{Z}_1} \approx - \frac{\dot{B}_k^2}{\dot{B}_k |D_k| + \dot{Z}_1}, \quad (9)$$

непосредственно вытекающего из условия $\dot{Z} = 0$.

Взаимный обмен активной мощностью между электропередачей и промежуточной системой вызывает колебание напряжения на вторичных зажимах трансформатора связи. Если ограничить его допустимой величиной $\Delta U_{\text{тр}(m)}$, то пропускная способность комплексного трансформатора определится выражением

$$P_{\text{тр}(m)}^* = \frac{\sqrt{2\Delta U_{\text{тр}(m)}}}{Z}. \quad (10а)$$

* Выводы даны в приложении II.

Введение дополнительного обмена реактивной мощностью позволяет повысить пропускную способность трансформатора до величины (рис. 3):

$$P_{\text{тр}(m)}^* = \frac{1 + \Delta U_{\text{тр}(m)}}{Z}. \quad (10б)$$

Поддержание заданного уровня напряжения на вторичных зажимах трансформатора связи требует со стороны промежуточной системы регулирующей реактивной мощности

$$Q_{\text{рег}} = \frac{(1 + \Delta U_{\text{тр}})^2 - \sqrt{(1 + \Delta U_{\text{тр}})^2 - Z^2 P_{\text{об}}^2}}{Z}. \quad (11)$$

Здесь $\Delta U_{\text{тр}}$ — превышение напряжения на зажимах трансформатора связи в режиме обмена активной мощностью $P_{\text{об}}$. Величина обменной реактивной мощности при этом

$$Q_{\text{об}} = \frac{1 - \sqrt{(1 + \Delta U_{\text{тр}})^2 - Z^2 P_{\text{об}}^2}}{Z}, \quad (12)$$

т. е. магистраль постоянно генерирует реактивную мощность в промежуточную систему независимо от направления обменной активной мощности.

Обозначим

$$k_m = \frac{P_{\text{об}(m)}}{P_{\text{тр}(m)}^*}, \quad (13)$$

где $P_{\text{об}(m)}$ — максимальная обменная активная мощность.

Тогда максимальная величина реактивной обменной мощности (при $P_{\text{об}} = P_{\text{об}(m)}$)

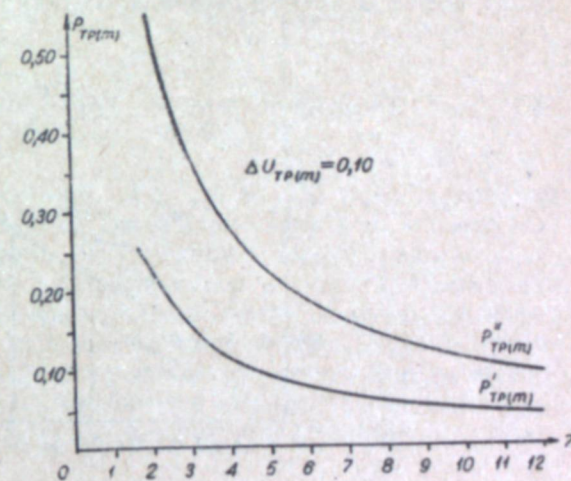


Рис. 3.

$$Q_{\text{об}(m)} = \frac{P_{\text{об}(m)}}{k_m} \left[\frac{1}{1 + \Delta U_{\text{тр}(m)}} - \sqrt{1 - k_m^2} \right]. \quad (14)$$

На рис. 4 построены кривые $Q_{\text{об}(m)}/P_{\text{об}(m)} = f(k_m)$ для $\Delta U_{\text{тр}(m)} = 0; 0.05; 0.10$, из которых видно, что увеличение коэффициента загрузки трансформатора связи k_m ведет к необходимости резкого увеличения обменной реактивной мощности $Q_{\text{об}(m)}$. При обмене активной мощностью, равной пропускной способности трансформатора связи ($k_m = 1$), что соответствует углу на сопротивлении связи

$$\delta_{\text{св}} = \frac{\pi}{2},$$

$$\frac{Q_{\text{об}(m)}}{P_{\text{об}(m)}} = \frac{Q_{\text{об}(m)}}{P_{\text{тр}(m)}^*} = \frac{1}{1 + \Delta U_{\text{тр}(m)}} = 0.9 \div 1.0.$$

* Выводы даны в приложении II.

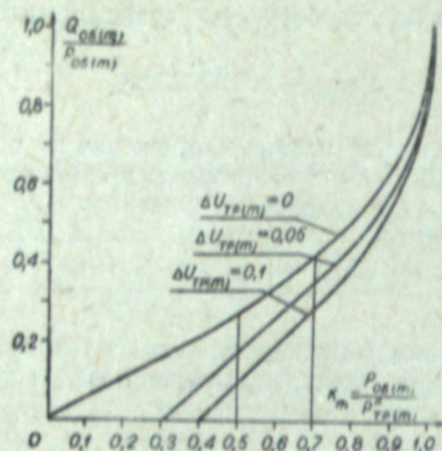


Рис. 4.

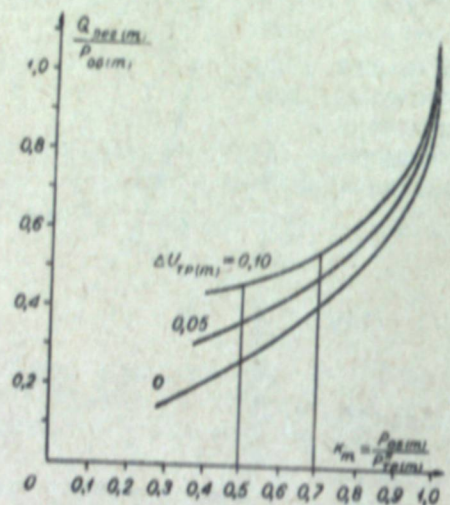


Рис. 5.

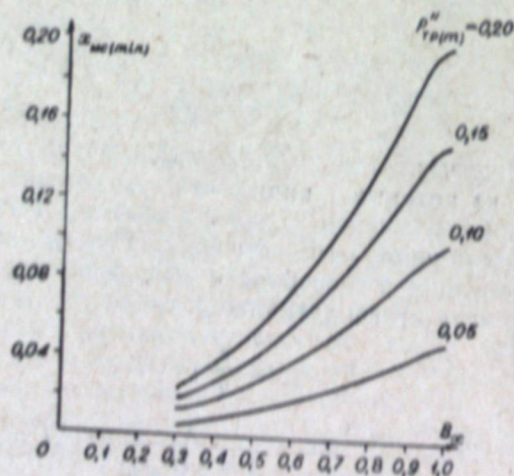


Рис. 6.

Реальная величина k_m лежит в пределах $0,5 \div 0,7$. При этом величина обменной реактивной мощности $Q_{об(м)} < (0,1 \div 0,3) P_{об(м)}$. Полагая экономический предел обмена активной мощностью равным $P_{об(м)} \leq 0,2 P_{нат}$ [3, 5, 8], получим максимальную обменную мощность $Q_{об(м)} \leq 0,06 P_{нат}$, которая недостаточна для того, чтобы заметно сказаться на режиме напряжения магистрали.

Необходимая регулирующая мощность промежуточной системы, отнесенная к обменной активной мощности, равна

$$\frac{Q_{пер(м)}}{P_{об(м)}} = \frac{Q_{об(м)}}{P_{об(м)}} + \frac{2\Delta U_{тр(м)}}{k_m(1 + \Delta U_{тр(м)})} \quad (15)$$

Характеристики $Q_{пер(м)}/P_{об(м)} = f(k_m)$ для $\Delta U_{тр(м)} = 0; 0,05; 0,10$, приведенные на рис. 5, показывают, что в указанных пределах коэффициента загрузки трансформатора связи и $\Delta U_{тр(м)} \leq 0,10$ относительная величина регулирующей мощности $Q_{пер(м)} < 0,55 P_{об(м)}$ и, соответственно, $\cos \varphi_{тр} > 0,88$.

Используя (8а), (8б), (10б), можно получить требование к минимальной величине сопротивления намагничивания продольного трансформатора

$$X_{мс} > \frac{P_{тр(м)}^* B_k^2}{1 + \Delta U_{тр(м)} - P_{тр(м)}^* (Z_1 + B_k D_k)} > P_{тр(м)}^* B_k^2 \quad (16)$$

Кривые минимальных значений $X_{мс} = f(P_{тр(м)}^*, B_k)$ приведены на рис. 6. Величина $X_{мс(мин)}$ всегда достаточно мала и не вносит значительной расстройки в параметры настроенной электропередачи.

Таким образом, продольный трансформатор как одна из составляющих комплексного трансформатора должен иметь низкую величину сопротивления намагничивания в отличие от поперечного. Другим требованием к продольному трансформатору является необходимость выполнения всех выводов обмоток напряжения его первичной стороны высоковольтными. Это внесет в трансформатор ряд конструктивных особенностей.

IV

Применение продольно-поперечной схемы связи, позволяющее практически отстроиться от режимных параметров всей системы, за исключением напряжения точки, относительно которой она настроена, значительно упрощает и обеспечение устойчивости системы в целом.

Проще всего это можно показать на примере одного промежуточного подключения, настроенного относительно шин приемной системы. Взаимное сопротивление между передающей и приемной системами в этом случае равно

$$\dot{z}_{12} = -\dot{x}_0 + D_2(\dot{x}_0 \dot{C}_2 - D_2)(\dot{z}_{1c} + \dot{x}_{мс})^{**} \quad (17)$$

Расстройка, вносимая в настроенную электропередачу при подключении промежуточной системы, определяется только величиной сопротивления намагничивания продольного трансформатора и не зависит от режима последней. В диапазоне $|D_2| < x_0 C_2$ при $D_2 < 0$ подключение промежуточной системы несколько укорачивает эквивалентную длину элек-

* Выводы даны в приложении II.

** Выводы даны в приложении III.

тропередачи, а во всех остальных точках ЛЭП увеличивает ее. В частных случаях ($D_2=0$ (середина ЛЭП) и $D_2=-x_0C_2$) промежуточное подключение совершенно не влияет на настройку полуволновой электропередачи.

Величину взаимного сопротивления z_{23} можно определить из выражения (4), полагая короткое замыкание на шинах эквивалентного генератора промежуточной системы:

$$z_{23} = B_{III}^*, \quad (18)$$

где B_{III} — параметр эквивалентного четырехполюсника промежуточной системы с учетом добавочного сопротивления связи $\dot{Z}$.

Режим промежуточной системы практически не зависит от режима передающей станции. Поэтому вполне естественно, что

$$z_{13} \approx \infty^*. \quad (19)$$

Таким образом, с точки зрения устойчивости схема совместной работы магистральной электропередачи и продольно-поперечного промежуточного подключения практически соответствует их раздельной работе на шины приемной системы. Если последние можно считать шинами бесконечной мощности, то критерий устойчивости системы в целом должен соответственно разложиться на независимые условия обеспечения устойчивости для каждого из эквивалентных генераторов относительно этих шин.

Действительно, при упрощенном рассмотрении устойчивости [10] имеем:

$$A_1 = \frac{\partial P_1}{\partial \delta_{12}} \approx \frac{E_1 U_0}{z_{12}} \cdot \cos(\delta_{12} - \alpha_{12});$$

$$B_1 = \frac{\partial P_1}{\partial \delta_{13}} \approx 0;$$

$$A_2 = \frac{\partial P_2}{\partial \delta_{12}} \approx \frac{E_2 U_0}{z_{22}} \cdot \cos(\delta_{22} - \alpha_{22});$$

$$B_2 = \frac{\partial P_2}{\partial \delta_{13}} \approx -\frac{E_2 U_0}{z_{23}} \cdot \cos(\delta_{22} - \alpha_{22}).$$

Устойчивость системы обеспечивается, если

$$K_4 = \frac{A_2 B_1 - A_1 B_2}{M_1 M_2} \approx \frac{A_1 A_2}{M_1 M_2} > 0; \quad (20a)$$

$$K_2 = \frac{M_2(A_1 + B_1) - M_1 B_2}{M_1 M_2} \approx \frac{M_2 A_1 + M_1 A_2}{M_1 M_2} > 0; \quad (20б)$$

$$\left(\frac{K_2}{2}\right)^2 - K_4 > 0. \quad (20в)$$

Нетрудно убедиться, что сохранение статической устойчивости системы в целом сводится к положительным значениям A_1 и A_2 . При этом обеспечивается выполнение всех требуемых критериев. В свою очередь, условие $A_1 > 0$ является критерием устойчивости передающей станции

* Выводы даны в приложении III.

относительно шин приемной системы, а условие $A_2 > 0$ — аналогичным критерием устойчивости для эквивалентного генератора промежуточной системы относительно шин $\dot{E}_{tr} = \dot{U}_0 = \text{const}$.

Можно показать, что при $\dot{U}_0 = \text{const}$ и идеальной отстройке разложение критерия устойчивости всей системы на n независимых условий типа «генератор — шины бесконечной мощности» остается в силе для каждого из n ее эквивалентных генераторов, независимо от количества продольно-поперечных промежуточных подключений.

В заключение отметим, что принцип продольно-поперечной связи, а следовательно, и ряд полученных выводов применимы не только для настроенных, но и обычных дальних электропередач переменного тока.

ВЫВОДЫ

1. Продольно-поперечная схема связи промежуточных систем с электропередачей позволяет получить на зажимах трансформатора связи напряжение, независимое от режима передаваемой по магистрали мощности, тем самым обеспечивая возможность подключения промежуточных систем к любой точке настроенной электропередачи.

2. Обмен активной мощностью между промежуточной системой и электропередачей вызывает колебания напряжения на зажимах трансформатора связи. Величина реактивной мощности обмена, необходимая для поддержания уровня напряжения в промежуточной системе при обмене активной мощностью в пределах $\pm 0,2$ от натуральной мощности линии, составляет не более 0,3 от активной обменной мощности и может быть сведена до нуля за счет увеличения сопротивления намагничивания продольной составляющей трансформатора связи.

3. Условие устойчивости продольно-поперечной схемы связи промежуточной системы с электропередачей в первом приближении распадается на независимые условия устойчивости для каждого из эквивалентных генераторов системы относительно точки настройки. Соответственно, система устойчива, если каждый из ее эквивалентных генераторов не превосходит собственного предела устойчивости относительно этой точки.

4. Расстройка, вносимая в параметры электропередачи, продольно-поперечной схемой подключения промежуточной системы является величиной постоянной и определяется местом ее подключения и величиной сопротивления намагничивания продольной составляющей трансформатора связи.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
25/1 1962

ЛИТЕРАТУРА

- В. К. Щербаков. Дальние электропередачи через линии, настроенные на полуволну. Изв. СО АН СССР, № 7, 1959.
- В. К. Щербаков, О. В. Ольшевский. К вопросу эффективности передач переменного тока большой протяженности. Изв. высш. учеб. завед., Энергетика, № 2, 1960.
- В. К. Щербаков. Настроенные электропередачи. Электричество, № 8, 1961.
- М. С. Либкин. О некоторых характеристиках очень длинных линий переменного тока с управляемой поперечной компенсацией. Изв. АН СССР. ОТН, Энергетика и автоматика, № 5, 1959.
- В. К. Щербаков. Промежуточный отбор мощности в настроенных на полуволну электропередачах последовательно включенными трансформаторами. Изв. СО АН СССР, № 11, 1960.

6. А. Т. Путилова, С. П. Хацкевич. К вопросу регулирования напряжения в полуволновой линии с промежуточным отбором мощности. Сб. «Совместная работа дальних электропередач и промежуточных систем», т. 2, Новосиб. электротехн. ин-т, 1961.
7. В. К. Щербаков, Е. Н. Копач. Некоторые характеристики полуволновых электропередач с трансформаторами последовательного включения. Сб. «Совместная работа дальних электропередач и промежуточных систем», т. 2, Новосиб. электротехн. ин-т, 1961.
8. В. К. Щербаков, Р. Г. Карымов. О влиянии промежуточных подключений на статическую устойчивость настроенных электропередач. Изв. СО АН СССР, № 7, 1960.
9. А. Т. Путилова, С. П. Хацкевич. О статической устойчивости полуволновой линии с присоединенной к ней промежуточной системой. Сб. «Совместная работа дальних электропередач и промежуточных систем», т. 2, Новосиб. электротехн. ин-т, 1961.
10. П. С. Жданов. Устойчивость электрических систем. ГЭИ, М., 1948.

Приложение

I

При холостом ходе электропередачи

$$\dot{U}_a = \dot{A}_k \dot{U}_0, \quad U_a = A_k U_0 = A_k.$$

В режиме максимальной передаваемой мощности

$$\dot{U}_a = \dot{A}_k \dot{U}_0 + \dot{B}_k \dot{I}_0, \quad U_a \approx \sqrt{A_k^2 + B_k^2 P_m^2}$$

при отсутствии передачи реактивной мощности.

Колебание напряжения в данной точке ЛЭП при изменении передаваемой по линии активной мощности в пределах $0 < P < P_m$

$$\Delta U_a = \sqrt{A_k^2 + B_k^2 P_m^2} - A_k,$$

откуда, задаваясь допустимой величиной $\Delta U_a \leq \Delta U_m$, получим

$$(A_k + \Delta U_m)^2 \leq A_k^2 + B_k^2 P_m^2,$$

или, с достаточной точностью,

$$2A_k \cdot \Delta U_m \leq B_k^2 P_m^2,$$

$$\frac{B_k^2}{|A_k|} \geq \frac{2\Delta U_m}{P_m^2}.$$

Соответственно для тока:
холостой режим

$$\dot{I}_a = \dot{C}_k \dot{U}_0, \quad I_a \approx C_k;$$

режим максимальной мощности

$$\dot{I}_a = \dot{C}_k \dot{U}_0 + \dot{D}_k \dot{I}_0, \quad I_a \approx \sqrt{C_k^2 + D_k^2 P_m^2}.$$

Колебание э.д.с. продольного трансформатора

$$\Delta E = \Delta I_a = \sqrt{C_k^2 + D_k^2 P_m^2} - C_k.$$

Ограничив его величиной $\Delta E \leq \Delta U_m$, получим

$$(C_k + \Delta U_m)^2 \leq C_k^2 + D_k^2 P_m^2$$

или, с достаточной точностью,

$$\frac{D_k^2}{|C_k|} \leq \frac{2\Delta U_m}{P_m^2}.$$

II

1. Напряжение на зажимах трансформатора связи

$$\dot{U}_{\text{тр}} = \dot{E}_{\text{тр}} - Z \dot{I}_{06} = 1 - Z \dot{I}_{06},$$

где

$$I_{06} = I_a + jI_p; \quad \dot{Z} \approx jX \approx jZ.$$

Тогда

$$\dot{U}_{\text{тр}} \approx (1 + Z I_p) - jZ I_a.$$

Мощность на зажимах трансформатора связи

$$\dot{S}_{\text{тр}} = \dot{U}_{\text{тр}} \dot{I}_{06} = [(1 + Z I_p) + jZ I_a] (I_a + jI_p) = I_a + j \cdot [I_p + Z (I_a^2 + I_p^2)].$$

Мощность обменная

$$\dot{S}_{06} = \dot{E}_{\text{тр}} \dot{I}_{06} = \dot{I}_a + jI_p.$$

При холостом ходе

$$\dot{U}_{\text{тр}} = 1.$$

В режиме обмена максимальной активной мощностью

$$\dot{U}_{\text{тр}} = [1 + Z I_p(m)] - jZ I_a(m);$$

$$U_{\text{тр}} = \sqrt{(1 + Z I_p(m))^2 + Z^2 I_a(m)^2}.$$

Максимальное отклонение напряжения

$$\Delta U_{\text{тр}(m)} = \sqrt{(1 + Z I_p(m))^2 + Z^2 I_a(m)^2} - 1.$$

Отсюда

$$I_p = - \frac{1 - \sqrt{(1 + \Delta U_{\text{тр}(m)})^2 - Z^2 I_a^2}}{Z}.$$

Регулирующая реактивная мощность, выдаваемая промежуточной системой в трансформатор связи для поддержания уровня напряжения на его вторичных зажимах в заданных пределах, соответственно равна

$$\begin{aligned} Q_{\text{рег}} &= I_p + Z [I_a^2 + I_p^2] = - \frac{1 - \sqrt{(1 + \Delta U_{\text{тр}(m)})^2 - Z^2 P_{06(m)}^2}}{Z} + \\ &+ Z P_{06(m)}^2 + \frac{1}{Z} [1 - \sqrt{(1 + \Delta U_{\text{тр}(m)})^2 - Z^2 P_{06(m)}^2}]^2 = \\ &= \frac{(1 + \Delta U_{\text{тр}(m)})^2 - \sqrt{(1 + \Delta U_{\text{тр}(m)})^2 - Z^2 P_{06(m)}^2}}{Z}. \end{aligned}$$

Обменная реактивная мощность, выдаваемая электропередачей в трансформатор связи,

$$Q_{об(m)} = -I_p = \frac{1 - \sqrt{(1 + \Delta U_{тр(m)})^2 - Z^2 P_{об(m)}^2}}{Z}.$$

2. Пропускная способность трансформатора связи определяется из вышеприведенных уравнений:

а) при наличии обмена реактивной мощностью ($Q_{об} \neq 0$)

$$(1 + \Delta U_{тр(m)})^2 = Z^2 [P_{тр(m)}^*]^2;$$

$$P_{тр(m)}^* = \frac{1 + \Delta U_{тр(m)}}{Z};$$

б) при отсутствии обмена реактивной мощностью ($Q_{об} = 0$)

$$1 = (1 + \Delta U_{тр(m)})^2 - Z^2 [P_{тр(m)}^*]^2;$$

$$P_{тр(m)}^* = \frac{\sqrt{2\Delta U_{тр(m)}}}{Z}.$$

3. Если

$$\frac{P_{об(m)}}{P_{тр(m)}^*} = k_m,$$

где $P_{об(m)}$ — максимальная активная обменная мощность, то

$$\begin{aligned} Q_{об(m)} &= \frac{1 + \Delta U_{тр(m)}}{Z} \left[\frac{1}{1 + \Delta U_{тр(m)}} - \sqrt{1 - \left(\frac{Z P_{об(m)}}{1 + \Delta U_{тр(m)}} \right)^2} \right] = \\ &= P_{тр(m)}^* \cdot \left[\frac{1}{1 + \Delta U_{тр(m)}} - \sqrt{1 - \left(\frac{P_{об(m)}}{P_{тр(m)}^*} \right)^2} \right] = \\ &= \frac{P_{об(m)}}{k_m} \left[\frac{1}{1 + \Delta U_{тр(m)}} - \sqrt{1 - k_m^2} \right] \end{aligned}$$

или, в другом виде,

$$\frac{Q_{об(m)}}{P_{об(m)}} = \left(\frac{Q_{об}}{P_{об}} \right)_m = \frac{1}{k_m} \left[\frac{1}{1 + \Delta U_{тр(m)}} - \sqrt{1 - k_m^2} \right].$$

Соответственно регулирующая реактивная мощность

$$\begin{aligned} \frac{Q_{рег(m)}}{P_{об(m)}} &= \frac{\Delta U_{тр(m)} (2 + \Delta U_{тр(m)}) + 1 - \sqrt{(1 + \Delta U_{тр(m)})^2 - Z^2 P_{об(m)}^2}}{Z P_{об(m)}} \approx \\ &\approx \frac{Q_{об(m)}}{P_{об(m)}} + \frac{2\Delta U_{тр(m)}}{Z P_{об(m)}} = \frac{Q_{об(m)}}{P_{об(m)}} + \frac{2\Delta U_{тр(m)}}{k_m (1 + \Delta U_{тр(m)})}. \end{aligned}$$

III.

До подключения промежуточной системы схема была настроена на полуволну, т. е. имела параметры:

$$\dot{A} = \dot{A}_1 \dot{A}_2 + \dot{B}_1 \dot{C}_2 = -1;$$

$$\dot{B} = \dot{A}_1 \dot{B}_2 + \dot{B}_1 \dot{D}_2 = 0;$$

$$\dot{C} = \dot{C}_1 \dot{A}_2 + \dot{D}_1 \dot{C}_2 = 0;$$

$$\dot{D} = \dot{C}_1 \dot{B}_2 + \dot{D}_1 \dot{D}_2 = -1$$

и сопротивление перестройки, равное $\dot{x}_0$.

После подключения промежуточной системы параметры схемы изменились. Положим короткое замыкание на приемном конце ЛЭП: $\dot{U}_0 = 0, \dot{I}_0 = 1$ (рис. 1).

Тогда

$$\dot{U}_a = \dot{B}_2;$$

$$\dot{I}_a = \dot{D}_2.$$

Напряжение на вторичных зажимах трансформатора связи

$$\dot{U}_{тр} = 0,$$

следовательно, при коротком замыкании на шинах эквивалентного генератора промежуточной системы (рис. 2)

$$\dot{I}_r = 0.$$

Для упрощения, пренебрегая проводимостью намагничивания поперечного трансформатора вследствие ее малости, получим

$$\dot{U}'_a = \dot{B}_2 + (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc}) \dot{D}_2,$$

$$\dot{I}'_a = \dot{I}_a = \dot{D}_2,$$

где $\dot{Z}_{1c}$ — сопротивление рассеяния первичной обмотки продольного трансформатора.

Далее

$$\dot{U}_1 = \dot{A}_1 [\dot{B}_2 (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc}) \dot{D}_2] + \dot{B}_1 \dot{D}_2 = \dot{A}_1 \dot{D}_2 (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc});$$

$$\dot{I}_1 = \dot{C}_1 [\dot{B}_2 (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc}) \dot{D}_2] + \dot{D}_1 \dot{D}_2 = -1 + \dot{C}_1 \dot{D}_2 (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc});$$

$$\dot{E}_1 = \dot{Z}_{12} = \dot{U}_1 + \dot{I}_1 \dot{X}_0 = \dot{A}_1 \dot{D}_2 (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc}) +$$

$$+ \dot{X}_0 [-1 + \dot{C}_1 \dot{D}_2 (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc})] = -\dot{X}_0 + \dot{D}_2 (\dot{X}_0 \dot{C}_2 - \dot{D}_2) (\dot{Z}_{1c} + \dot{X}_{mc}).$$

Взаимное сопротивление между промежуточной системой и передающей станцией

$$\dot{Z}_{13} = \frac{\dot{E}_1}{\dot{I}_r} = \infty.$$

Взаимное сопротивление между промежуточной системой и приемной, относительно которой она настроена, определим, положив короткое замыкание эквивалентного генератора промежуточной системы. Тогда

$$\dot{E}_{\text{тр}} = \dot{A}_{\text{III}} \dot{U}_r + \dot{B}_{\text{III}} \dot{I}_r,$$

где $\dot{A}_{\text{III}}, \dot{B}_{\text{III}}$ — параметры эквивалентного четырехполюсника промежуточной системы между ее эквивалентным генератором и шинами $\dot{E}_{\text{тр}}$. Поскольку $\dot{E}_{\text{тр}} = \dot{U}_0$, то

$$\dot{Z}_{23} = \frac{\dot{U}_0}{\dot{I}_r} = \frac{\dot{E}_{\text{тр}}}{\dot{I}_r} = \dot{B}_{\text{III}}.$$

В. И. МАХОВИКОВ

НЕКОТОРЫЕ СЛУЧАИ КОНЦЕНТРАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ В ПЛАСТИНКЕ С БЕСКОНЕЧНЫМ ЧИСЛОМ ОТВЕРСТИЙ

Пусть пластинка, к примеру прямоугольной формы, имеет один или несколько рядов одинаковых, например круглых, отверстий (рис. 1). Если диаметр d каждого отверстия мал по сравнению с размерами a и b пластинки, то в пластинке окажется много отверстий. Когда на них заданы одинаковые усилия или деформации, то в отверстиях, достаточно удаленных от границ пластинки, следует ожидать возникновения одинаковых напряжений. Поэтому для удобства решения задачи о концентрации напряжений вокруг отверстий в конечной пластинке можно рассматривать пластинку как неограниченную плоскость с бесконечным числом одинаковых отверстий.

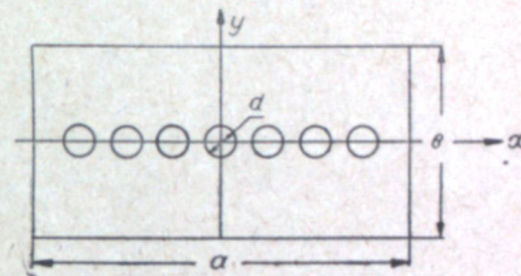


Рис. 1.

В данной работе методом [1] решено и исследовано несколько задач теории упругости для неограниченной пластинки с бесконечным числом круглых и квадратных отверстий, центры которых лежат на одной прямой, а также для пластинки с двумя и тремя рядами круглых отверстий (рис. 2, б, в). Решение задач основано на применении аналитических вне отверстий функций, граничные свойства которых выведены в работе [1]. Приводим эти свойства для случаев одного, двух и трех рядов отверстий. Обозначим: $\varphi(\zeta)$ — аналитическая при $|\zeta| \geq 1$ функция, $\overline{\varphi(\zeta)}$ — комплексно-сопряженная функции $\varphi(\zeta)$, $\overline{\varphi(\zeta)} = \overline{\varphi(\zeta)}$, $\text{Re} \varphi(\zeta)$ — действительная часть от $\varphi(\zeta)$, $\varepsilon = e^{i\theta}$, $-\pi \leq \theta \leq \pi$, $\zeta = x + i\eta$, $i = \sqrt{-1}$.

Граничные свойства аналитических вне отверстий функций

1. Один ряд круглых отверстий K_v (рис. 2, а, $v=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty$). Уравнение окружности K_v запишем в виде

$$\zeta_v = \varepsilon + v h, \quad h > 2. \quad (1)$$

1. Аналитическая вне отверстий K_v функция

$$Y[\varphi(\zeta)] = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \varphi(\zeta - kh) = \sum_{k=1}^{\infty} [\varphi(\zeta - kh) + \varphi(\zeta + kh)] + \varphi(\zeta) \quad (2)$$

принимает на окружности K , такие значения:

а. Если

$$\varphi(\zeta) = \varphi_0(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \zeta^{1-2k}, \quad |\zeta| > 1, \quad (3)$$

где α_k — постоянные, а ряд (3) при $|\zeta| = 1$ сходится, по крайней мере, относительно, нами получено

$$Y[\varphi_0(\zeta)] = \varphi_0(\varepsilon) - \sum_{k=1}^n A_k \varepsilon^{2k-1} + \delta_0. \quad (4)$$

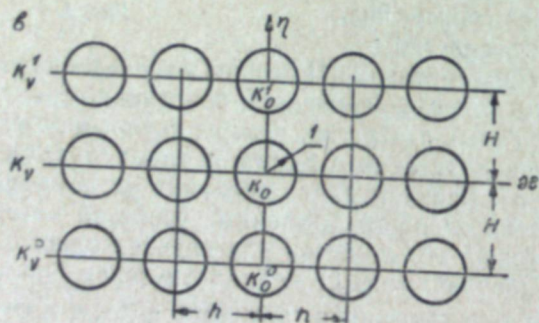
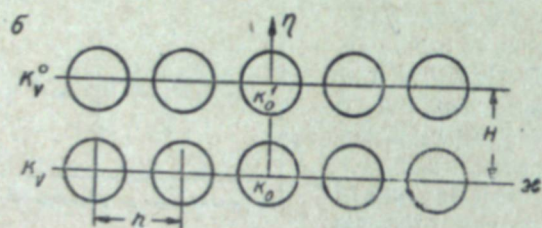
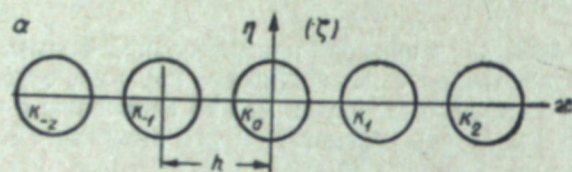


Рис. 2.

Здесь

$$A_k = \sum_{j=1}^n a_{jk}^0 \alpha_j, \quad a_{jk}^0 = 2 |\sigma_{2j-1, 2k-1}| p_{2j+2k-2} \cdot e_0^{k+j-1}, \quad e_0 = \frac{1}{h^2}, \quad (5)$$

$$p_\alpha = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^\alpha} = (1 - 2^{1-\alpha})^{-1} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k^\alpha}, \quad \alpha > 1, \quad p_{\alpha+1} < p_\alpha, \quad (6)$$

а $\sigma_{j,k}$ — коэффициенты разложения

$$(1 + \lambda)^{-j} = \sum_{k=0}^{\infty} \sigma_{j,k} \lambda^k, \quad |\lambda| < 1. \quad (7)$$

Для оценки выражения δ_0 , которым пренебрегаем при достаточно большом n , получена формула

$$|\delta_0| < 2p_{2n} \left\{ \sum_{j=1}^n |\alpha_j \sigma_{2j-1, 2n+1}| e_1^{n+j} (1 - t_j e_0)^{-1} + \sum_{j=n+1}^{\infty} |z_j| [(h-1)^{1-2j} - (h+1)^{1-2j}] \right\}, \quad (8)$$

где $t_j < h^2$, а, например, при $n=9$ t_j имеют значения: $t_1=1$; $t_2=1,23$; $t_3=1,45$; $t_4=1,75$; $t_5=2$; $t_6=2,38$; $t_7=2,7$; $t_8=3$; $t_9=3,4$.

б. При

$$\varphi(\zeta) = \varphi_1(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \zeta^{-2k}, \quad |\zeta| > 1 \quad (9)$$

имеем

$$Y[\varphi_1(\zeta)] = \varphi_1(\varepsilon) + \sum_{k=0}^n A'_k \varepsilon^{2k} + \delta_1. \quad (10)$$

Здесь

$$A'_k = \sum_{j=1}^n a'_{jk} \alpha_j, \quad a'_{jk} = 2\sigma_{2j, 2k} p_{2j+2k} \cdot e_0^{k+j}. \quad (11)$$

Для оценки выражения δ_1 , которым пренебрегаем, получена формула, подобная формуле (8).

2. Аналитическая вне окружностей K , функция

$$\Phi(\zeta) = Y_0[\varphi_1(\zeta) + \alpha_0 \ln \zeta] = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \left\{ \varphi_1(\zeta - 2kh) - \varphi_1[\zeta - (2k+1)h] + \alpha_0 \ln \frac{\zeta - 2kh}{\zeta - (2k+1)h} \right\}, \quad (12)$$

где $\varphi_1(\zeta)$ — см. (9), α_0 — постоянная, принимает на окружностях K_{2v+1} [$\zeta_{2v} = \varepsilon + 2v h$, $\zeta_{2v+1} = \varepsilon + (2v+1)h$] значения

$$\Phi(\zeta_{2v}) = -\Phi(\zeta_{2v+1}) = \varphi_1(\varepsilon) + \alpha_0 \ln \varepsilon + \sum_{k=0}^n A_k \varepsilon^{2k} + \delta_0. \quad (13)$$

Здесь

$$A_k = \sum_{j=1}^n a'_{jk} \alpha_j + \alpha_0 b_k, \quad b_0 = \ln \frac{\pi}{2h}, \quad b_k = \frac{a_k}{k} e_0^k, \quad k > 1, \quad (14)$$

$$a_k = p_{2k} \left(1 - \frac{2}{4^k}\right), \quad a'_{jk} = -2\sigma_{2j, 2k} \cdot a_{j+k} \cdot e_0^{k+j}.$$

Выражение δ_0 , которым можно пренебречь при достаточно большом n , здесь не приводим.

II. Два ряда круглых отверстий K_v, K_v^0 (рис. 2, б). Уравнения этих окружностей соответственно есть

$$\zeta_v = \varepsilon + v, \quad \zeta_v^0 = \varepsilon + v h + i H, \quad H = \mu h, \quad \mu > \frac{2}{h}. \quad (15)$$

1. Аналитическая вне окружностей K_v, K_v^0 функция

$$Y_1[\varphi(\zeta), \bar{\varphi}(\zeta)] = \sum_{k=-\infty}^{\infty} [\varphi(\zeta - kh) + \bar{\varphi}(\zeta - kh - iH)], \quad (16)$$

где $\varphi(\zeta)$ — функция, аналитическая при $|\zeta| > 1$, для которой предполагаем разложение

$$\varphi(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \zeta^{-k}, \quad |\zeta| \geq 1, \quad (17)$$

принимает на окружностях K_v, K_v^0 такие значения:

$$Y_1[\varphi(\zeta_v), \bar{\varphi}(\zeta_v)] = \bar{Y}_1[\varphi(\zeta_v^0), \bar{\varphi}(\zeta_v^0)] = \\ = \varphi(\varepsilon) + \sum_{k=0}^n A_k \varepsilon^k + \delta_0. \quad (18)$$

Здесь

$$A_k = \sum_{j=1}^n [a_{jk} \alpha_j + b_{jk}(\mu) \bar{\alpha}_j], \quad a_{jk} = \sigma_{jk} e_1^{k+j} [1 + (-1)^{k+j} p_{k+j}], \quad (19)$$

$$b_{jk}(\mu) = \sigma_{jk} e_1^{k+j} \left[\left(\frac{i}{\mu} \right)^{k+j} + p_{j+k}(-i\mu) + (-1)^{k+j} p_{j+k}(i\mu) \right], \quad e_1 = \frac{1}{h}$$

$$p_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} (k+x)^{-n}, \quad x \neq -k. \quad (20)$$

Для оценки выражения δ_0 , которым пренебрегаем, получена формула

$$|\delta_0| < \delta = p_{n+1} \left\{ \sum_{j=1}^n |\alpha_j| \left[4 + \left(1 - \frac{e_1}{\mu} \right)^{-1} \frac{1}{\mu^j} \right] e_1^{n+j+1} \sigma_{n+1,j} \times \right. \\ \left. \times (1 - t_j e_1)^{-1} + \sum_{k=n+1}^{\infty} e_1^k \alpha_k \left[\frac{1}{\mu^k} + 4(1 - e_1)^{-k} \right] \right\}, \quad (21)$$

где $t_j < h$, а, например, при $n=10$ постоянные t_j суть следующие $t_1=1$; $t_2=1,08$; $t_3=1,16$; $t_4=1,25$; $t_5=1,33$; $t_6=1,41$; $t_7=1,5$; $t_8=1,58$; $t_9=1,66$; $t_{10}=1,75$.

2. Аналитическая вне окружностей K_v, K_v^0 функция $Y_1[\varphi(\zeta), -\varphi(\bar{\zeta})]$ (см. [2]) при условии (17) принимает на этих окружностях такие значения:

$$Y_1[\varphi(\zeta_v), -\bar{\varphi}(\zeta_v)] = \\ = -Y_1[\varphi(\zeta_v^0), -\bar{\varphi}(\zeta_v^0)] = \\ = \varphi(\varepsilon) + \sum_{k=0}^n A'_k \varepsilon^k + \delta_1. \quad (22)$$

Здесь

$$A'_k = \sum_{j=1}^n (a_{jk} \alpha_j - b_{jk} \bar{\alpha}_j), \quad (23)$$

где a_{jk}, b_{jk} — см. (5), а $|\delta_1| < \delta$.

III. Три ряда круглых отверстий K_v, K_v^0, K_v^1 (рис. 3, в, $v=0, \pm 1, \dots, \pm \infty$). Уравнения этих окружностей соответственно есть

$$\zeta_v = \varepsilon + v h, \quad \zeta_v^0 = \varepsilon + v h - i H, \quad \zeta_v^1 = \varepsilon + v h + i H, \quad H = \mu h, \quad \mu > \frac{2}{h}. \quad (24)$$

Аналитическую вне окружностей K_v, K_v^0, K_v^1 функцию запишем в форме

$$\Phi(\zeta) = Y_2[\varphi_0(\zeta), \varphi_1(\zeta), \bar{\varphi}_1(\zeta)] = \sum_{k=-\infty}^{\infty} [\varphi_0(\zeta - kh) + \\ + \varphi_1(\zeta - kh + iH) + \bar{\varphi}_1(\zeta - kh - iH)], \quad (25)$$

где $\varphi_0(\zeta), \varphi_1(\zeta)$ — функции аналитические при $|\zeta| > 1$, для которых предполагаем разложения

$$\varphi_0(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k \zeta^{1-2k}, \quad \varphi_1(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha'_k \zeta^{-k}, \quad |\zeta| \geq 1. \quad (26)$$

Здесь α_k, α'_{k-1} — вещественные, а α'_{2k} — мнимые постоянные. Имеем:

$$\Phi(\zeta_v) = \varphi_0(\varepsilon) + \sum_{k=1}^n A_k \varepsilon^{2k-1} + \delta_0, \quad \Phi(\zeta_v^0) = \\ = \bar{\Phi}(\zeta_v^1) = \varphi_1(\varepsilon) + \sum_{k=0}^n A'_k \varepsilon^k + \delta_1. \quad (27)$$

Здесь

$$A_k = \sum_{j=1}^n \{-a_{jk}^0 \alpha_j + 2\operatorname{Re}[b_{jk}(\mu) \bar{\alpha}_j]\}, \\ A'_k = \sum_{j=1}^n [a_{jk} \alpha_j + b_{jk}(2\mu) \bar{\alpha}_j + b_{2j-1,k}(\mu) \alpha_j],$$

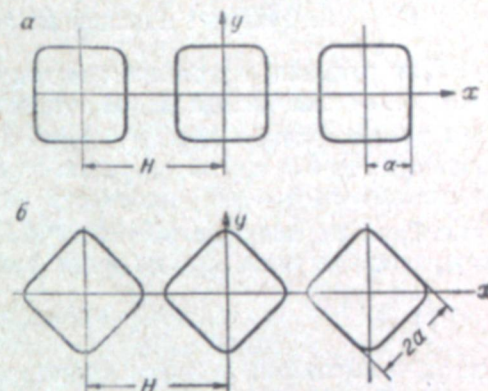


Рис. 3.

где a_{jk} , $b_{jk}(\mu)$ — см. (19), а a_{jk}^0 — см. (5). Выражения δ_0 , δ_1 , которыми можно пренебречь при достаточно большом n , здесь не приводим.

Решение плоской задачи теории упругости

При решении используем метод [1] для общего случая полуплоскости с конечным числом рядов отверстий. Здесь мы ограничимся подробным рассмотрением случая одного ряда одинаковых отверстий K'_n . Для решения задачи теории упругости воспользуемся конформным отображением $\xi = x + iy = \omega(\zeta)$ плоскости с одним рядом окружностей K_n (рис. 2, а) на внешность отверстий K'_n . Покажем, что это отображение можно осуществить при помощи функции

$$\xi = \omega(\zeta) = \gamma_0 \zeta + Y[\Gamma(\zeta)], \quad (28)$$

где γ_0 — постоянная. Здесь функция $\Gamma(\zeta)$ является результатом конформного отображения внешности окружности K_0 на внешность отверстия K'_0 , вследствие чего уравнение контура K'_0 пусть имеет вид

$$\xi_0 = \varepsilon + \Gamma(\varepsilon),$$

где

$$\Gamma(\varepsilon) = \sum_{k=1}^{\infty} \gamma_k \varepsilon^{1-2k},$$

γ_k — постоянные. В соответствии с (2), (4), будем иметь

$$\omega(\zeta_n) = (\gamma_0 - A_1) \varepsilon + \Gamma(\varepsilon) + \gamma_0 \nu h + \delta_1, \quad (30)$$

где $\delta_1 = \delta_0 - \sum_{k=1}^n A_k \varepsilon^{2k-1}$, A_k — см. (5), а δ_0 есть (8). Уравнение отверстия K'_n есть $\xi_n = \xi_0 + \nu H$, H — постоянная, а ξ_0 — см. (29). Приравняв (30) функции ξ_n , видим, что при условиях

$$\gamma_0 = 1 + A_1, \quad h\gamma_0 = H \quad (31)$$

получим $\omega(\zeta_n) = \xi_n + \delta_1$, т. е. функция (28) на окружности K_n описывает контур K'_n с точностью до функции δ_1 . Уменьшить влияние погрешности мы не можем для наперед заданной области кривых K'_n , однако при определенных условиях (когда величина H достаточно велика по сравнению с отверстием K'_0) величина $|\delta_1|$ может получиться достаточно малой, такой, что она практически не будет влиять на конфигурацию контура K'_n . Если, например, K'_0 — квадрат с округленными вершинами, который описывается функцией (см. [2]) $\xi_0 = \varepsilon + \gamma \varepsilon^3$, $\gamma = \pm 0,1333$, то функция

$$\xi = \omega(\zeta) = \gamma \zeta + Y(\gamma \zeta^{-3}) \quad (32)$$

будет отображать внешность квадратов, близких к тем, которые описываются функцией ξ_0 . Здесь уравнения (31) имеют вид $\gamma_0 = 1 + 6,495\gamma \varepsilon_0^2$, $h\gamma_0 = H$, $\varepsilon_0 = \frac{1}{h^2}$, а для оценки погрешности δ_1 отображения получено

$|\delta_1| < \delta = 2,164 |\gamma| \varepsilon_0^2 [(3 + \varepsilon_0)(1 - \varepsilon_0)^{-2} - 3]$. При $h=2,7$ имеем: а) $\gamma = -0,1333$, $H : a = 3,07$, $\gamma_0 = 0,9837$, $\delta : a = 0,012$ (вид и взаимное расположение квадратных отверстий, получаемых при отображении, показаны на рис. 3, а); б) $\gamma = 1,333$, $H : a = 3,168$, $\gamma_0 = 1,0163$, $\delta : a = 0,012$ (вид отверстий для этого случая см. на рис. 3, б).

Если на всех отверстиях заданы одинаковые напряжения (перемещения), то граничное условие на отверстиях K'_n после конформного отображения $\xi = \omega(\zeta)$ преобразуется в такое граничное условие на окружности K_n :

$$\Psi(\zeta_n) + \frac{\overline{\omega(\zeta_n)}}{\omega'(\zeta_n)} \Phi'(\zeta_n) + \kappa_1 \overline{\Phi(\zeta_n)} = f(\theta), \quad \nu = 0, \pm 1, \dots, \pm \infty. \quad (33)$$

Здесь $\Psi(\zeta)$, $\Phi(\zeta)$ — искомые аналитические вне окружностей K_n функции, κ_1 — заданная постоянная, а $f(\theta)$ — заданная функция, имеющая представление

$$f(\theta) = f_0(\varepsilon) + \overline{f_1(\varepsilon)}, \quad f_j(\varepsilon) = \sum_{k=1}^{\infty} p_k^j \varepsilon^{1-2k}, \quad j = 0, 1, \quad (34)$$

p_k^j — постоянные, а $f_j(\zeta)$ — аналитическая при $|\zeta| > 1$ функция. Пусть в результате конформного отображения уравнение отверстия K'_n получено в виде (30), (29). Функции $\Phi(\zeta)$, $\Psi(\zeta)$ ищем в виде

$$\Phi(\zeta) = Y[\varphi(\zeta)], \quad \Psi(\zeta) = Y[\psi(\zeta)] - \gamma_0 \zeta \Phi'(\zeta) : \omega'(\zeta), \quad (35)$$

где функции $\varphi(\zeta)$, $\psi(\zeta)$, аналитические при $|\zeta| > 1$, пусть имеют разложения (3) и

$$\Psi(\zeta) = \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \zeta^{1-2k}, \quad |\zeta| \geq 1, \quad (36)$$

β_k — постоянные. Имеем (4) и

$$\Psi(\zeta_n) = \Psi(\varepsilon) - \sum_{k=1}^n B_k \varepsilon^{2k-1} - \gamma_0 \zeta_n \Phi'(\varepsilon) : \omega'(\varepsilon) + \delta_1, \quad (37)$$

где $B_k = \sum_{j=1}^n a_{jk}^0 \beta_j$, a_{jk}^0 — см. (5), а для оценки выражения δ_1 , которым пренебрегаем, можно пользоваться формулой (8), заменив в ней α_j на β_j . Учитывая (4), (37), (34), преобразуем уравнение (33)

$$\psi(\varepsilon) + \mu(\theta) \varphi'(\varepsilon) + \kappa_1 \overline{\varphi(\varepsilon)} + \delta = N(\theta). \quad (38)$$

Здесь

$$N(\theta) = f_0(\varepsilon) + \overline{f_1(\varepsilon)} - \sum_{k=1}^n [B_k \varepsilon^{2k-1} + \mu(\theta) (2k-1) A_k \varepsilon^{2k-2} + \kappa_1 \overline{A_k} \varepsilon^{1-2k}], \quad (39)$$

$$\mu(\theta) = \frac{\overline{\omega(\zeta_n)} - \gamma_0 \zeta_n}{\omega'(\zeta_n)} = \frac{\overline{\omega(\varepsilon)} - \gamma_0 \varepsilon}{\omega'(\varepsilon)}, \quad \delta = \delta_1 + \mu(\theta) \frac{d\delta_0}{d\varepsilon} + \kappa_1 \delta_0. \quad (40)$$

Условно считая функцию $N(\Theta)$ заданной и пренебрегая выражением δ , можем теперь решить уравнение (38) известным методом решения односвязной задачи [3]. После того, как уравнение (38) решено (с точностью до δ) и функции $\varphi(\zeta)$, $\psi(\zeta)$ найдены, для полного их определения нужно еще найти $2n$ коэффициентов α_k , β_k , которые содержатся в функции (38), посредством постоянных A_k , B_k . Учитывая (36), (3), получим систему $2n$ линейных уравнений относительно постоянных α_k , β_k :

$$2\pi\alpha_k = \int_0^{2\pi} \varphi(\varepsilon) \varepsilon^{2k-1} d\Theta, \quad 2\pi\beta_k = \int_0^{2\pi} \psi(\varepsilon) \varepsilon^{2k-1} d\Theta, \quad k=1, 2, \dots, n. \quad (40')$$

В уравнениях (40') под знаками интегралов стоят функции $\varphi(\varepsilon)$, $\psi(\varepsilon)$, полученные в результате решения уравнения (38).

Для оценки погрешности решения задачи в связи с удовлетворением уравнения (38) с точностью до δ (40) нужно это выражение сравнить с функцией $f(\Theta)$, физический смысл которой известен. В случае, когда $f(\Theta)$ — заданные напряжения, можно воспользоваться способом оценки, который применялся нами при решении плоской задачи анизотропной среды [2]. Там было показано, что выражение

$$\delta^0 = p_0 + it_0 = \frac{d\delta}{d\varepsilon} : \omega'(\varepsilon) \quad (41)$$

означает дополнительные на отверстия напряжения (нормальное p_0 и касательное t_0).

В частном случае $\xi = \omega(\zeta) = \zeta$, т. е. когда в исходной плоскости отверстия — окружности радиуса 1 (рис. 1, а), имеем $\gamma_0 = 1$, $\mu(\Theta) = \varepsilon - \varepsilon$, и решение уравнения (38) будет (выражением δ пренебрегаем, учитываем (34)):

$$\begin{aligned} \psi(\zeta) &= f_0(\zeta) + \left(\zeta - \frac{1}{\zeta}\right) \varphi'(\zeta) - \alpha_1 \sum_{k=1}^n \bar{A}_k \zeta^{1-2k} - A_1 \frac{1}{\zeta}, \\ \varphi(\zeta) &= \frac{1}{\alpha_1} \left\{ f_1(\zeta) - \sum_{k=1}^n [\bar{B}_k + (2k-1) \bar{A}_k (\zeta^2 - 1)] \zeta^{1-2k} + \bar{A}_1 \zeta \right\}. \end{aligned} \quad (42)$$

Разложив правые части равенств (42) в ряд по степеням переменной $\frac{1}{\zeta}$ и учтя (34), (36), (3), получим для определения $2n$ коэффициентов β_k , α_k такую систему уравнений: $\beta_1 - p_1^0 - A_1 - \alpha_1 \bar{A}_1 - \alpha_1 \alpha_1 = p_1^0 - \bar{B}_1 + \bar{A}_1 - 3A_3$, $\beta_k = p_k^0 + (1-2k)\alpha_k + (3-2k)\alpha_{k-1} - \alpha_1 \bar{A}_k$, $\alpha_1 \alpha_k = p_k^1 - \bar{B}_k + (2k-1)\bar{A}_k - (2k+1)\bar{A}_{k+1}$, $k=2, \dots, n$.

Результаты исследований распределения напряжений на отверстиях пластинки при ее растяжении и изгибе

Приводим задачи, для которых были проведены исследования концентрации напряжений на отверстиях.

Задача 1. Растяжение пластинки равномерно постоянными усилиями интенсивности p под углом α к оси x (рис. 4, а).

Задача 2. На всех отверстиях действует одинаковое равномерно распределенное растягивающее нормальное усилие интенсивности p , приходящееся на единицу длины контура отверстия.

Задача 3. На всех отверстиях действуют одинаковые равномерно распределенные касательные усилия интенсивности p .

Задача 4. Сдвиг пластинки равномерно постоянными усилиями интенсивности p (рис. 4, б).

Задача 5. Изгиб неограниченной полосы усилиями, изменяющимися по закону $q = px$ (рис. 4, в).

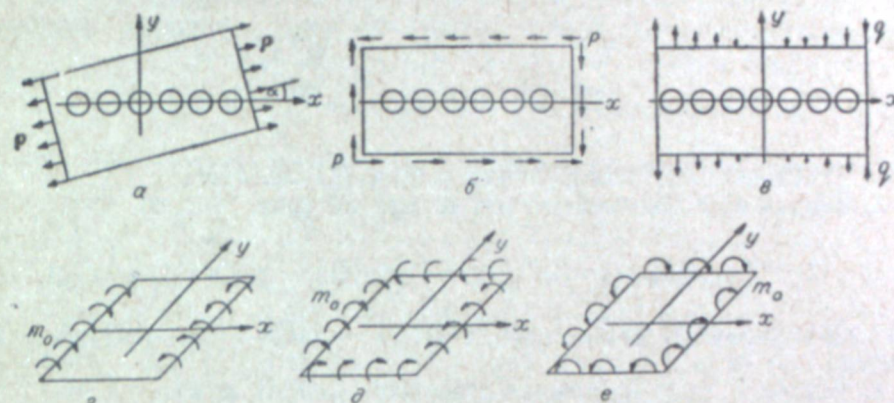


Рис. 4.

Задача 6. Четные отверстия K_{2v} (рис. 2, а, $v=0, \pm 1, \dots, \pm \infty$) нагружены равномерно постоянными нормальными к отверстиям усилиями интенсивности p , а нечетные K_{2v+1} — такими же усилиями, но обратного знака.

Задача 7. На четные отверстия K_{2v} действуют равномерно постоянные касательные к отверстиям усилия интенсивности p , а на нечетные K_{2v+1} — такие же отрицательные усилия.

Задачи 8 и 9. На отверстия K_{4v} , K_{4v+3} (рис. 2, а) действуют равномерно постоянные нормальные к отверстиям усилия (задача 8) или касательные усилия (задача 9) интенсивности q , а на отверстиях K_{4v+1} , K_{4v+2} — такие же усилия, но обратного знака.

Задачи 10 и 11. Все отверстия K_{2v} (рис. 2, а) перемещаются без деформации вдоль оси x на расстояние p (задача 10) или вдоль оси y (задача 11), а отверстия K_{2v+1} получают такие же перемещения, но обратного знака.

Задача А. Чистый цилиндрический изгиб неограниченной пластинки моментами на бесконечности интенсивности m (рис. 4, г).

Задача Б. Чистый изгиб пластинки моментами m (рис. 4, д).

Задача В. Чистое кручение пластинки моментами на бесконечности интенсивности m (рис. 4, е).

Задачи Г и Д. На каждом отверстии приложены внешние моменты интенсивности m , изгибающие (задача В) или крутящие (задача Г).

Приводим вид функций $\varphi(\zeta)$, $\psi(\zeta)$, полученных нами методом [1], для упомянутых выше задач.

1. Круглые отверстия (рис. 2, а). Задачи 1, 2, 3, 4, А, Б, В, Г, Д. Функции $\varphi(\zeta)$, $\psi(\zeta)$ получены в виде

$$\varphi(\zeta) = Y[\varphi_0(\zeta)], \quad \psi(\zeta) = Y[\psi(\zeta)] - \zeta \varphi'(\zeta),$$

где

$$\varphi_0(\zeta) = \sum_{k=1}^n \alpha_k \zeta^{1-2k}, \quad \psi_0(\zeta) = \sum_{k=1}^{n+1} \beta_k \zeta^{1-2k}, \quad (43)$$

α_k, β_k — постоянные, которые не приводим (α_k, β_k для различных задач, естественно, разные).

2. Задача 5 для круглых отверстий (рис. 2, а):

$$\varphi(\zeta) = Y[\varphi_1(\zeta)] + \zeta Y[\varphi_0(\zeta)], \quad \psi(\zeta) = Y[\psi_1(\zeta)] + \zeta Y[\psi_0(\zeta)] - \zeta \varphi'(\zeta),$$

где

$$\varphi_1(\zeta) = \sum_{k=1}^n \alpha_k \zeta^{-2k}, \quad \psi_1(\zeta) = \sum_{k=1}^{n+1} \beta_k \zeta^{-2k}, \quad (44)$$

α_k, β_k — постоянные, а вид функций $\varphi_0(\zeta), \psi_0(\zeta)$ см. (43).

3. Задачи 1, 2 для квадратных отверстий (рис. 3, а, б):

$$\varphi(\zeta) = Y[\varphi_0(\zeta)], \quad \psi(\zeta) = \beta_0 Y(\zeta^{-2}) + \{Y[\psi_0(\zeta)] - \gamma_0 \zeta \varphi'(\zeta)\} : \omega'(\zeta).$$

Вид функций $\varphi_0(\zeta), \psi_0(\zeta)$ — см. (43); γ_0 и $\omega(\zeta)$ — см. (32), β_0 — постоянная.

4. Задача 5 для квадратных отверстий (рис. 3, а, б):

$$\varphi(\zeta) = p \left\{ Y[\varphi_1(\zeta)] + \gamma^2 Y^2(\zeta^{-2}) + 4\gamma_0 \zeta Y[\varphi_0(\zeta)] + \frac{\gamma}{2\zeta^2} \right\},$$

$$\psi(\zeta) = p \left\{ Y[\psi_1(\zeta)] : \omega'(\zeta) + \gamma^2 Y^2(\zeta^{-2}) + 4\gamma_0 \zeta [Y[\psi_0(\zeta)] : \omega'(\zeta) + \gamma Y(\zeta^{-2})] \right\} - \gamma_0 \zeta \varphi'(\zeta) : \omega'(\zeta).$$

Вид функций $\varphi_0(\zeta), \psi_0(\zeta)$ и $\varphi_1(\zeta), \psi_1(\zeta)$ — см. соответственно (43) и (44).

6. Задачи 1, 2 для трех рядов одинаковых круглых отверстий (рис. 2, б):

$$\varphi(\zeta) = Y_1[\varphi_1(\zeta), \bar{\varphi}_1(\zeta)], \quad \psi(\zeta) = Y_1[\psi_1(\zeta), \bar{\psi}_1(\zeta)] - \zeta \varphi'(\zeta).$$

Функции $\varphi_1(\zeta), \psi_1(\zeta)$ имеют вид

$$\varphi_1(\zeta) = \sum_{k=1}^{n_1} \alpha_k \zeta^{-k}, \quad \psi_1(\zeta) = \sum_{k=1}^{n_1+2} \beta_k \zeta^{-k}, \quad (45)$$

где α_k, β_k — постоянные.

6. Задачи 1, 2 для трех рядов одинаковых круглых отверстий (рис. 2, в):

$$\varphi(\zeta) = Y_2[\varphi_0(\zeta), \varphi_1(\zeta), \bar{\varphi}(\zeta)], \quad \psi(\zeta) = Y_2[\psi_0(\zeta), \psi_1(\zeta), \bar{\psi}_1(\zeta)] - \zeta \varphi'(\zeta).$$

Вид функций $\varphi_0(\zeta), \psi_0(\zeta)$ и $\varphi_1(\zeta), \psi_1(\zeta)$ — см. соответственно (43), (45).

7. Задачи 10, 11 для одного ряда круглых отверстий (рис. 2, а):

$$\varphi(\zeta) = Y_0[\varphi_1(\zeta) + \alpha_0 \ln \zeta], \quad \psi(\zeta) = Y_0[\psi_1(\zeta) + \bar{\alpha}_0 \ln \zeta] - \zeta \varphi'(\zeta),$$

где α_0 — постоянная. Вид функций $\varphi_1(\zeta), \psi_1(\zeta)$ — см. (44).

8. Задачи 6, 7 для круглых отверстий (рис. 2, а):

$$\varphi(\zeta) = Y_0[\varphi_0(\zeta)], \quad \psi(\zeta) = Y_0[\psi_0(\zeta)] - \zeta \varphi'(\zeta).$$

Вид функций $\varphi_0(\zeta), \psi_0(\zeta)$ — см. (43).

В табл. 1—8 приведены значения тангенциального напряжения σ_θ по контуру отверстия, для некоторых задач указаны погрешности

Таблица 1

Один ряд круглых отверстий (рис. 2, а). Значения $\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на окружности K_1 , $h=2,4$, $n=8$

θ	Задача 1					Задача 2	Задача 3	Задача 4
	$\alpha = 0$	$\alpha = 30^\circ$	$\alpha = 45^\circ$	$\alpha = 60^\circ$	$\alpha = 90^\circ$			
0	-0,08	1,618	3,315	5,015	6,71	-5,63	0	0
30°	-0,034	-7,77	-8,095	-5,73	4,054	-3,02	15,15	20,21
45°	0,208	-5,01	-5,352	-3,92	2,408	-1,616	10,29	13,32
60°	0,829	-2,393	-2,88	-2,377	0,862	-0,691	13,94	7,45
90°	1,845	1,24	0,635	0,03	-0,575	-0,27	0	0
$\delta_{\text{ср}}$	0,001	0,002	0,003	0,003	0,003	0,001	0,004	0,004

Таблица 2

Значения $\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на окружности K_1 (задача 5) и на окружности K_2 (задачи 6 и 7), $h=2,4$, $n=8$

θ	Задача 6	Задача 7	Задача 5	
			θ	
0	3,21	0	180°	-5,565+6,58 vh
30°	-2,785	-1,361	150°	-3,766+3,139 vh
45°	-3,59	-0,954	135°	-2,767+2,373 vh
60°	-2,901	-0,574	120°	-1,652+0,778 vh
90°	-2,22	0		-1,511 vh

Таблица 3

Значения $\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на окружности K_1 (рис. 2, а), $h=2,7$, $n=10$

θ	Задача 8, $\delta_{\text{ср}} = 0,002$	Задача 9, $\delta_{\text{ср}} = 0,001$
0	0,577	0
30°	-1,055	-0,521
45°	-1,535	-0,335
60°	-1,797	-0,509
90°	-2,42	-0,286
120°	-3,29	0,496
135°	-2,96	0,837
150°	-3,52	1,044
180°	2,073	0

Таблица 4

Круглые отверстия (рис. 2, а), $h=2,4$, $n=6$

θ	Задача 10			Задача 11		
	$\frac{1}{p} \sigma_r$	$\frac{1}{p} \sigma_\theta$	$\frac{1}{p} \tau_{r\theta}$	$\frac{1}{p} \sigma_r$	$\frac{1}{p} \sigma_\theta$	$\frac{1}{p} \tau_{r\theta}$
0	4,91	1,384	0	0	0	-3,17
30°	1,45	0,408	1,514	-0,8	-0,205	-2,364
45°	0,308	0,087	1,011	-1,665	-0,469	-1,154
60°	0,134	0,038	0,621	-1,298	-0,365	-0,99
90°	0	0	0,382	-1,322	-0,373	0

$\delta_* > \frac{1}{p} |\delta^0|$ удовлетворения граничным условиям. Вычисления проведены при соответствующих значениях h, n, n_1 , указанных в таблицах. Для задач 10, 11, А, Б, В, Г, Д коэффициент Пуассона принят равным 0,28.

Таблица 5

Один ряд квадратных отверстий. $h=2,7, n=6$

θ	γ = -0,1333 (рис. 3, а)			γ = 0,1333 (рис. 3, б)		
	задача 1		задача 2	задача 1		задача 2
	α = 0	α = 90°		α = 0	α = 90°	
0	-0,252	3,031	-1,86	-0,873	11,9	-10
30°	0,025	4,261	-2,74	0,0803	2,84	-0,554
45°	0,9669	4,314	-4,172	-0,038	1,102	1,824
60°	0,624	-0,061	-1,675	0,122	1,263	-0,405
90°	1,27	-0,815	0,601	4,269	-1,36	-1,9
δ _*	0,005	0,01	0,005	0,006	0,012	0,008

Таблица 6

Задача 5. Квадратные отверстия. $h=2,7, n=6$

θ	γ = -0,1333 (рис. 3, а)		γ = 0,1333 (рис. 3, б)	
	α = 0	α = 90°	α = 0	α = 90°
0	2,078 + 1,531 vh	8,95 + 12,01 vh		
30°	2,935 + 1,982 vh	3,752 + 1,147 vh		
45°	3,859 + 0,733 vh	3,447 + 1,101 vh		
60°	0,091 - 2,225 vh	0,93 + 1,278 vh		
90°	-1,57 vh	-1,54 vh		

Таблица 7

Два ряда одинаковых круглых отверстий (рис. 2, б).

Значения $\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на окружности K . $H=h, n_1=10$

θ	h = 2,6			h = 2,8		
	задача 1		задача 2	задача 3	задача 4	задача 5
	α = 0	α = 90°				
0	0,0497	5,557	-4,665	0,748	1,2	
30°	-0,301	3,21	-1,91	5,673	10,5	
45°	0,3415	1,658	-0,783	3,923	9,6	
60°	1,28	0,018	-0,158	1,512	5,4	
90°	1,885	0,488	-1,373	0	0	
-30°	0,285	3,745	-2,63	-5,32	-10,2	
-45°	0,2275	2,427	-1,655	-3,85	-9,2	
-60°	0,879	0,728	-0,667	-2,801	-8,13	
-90°	2,03	-1	-0,023	0	0	
δ _*	0,015	0,03	0,031	0,008	0,001	

Таблица 8

Три ряда одинаковых круглых отверстий (рис. 2, в).

Значения $\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на окружности K и K^* . $H=h=2,8, n=5, n_1=10$

θ	$\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на K			θ	$\frac{1}{p} \sigma_\theta$ на K^0		
	задача 1		задача 2		задача 1		задача 2
	$\alpha = 0$	$\alpha = 90^\circ$			$\alpha = 0$	$\alpha = 90^\circ$	
0	0,874	4,81	-4,71	0	0,054	4,216	-3,28
30°	0,339	3,5	-2,66	45°	0,553	1,478	-1,031
45°	1,186	1,802	-1,988	90°	2,01	-0,198	-0,811
60°	0,193	2,768	-1,962	-45°	0,57	1,85	-1,42
90°	0,836	2,604	-2,44	-90°	1,81	-0,751	-0,059
δ_*	0,01	0,02	0,02	δ_*	0,007	0,01	0,01

Для остальных задач напряжения не зависят от коэффициента Пуассона. Нормальное σ_r и касательное $\tau_{r\theta}$ напряжения на отверстиях для всех задач, кроме задач 2, 3, 10, 11, равны нулю (в задаче 2 имеем

Таблица 9

Значения $\frac{1}{m} M_\theta$ на отверстиях K , (рис. 2, а) пластинки при ее изгибе. $h=2,4, n=6$

θ	Задача А	Задача Б	Задача В	Задача Г	Задача Д
0	1,586	4,53	-4,53	0	0
30°	1,066	2,41	-2,41	-0,725	0,514
45°	0,177	1,31	-1,31	-0,812	0,419
60°	0,411	0,16	-0,16	-0,697	0,274
90°	-0,156	-0,67	0,67	0	0
δ _*	0,003	0,005	0,005	0,003	0,003

$\sigma_r = p, \tau_{r\theta} = 0$; в задаче 3 — $\sigma_r = 0, \tau_{r\theta} = p$). В табл. 9 приведены значения тангенциального изгибающего момента M_θ на контуре круглого отверстия K , (рис. 2, а) пластинки при ее изгибе.

г. Харьков

Поступила в редакцию
1/II 1962

ЛИТЕРАТУРА

- В. И. Маховиков, Задача Дирихле и краевая задача теории упругости для полуплоскости, имеющей несколько рядов бесконечного числа отверстий. Изв. вузов. Стронт. и архитектура, № 4, 1960.
- В. И. Маховиков, О приближенных конформных отображениях и их применении в теории упругости. Прикладная механика, № 1, 1957.
- Н. И. Мусхелишвили, Некоторые основные задачи математической теории упругости. Изд. АН СССР, 1954.
- Г. Н. Савин, Концентрация напряжений около отверстий. ГИТТЛ, 1951.
- И. И. Ворович, А. С. Космодамианский, Упругое равновесие изотропной пластинки, ослабленной рядом одинаковых криволинейных отверстий. Изв. АН СССР, ОТН. Механика и машиностроение, № 4, 1959.
- В. И. Маховиков, Задачи теплопроводности и термоупругости для плоскости с бесконечным числом групп отверстий. ИФЖ, № 1, 1961.
- В. И. Маховиков, Некоторые задачи теории упругости для цилиндра и пространства из трансверсально-изотропного материала. Изв. вузов, Стронт. и архитектура, № 1, 1961.
- В. И. Маховиков, Одна задача термоупругости для плиты. ИФЖ, № 3, 1962.
- Д. И. Шерман, Весомая среда, ослабленная периодически расположенными отверстиями круговой формы. Инж. сборник, т. 31, 1961.
- С. Г. Михлин, Интегральные уравнения. ГИТТЛ, 1949.

С. И. ШАБАНОВ

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ НАГРЕВА ТОПЛИВА ТВЕРДЫМ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕМ В ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

При использовании топлива по простейшей энерготехнологической схеме очень важно обеспечить высокую скорость нагрева топлива, за счет которой резко снижаются размеры и стоимость аппаратуры для переработки топлива на энерготехнологической ТЭЦ. Кроме того, по данным З. Ф. Чуханова [1, 2], при высокоскоростном нагреве достигается и наилучшее качество продуктов термического разложения топлива. Вместе с тем нагрев топлива должен быть равномерным, так как иначе на перегретых участках топливных частичек могут протекать нежелательные вторичные реакции. Чтобы выполнить эти требования, обычно рекомендуется использовать уголь в виде пыли с размером частичек не более 0,1 мм.

Эта и другие рекомендации основываются на расчетах скорости нагрева, градиента температуры в топливной частичке и т. д., выполненных по формулам для сферы, нагреваемой в газовой среде постоянной температуры.

Естественно, что для энерготехнологических установок, где нагрев топлива осуществляется твердым теплоносителем, подобные расчеты являются лишь грубым приближением и иногда могут приводить к неправильным заключениям.

Разработанный нами аналитический метод [3] позволяет более точно рассчитать прогрев монофракционных зернистых засыпок твердым теплоносителем при любых условиях и исследовать влияние различных факторов на скорость и степень неравномерности нагрева топливных частичек.

С помощью этого метода, например, нами было исследовано влияние размера топливных частиц. Расчеты проводились для следующих условий.

Монофракционная засыпка частичек угля прогревалась за счет мгновенного смешивания с кварцевым песком-теплоносителем. Отношение веса песка к весу угля было постоянно и равно 3 кг/кг.

Для каменного угля приняты следующие значения констант: $\gamma_y = 1400 \text{ кг/м}^3$, $c_y = 0,312 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$, $a_y = 0,37 \cdot 10^{-2} \text{ м/сек}^2$, $\lambda_y = 0,162 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$. Диаметр топливных частичек варьировался от 0,1 до 0,5 мм. Для кварца-теплоносителя принято: $d_r = 0,3 \text{ мм}$, $\gamma_r = 2600 \text{ кг/м}^3$, $c_r = 0,2 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$, $a_r = 12 \cdot 10^{-2} \text{ м/сек}^2$, $\lambda_r = 6,24 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$.

На основании экспериментальных данных А. П. Баскакова [4] теплообмен частичек угля и теплоносителя с газовой прослойкой оцени-

вается постоянным значением критерия Нуссельта $Nu = 20^*$. Для газа, на границе с частицами угля принято $\lambda_{гп} = 0,0417 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$, а на поверхности частичек теплоносителя $\lambda_{гп} = 0,0575 \text{ ккал/м} \cdot \text{час} \cdot \text{град}$.

В табл. 1 сведены результаты расчетов степени прогрева угольных частиц

$$\delta_r = \frac{t(r, \tau) - t_0}{t_r - t_0},$$

определенной по температуре поверхности, среднеинтегральной температуре и по температуре в центре частички (здесь через t_0 обозначена начальная температура угля, а через t_p — равновесная температура смеси).

Таблица 1

Относительные температуры (поверхности — δ_p , среднеинтегральная — $\delta_{ср}$ и в центре угольных частиц — $\delta_{ц}$) при различных d_y

Время прогрева, сек	Относительная температура	Диаметр угольных частичек d_y , мм			
		0,1	0,2	0,3	0,5
0,01	δ_p	0,624	0,580	0,527	0,445
	$\delta_{ср}$	0,568	0,388	0,260	0,125
	$\delta_{ц}$	0,482	0,094	0,137	—
0,02	δ_p	0,812	0,730	0,662	0,532
	$\delta_{ср}$	0,791	0,606	0,434	0,216
	$\delta_{ц}$	0,759	0,381	0,089	—
0,04	δ_p	0,908	0,856	0,791	0,646
	$\delta_{ср}$	0,905	0,812	0,653	0,362
	$\delta_{ц}$	0,901	0,728	0,390	0,005
0,08	δ_p	0,947	0,914	0,879	0,754
	$\delta_{ср}$	0,946	0,908	0,837	0,554
	$\delta_{ц}$	0,943	0,897	0,751	0,190
0,16	δ_p	0,993	0,960	0,922	0,827
	$\delta_{ср}$	0,992	0,956	0,916	0,739
	$\delta_{ц}$	0,992	0,951	0,905	0,562
0,32	δ_p	1,000	0,997	0,974	0,878
	$\delta_{ср}$	1,000	0,997	0,970	0,853
	$\delta_{ц}$	1,000	0,996	0,964	0,810
0,64	δ_p	1,000	1,000	0,999	0,951
	$\delta_{ср}$	1,000	1,000	0,999	0,941
	$\delta_{ц}$	1,000	1,000	0,999	0,927
1,28	δ_p	1,000	1,000	1,000	0,997
	$\delta_{ср}$	1,000	1,000	1,000	0,996
	$\delta_{ц}$	1,000	1,000	1,000	0,995

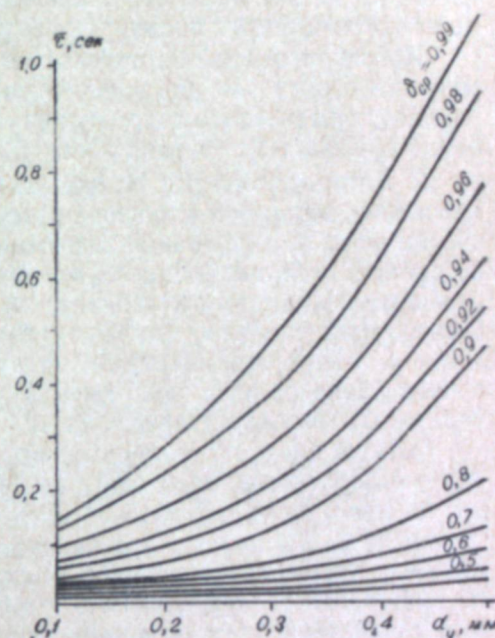


Рис. 1. Изменение в зависимости от диаметра угольных частиц d_y времени их нагревания до данной степени прогрева $\delta_{ср}$.

На рис. 1 приведены кривые изменения времени нагревания угольных частиц твердым теплоносителем до заданной степени прогрева $\delta_{ср}$, рассчитанной по среднеинтегральной температуре частицы, в зависимости от диаметра угольных частиц.

Анализ приведенных данных позволяет сделать следующие выводы.

* В случае энерготехнологического использования топлива значение Nu , по-видимому, должно быть меньше, так как за счет выделения продуктов термического разложения процесс здесь протекает не в плотном слое, а в кипящем или в пылевзвеси. Тем не менее мы приняли $Nu = 20$, с тем, чтобы проверить неравномерность прогрева частиц по радиусу даже при таком заведомо жестком режиме теплообмена.

1. Несмотря на то, что в рассчитанных примерах внутреннее термическое сопротивление угольных частиц было много больше, чем у частиц теплоносителя, превышения температуры поверхности угольных частиц над равновесной температурой смеси не наблюдалось. Между тем из теоретических соображений такое явление возможно. Следовательно, в случае применения монофракционных засыпок опасность перегрева материала сверх расчетной температуры смеси практически отсутствует даже при достаточно крупном помоле угля.

Вместе с тем из сопоставления δ_n и $\delta_{ср}$ видно, что даже при принятом жестком режиме нагрева ($Nu=20$) значительный градиент температур в угольной частичке имеет место лишь в самые начальные периоды процесса, когда еще не происходит разложения угля. К концу же нагрева разность температур по радиусу частицы настолько мала, что также не может быть причиной возникновения вторичных реакций разложения первичных продуктов деструкции угля.

Кроме того, это обстоятельство свидетельствует о допустимости применения в расчетах упрощенных выражений для оценки влияния внутреннего термического сопротивления частичек угля и теплоносителя, особенно при малых значениях Nu .

2. Как видно из рис. 1, время, необходимое для достижения частицами угля заданной степени прогрева, растет с увеличением диаметра частиц не по квадратичной зависимости, как часто считают, а значительно слабее. Например, для $\delta_p = 0,9$ время нагрева возрастает пропорционально диаметру в степени 1,6, а для $\delta_{ср} = 0,98$ — в степени 1,24. Объясняется это тем, что внутреннее и внешнее термическое сопротивление частичек теплоносителя задерживает нагрев мелких частиц угля относительно больше, чем крупных, и тем сглаживает влияние размера топливных частиц на время их нагрева.

Отсюда следует, во-первых, что даже для сравнительно крупных частиц в монофракционной засыпке время прогрева практически не выходит за пределы 0,5—1,0 сек, т. е. скорость их нагрева остается достаточно высокой. Во-вторых, это явление в случае использования полифракционных засыпок значительно уменьшает перегрев мелких частиц угля по сравнению с крупными и в этом смысле играет весьма положительную роль. При этом, как показывает анализ, чтобы обеспечить более мягкий и равномерный режим нагрева полифракционной засыпки, следует применять в качестве теплоносителя менее температуропроводный материал (например, полукоксы вместо рассмотренного в примере кварца) и увеличивать крупность частиц теплоносителя, а также уменьшать теплообмен частиц с газовой прослойкой.

Однако необходимо отчетливо представлять, что таким путем неравномерность прогрева частиц разного размера в полифракционных засыпках может быть лишь сглажена, но не уничтожена. Поэтому вопрос о допустимом максимальном размере частиц угля в полифракционных засыпках должен решаться другими специальными методами, разработка которых будет предметом дальнейших исследований.

Кроме расчетов, имеющих цель оценить влияние размера топливных частиц, нами было проведено исследование влияния на процесс нагрева топлива так называемой кратности циркуляции теплоносителя P , т. е. отношения веса теплоносителя к весу угля. Расчеты проводились для случая использования в качестве теплоносителя полукокса, причем кратность циркуляции теплоносителя P варьировалась от 1 до 10.

Для частичек полукокса-теплоносителя было принято: $d_t = 0,3$ мм, $\gamma_t = 1300$ кг/м³, $c_t = 0,25$ ккал/кг·град, $a_t = 0,74 \cdot 10^{-3}$ м/сек², $\lambda_t = 0,24$ ккал/м·час·град.

Для частичек угля принят постоянный диаметр $d_y = 0,3$ мм и те же значения физических констант, что и в предыдущем примере. Теплообмен с газовой прослойкой оценен по-прежнему значением критерия Нуссельта $Nu=20$, теплопроводность газа принята $\lambda_{гп} = 0,05$ ккал/м·час·град.

Результаты расчетов относительной температуры поверхности, среднеинтегральной температуры и температуры в центре угольных частичек (степени нагрева) сведены в табл. 2. На рис. 2 приведены кривые изменения в зависимости от величины P времени, необходимого для достижения заданной степени прогрева $\delta_{ср}$.

Таблица 2

Относительные температуры поверхности — δ_n ,
среднеинтегральная — $\delta_{ср}$ и в центре угольных частиц — $\delta_{ц}$
при разных P

Время прогрева, сек	Относительная температура	Кратность циркуляции теплоносителя P , кг/кг				
		1	2	3	5	10
0,01	δ_n	0,5676	0,5695	0,5612	0,5530	0,5651
	$\delta_{ср}$	0,2650	0,2796	0,2748	0,2722	0,2809
	$\delta_{ц}$	—	0,0173	0,0223	0,0260	0,0344
0,02	δ_n	0,7080	0,6921	0,6742	0,6814	0,6943
	$\delta_{ср}$	0,4812	0,4558	0,4344	0,4463	0,4569
	$\delta_{ц}$	0,0977	0,8290	0,0640	0,0377	0,0949
0,04	δ_n	0,7874	0,8017	0,8076	0,8110	0,8275
	$\delta_{ср}$	0,668	0,6666	0,6674	0,6670	0,6811
	$\delta_{ц}$	0,4127	0,4058	0,4036	0,4011	0,4115
0,08	δ_n	0,8290	0,8773	0,8981	0,9153	0,9374
	$\delta_{ср}$	0,8003	0,8368	0,8530	0,8657	0,8862
	$\delta_{ц}$	0,7383	0,7572	0,7659	0,7717	0,7888
0,16	δ_n	0,8825	0,9305	0,9501	0,9678	0,9881
	$\delta_{ср}$	0,8711	0,9209	0,9421	0,9606	0,9818
	$\delta_{ц}$	0,8552	0,9063	0,9291	0,9480	0,9700
0,32	δ_n	0,9741	0,9857	0,9881	0,9904	0,9970
	$\delta_{ср}$	0,987	0,9826	0,9859	0,9891	0,9967
	$\delta_{ц}$	0,9603	0,9778	0,9826	0,9817	0,9962
0,64	δ_n	0,9996	0,9997	0,9997	0,9993	0,9993
	$\delta_{ср}$	0,9995	0,9996	0,9996	0,9992	0,9993
	$\delta_{ц}$	0,9993	0,9994	0,9995	0,9990	0,9992

Как видно из этих данных, характер зависимости времени прогрева от P достаточно сложен. До умеренных значений степени прогрева порядка 0,6 время прогрева угля почти не зависит от P . Темп дальнейшего нагрева угля, вплоть до степени прогрева 0,99, уже заметно ускоряется с ростом P . Однако дальше скорость нагрева снова уменьшается и тем более, чем больше P , так что для достижения, например, степени нагрева $\delta_{ср} = 0,999$ требуется почти одно и то же время порядка 0,6 сек при всех значениях P .

Такой характер зависимости объясняется, по-видимому, тем, что на разных этапах процесса преобладающее влияние оказывает то один, то другой из двух противоположных факторов. Первым фактором, ускоряющим прогрев угля, является увеличение теплоотдающей поверхности теплоносителя с ростом P . Второй фактор, замедляющий прогрев, — это понижение начальной температуры теплоносителя с увеличением P (с тем, чтобы сохранить неизменной равновесную температуру смеси) и

возрастание теплоаккумулирующей способности теплоносителя. Вероятно, последнее и обуславливает более медленное завершение прогрева угля при больших P . Практически заключительную стадию прогрева можно не принимать во внимание и считать, что повышение кратности

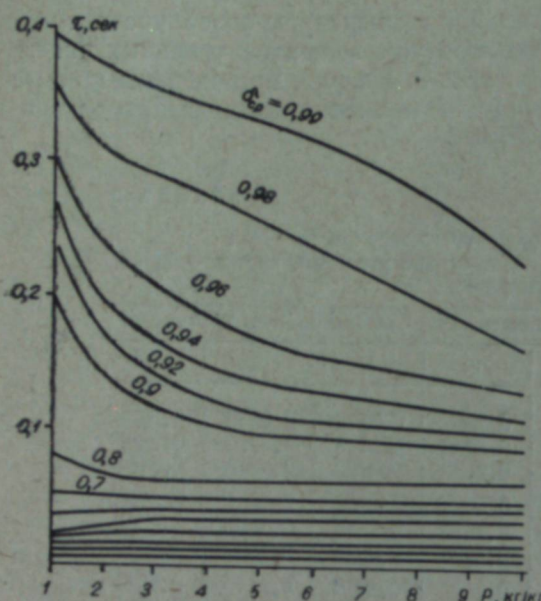


Рис. 2. Изменение в зависимости от кратности циркуляции теплоносителя P времени нагрева частиц угля до данной степени прогрева $\delta_{\text{ср}}$.

циркуляции теплоносителя P ускоряет темп нагрева угля.

Таким образом, для достижения высокой скорости нагрева топлива в энерготехнологических установках желательно увеличивать кратность циркуляции теплоносителя, тем более, что при этом уменьшается начальная температура теплоносителя, а следовательно, опасность возникновения вторичных реакций на поверхности частиц теплоносителя и опасность перегрева мелких частиц в полифракционных засыпках.

Приведенные выше примеры нужно рассматривать главным образом как иллюстрацию тех возможностей, которые дает разработанный нами аналитический

метод для исследования процесса нагрева засыпок твердым теплоносителем. Однако эти примеры позволяют сделать и ряд практических выводов, в частности, о направлении и степени влияния основных факторов на скорость и равномерность прогрева топлива твердым теплоносителем и о путях управления этим процессом, например, за счет изменения кратности циркуляции теплоносителя.

Применив расчетный метод к анализу других конкретных случаев, можно получить ряд новых зависимостей и практических рекомендаций.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
27/XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Ф. Чуханов, Основы теории термической переработки топлива, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1954.
2. А. П. Кашуричев, З. Ф. Чуханов, Влияние скорости нагревания топливных частиц на процесс термического разложения их. Докл. АН СССР, т. 101, № 1, 1955.
3. С. И. Шабанов, Аналитическое исследование прогрева зернистой засыпки, смешиваемой с твердым теплоносителем. Изв. СО АН СССР, № 9, 1962.
4. А. П. Баскаков, Разработка методики изучения термического разложения угля при высокоскоростном нагреве. Сб. «Вопросы энерготехнологического использования топлив Сибири». Изд-во СО АН СССР, 1960.

Н. А. ЧИНАКАЛ, А. П. КУЗНЕЦОВ

О ЯВЛЕНИЯХ ВНЕЗАПНЫХ ВЫБРОСОВ УГЛЯ И ГАЗА И НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ В МЕСТАХ ИХ ПРОЯВЛЕНИЯ

В 1960—1961 гг. Институтом горного дела СО АН СССР совместно с комбинатом Кузбассуголь проводились исследования химического состава углей опасных участков шахт «Северной» и «Центральной» треста Кемеровоуголь. В настоящей статье изложены предварительные результаты исследований и некоторые соображения о явлениях внезапных выбросов угля и газа.

Внезапные выбросы угля и газа — очень сложные и грозные явления, нарастающие в своем количестве и интенсивности с увеличением глубины разработки; при разработке нижних горизонтов мощных крутопадающих пластов Кузбасса они могут стать катастрофическими. Проблеме выбросов угля и газа посвящены многочисленные исследования [1—10 и др.], но до сих пор еще не найдено вполне надежных способов борьбы с этими явлениями. Отсутствие безопасных методов ведения горных работ на опасных по выбросам пластах вынудило даже закрыть отдельные шахты на Урале.

Внезапные выбросы угля и газа имеют место не на всем протяжении разрабатываемых пластов, а только на отдельных участках, но надежных методов прогноза участков, опасных по выбросам угля и газа, еще нет, хотя для производства очень важно своевременно выявлять и оконтуривать их.

В процессе углеобразования, охватывающем стадии оторфенения и последующей углефикации органического вещества, создаются все наблюдаемые виды и типы ископаемых углей. Превращение торфа в уголь и дальнейшее изменение угля в процессе углефикации происходит в течение геологической истории и в настоящее время не закончено. Превращения органического вещества заканчиваются графитизацией, когда уголь становится графитом, т. е. перестает быть горючим ископаемым.

Интересующие нас явления внезапных выбросов угля и газа наблюдаются в угольных пластах на той стадии углеобразования, когда в процессе углефикации органическая масса находится под влиянием сложных физико-химических процессов (окислительно-восстановительных, полимеризации и т. д.) в условиях действия давления, каталитического влияния минеральных примесей и циркулирующей воды. Процессы эти сопровождаются постоянными газообразованиями. Газообразные продукты взаимодействуют как с самим углем, так и с минералами боковых пород и приводят к изменению химического состава и физических свойств углей.

Поэтому при изучении внезапных выбросов возникает мысль о необходимости проведения комплексных исследований как физической, так и химической стороны явлений выбросов угля и газа. Поисковые

работы в этом направлении проводятся в Институте горного дела СО АН СССР.

Своеобразие газообразования в процессе развития выброса угля и газа обусловлено, видимо, особенностями химического состава углей и газа. Обращает на себя внимание тот факт, что на опасных участках пластов Владимирского и Волковского на шахте «Северной»

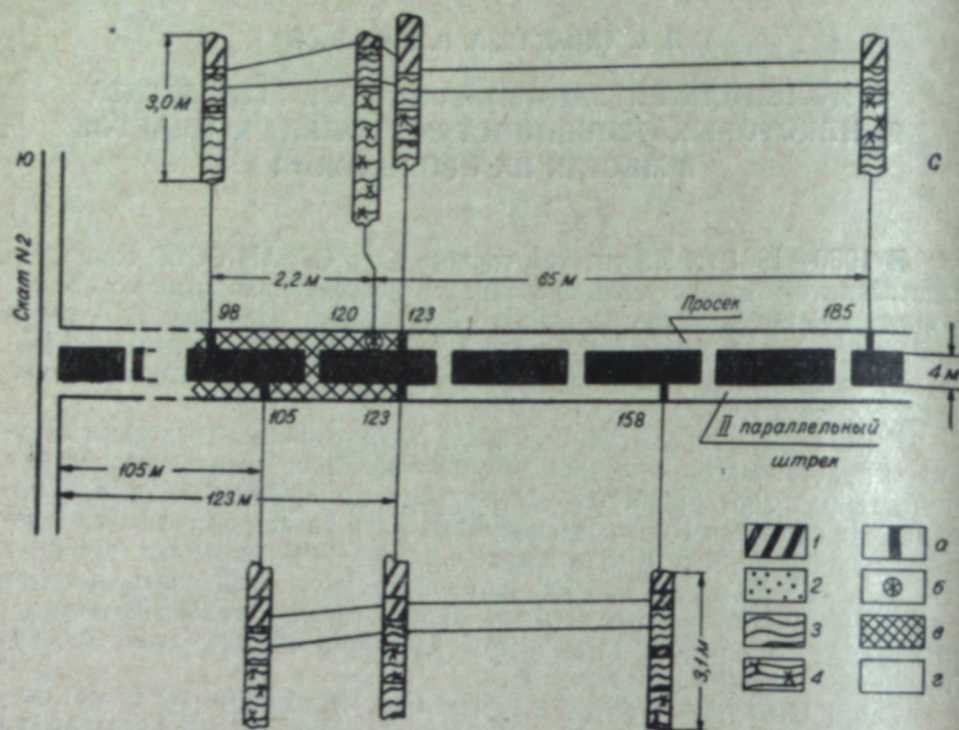


Рис. 1. Схема расположения точек (мест) отбора проб угля и разрезов пласта Владимирского:

1 — углистый аргиллит; 2 — песчаник; 3 — уголь ненарушенный; 4 — уголь нарушенный; а — точки отбора проб; б — место выброса; в — опасный участок; г — неопасный участок.

и пласта Кемеровского на шахте «Центральной» угли отличаются повышенной окисленностью.

Шахта «Северная», пласт Владимирский, горизонт 260 м. Средняя мощность пласта на участке № 4 равна 3,5 м, угол падения пласта 35—40°. Пласт представлен двумя-тремя пачками угля. Уголь марки СС. Образцы проб угля пласта Владимирского отбирались в забоях II параллельного штрека и его просека по мере продвижения их на север от ската № 2 (рис. 1). Когда выработки находились в интервале 98—120 м на север от ската № 2, из массива до забоев доносился шум и гул, а в точке 120 м произошел выброс угля и газа, в результате которого было выброшено 20 т угля и 4205 м³ метана. Участок пласта в интервале 98—120 м по выбросам угля и газа называли опасным, а далее на север неопасным.

Пробы угля отбирались в соответствии с требованиями ГОСТ 3249—46. Перед отбором пробы поверхность пласта в забое выравнивалась от впадин и выступов. Перпендикулярно к напластованию чертился, а затем выбирался вруб шириной и глубиной по 15 см. Пачки угля и породы последовательно вырубались, начиная сверху вниз, и убирались в отдельные прочные мешочки. Приготовление аналитических проб и последующее проведение химических анализов углей проводилось в

соответствии с требованиями ГОСТ 6379—52, 6383—52, 6382—52 и 8930—58. Свойства угольных и породных пачек угольных пластов Кемеровского рудника Кузбасса приведены в табл. 1.

Интересно отметить, что верхняя пачка угля пласта Владимирского (пачка № 3, считая от кровли пласта к почве, см. рис. 1) и залегающая выше угля пачка нарушенного углистого аргиллита (пачка № 2) на опасном участке характеризуются повышенной окисленностью. Это наглядно видно из табл. 2 и рис. 2, составленных по данным табл. 1.

Обращает на себя внимание наличие на опасном участке пласта Владимирского пропластка сидеризованного песчаника, залегающего линзообразно в верхней части пласта между углистым аргиллитом и углем (см. рис. 1). Как видно из табл. 1 и рис. 2, песчаник зольностью 61,7—65,1% отличается чрезвычайно большой окисленностью, достигающей в точке 105 м 298 мг-экв КОН на 100 г органической массы, имеет повышенное содержание марганца до 1,0 ÷ 10,0% и молибдена до 0,003 ÷ 0,01%, радиоактивность песчаника (до 30 имп/мин на 20 г пробы) также несколько выше, чем у угля (4—22 имп/мин).

Шахта «Северная», пласт Волковский, горизонт 260 м. Средняя мощность пласта Волковского на участке № 7 равна 5—6 м, угол падения пласта колеблется от 18—20° в нижней части этажа до 70—80° в верхней его части. Уголь марки СС. Отбор проб угля пласта Волковского проводился в забое II параллельного штрека по мере его продвижения на север от ската № 9-бис. Изучение материалов геологических наблюдений показывает, что в ненарушенной части угольный пласт представлен двумя-тремя пачками угля; этот участок является неопасным по выбросам. В точке, отстоящей от ската № 9-бис на 150 м и далее на север, расположена зона тектонически нарушенного угля, угольный пласт здесь представлен перемятым, слабо устойчивым углем; этот участок нарушенного угля является опасным по выбросам. В точке, отстоящей на 170 м на север от ската № 9-бис, произошел выброс угля и газа; было выброшено 100 т угля и около 12 000 м³ метана. Уголь из кучи выброса (точка № 175, табл. 1) был раздроблен до размеров угольной пыли и мелких кусочков диаметром 0,2—1,5 см.

Характерно, что окисленность пласта Волковского повышается от 22 единиц окисленности (мг-экв КОН на 100 г орг. массы) на неопасном участке до 40,7 единиц окисленности в месте выброса (табл. 1, 3 рис. 3). На опасном участке пласта Волковского не наблюдался пропласток песчаника, но в куче выброса были обнаружены отдельные куски песчаника весом до 1,0—1,2 кг. Окисленность пробы песчаника из кучи выброса составила 305 мг-экв КОН на 100 г органической массы (см. табл. 1, 3). Опасный участок пласта Волковского характеризуется повы-

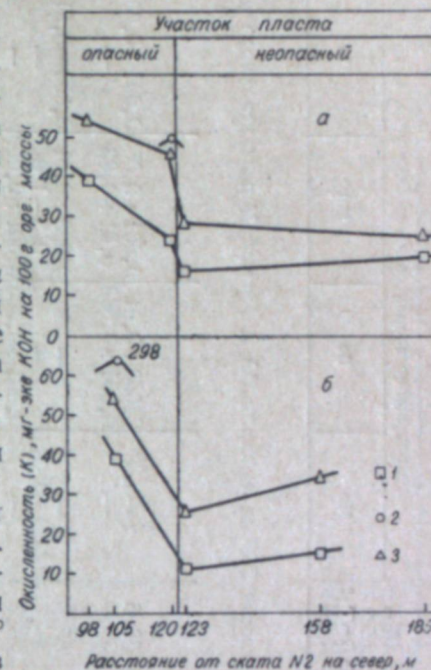


Рис. 2. Изменение окисленности угольных и породных пачек по просеку (а) и II параллельному штреку (б) пласта Владимирского:

1 — уголь; 2 — песчаник; 3 — углистый аргиллит.

Таблица 1

Характеристика участка	№ точки отбора пробы	№ пакки (связь от кровли к почве)	Характеристика пакки	Мощность пакки, м	Влага, %		Зольность, %	Автоматическая оценка качества, мг на 100 г	Содержание элементов по спектру угля, %				Радноактивность на 20 м	Примечания
					W _а	W _г			Mo	Be	Mn	Co		

Пласт Владимирской шахты "Северной", горизонт 260 м, участок № 4. Просек II параллельного штреха

Опасный	98	2	углистый аргиллит	0,10	0,95	1,88	38,1	53,6	—	0,003±0,01	0,001±0,003	0,001±0,003	31	Номера точек соответствующих уда-ленности точек в метрах от ската № 2 на север
	120	3	уголь	0,60	0,73	1,56	10,3	39,4	—	0,001±0,003	0,01±0,03	—	9	
Неопасный	123	2а	углистый аргиллит	0,20	0,59	2,20	42,1	45,8	—	—	0,003±0,01	0,003±0,01	17	Номера точек соответствующих уда-ленности точек в метрах от ската № 2 на север
		3	песчаник	0,05	0,34	1,28	61,7	45,7	0,003±0,01	—	0,3±1,0	—	30	
	185	2	уголь	0,65	0,72	2,20	6,2	23,7	—	0,001±0,003	0,001±0,003	—	5	
		3	углистый аргиллит	0,70	1,55	2,08	44,1	28,0	—	0,003±0,01	0,1±0,3	0,001±0,003	31	
	185	3	уголь	0,70	2,83	1,27	8,1	15,7	—	0,001±0,003	0,01±0,03	—	—	
		3	углистый аргиллит	0,65	1,76	не опр.	40,0	25,6	—	0,003±0,01	0,003±0,01	—	27	
			уголь	0,45	1,39	21,5		20,8	—	0,001±0,003	0,001±0,003	—	22	

II параллельный штрех

Опасный	105	2	углистый аргиллит	0,55	1,15	2,07	46,5	54,2	—	0,001±0,003	0,01±0,03	0,003±0,01	40	
		2а	песчаник	0,10	0,60	1,00	65,1	298,0	0,001±0,003	—	1,0±10,0	—	20	
Неопасный	123	3	уголь	0,60	0,67	1,67	15,1	38,4	—	—	0,1±0,3	—	12	
		2	углистый аргиллит	0,40	1,68	1,95	43,3	25,9	—	—	0,3±1,0	—	27	
158		3	уголь	0,50	2,05	1,19	8,8	11,6	—	—	0,003±0,01	—	3	
		2	углистый аргиллит	0,30	1,34	2,42	48,5	34,8	—	0,001±0,003	0,1±0,3	—	33	
		3	уголь	0,76	2,20	1,56	5,8	15,5	—	—	0,1±0,3	—	4	

Пласт Кемеровский шахты "Центральной", горизонт 360 м, участок № 5. Основной штрех

Неопасный	96	4	уголь	0,50	1,02	1,18	9,4	15,9	—	—	0,001±0,003	—	5	Номера точек соответствующих уда-ленности точек в метрах от ската № 61-бис на север
	150	4	"	0,50	0,71	1,21	7,1	12,0	—	—	0,001±0,003	—	4	
Опасный	174	3а	песчаник	0,1	0,34	1,01	70,6	418,0	0,01±0,03	—	0,3±1,0	—	23	
		4	уголь	1,17	0,60	1,48	13,0	28,8	—	0,001±0,003	0,001±0,003	—	4	
	179	2а	песчаник	0,15	0,50	1,25	64,4	205,3	—	—	1,0±10,0	—	19	
		4	уголь	1,10	0,98	1,62	17,1	18,2	—	0,001±0,003	0,01±0,03	—	4	
	192	4	"	1,10	1,23	1,57	11,5	24,9	—	0,01±0,03	—	—	7	

Пласт Волковский шахты "Северной", горизонт 260 м, участок № 7. II параллельный штрех

Неопасный	140	1	уголь	не изме-рялась	1,30	2,48	4,7	22,4	—	0,001±0,003	0,03±0,1	—	—	Номера точек соответствующих уда-ленности точек в метрах от ската № 9-бис на север
	151	1	"		0,63	2,31	6,1	34,0	—	0,001±0,003	0,03±0,1	—	5	
Опасный	170	1	"		1,97	2,20	12,9	40,6	—	0,001±0,003	0,3±1,0	0,001±0,003	7	
	175	пробы из ку-чи вы-броса	"		1,30	1,96	8,6	40,7	—	—	0,3±1,0	—	5	
			порода		0,48	0,77	43,8	305,3	0,001±0,003	—	1,0±10,0	—	5	

Примечание. Всего отобрано и подвергнуто анализам 208 проб угля, но с целью сокращения объема таблицы в ней приведены анализы только 28 проб.

шенным содержанием марганца — в угле до 0,3—1,0% и в песчанике до 1,0%.

Шахта «Центральная», пласт Кемеровский, горизонт 360 м. Средняя мощность пласта Кемеровского на участке № 5

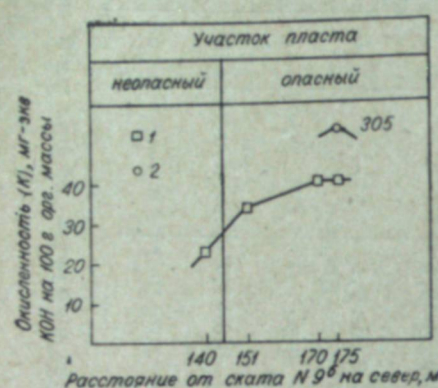


Рис. 3. Изменение окисленности угольных и породных пачек по II параллельному штреку пласта Волковского: 1 — уголь; 2 — песчаник.

равна 3,0—3,6 м, угол падения пласта 35—40°. Пласт представлен двумя-тремя пачками угля. Уголь марки СС. Пробы угля отбирались в забое основного штрека по мере продвижения его на север от ската № 61-бис (рис. 4). Участок пласта в интервале 96—170 м на север от ската № 61-бис является неопасным по выбросам, а далее на север — опасным. На опасном участке пласт раздут с 3,0 до 4,7 м, нижняя пачка угля (пачка № 4) представлена очень нарушенным перемятым углем, в забое наблюдалось усиленное газовыделение и ожидалось выбросы угля и газа, но благодаря принятым мерам выбросы удалось предотвратить.

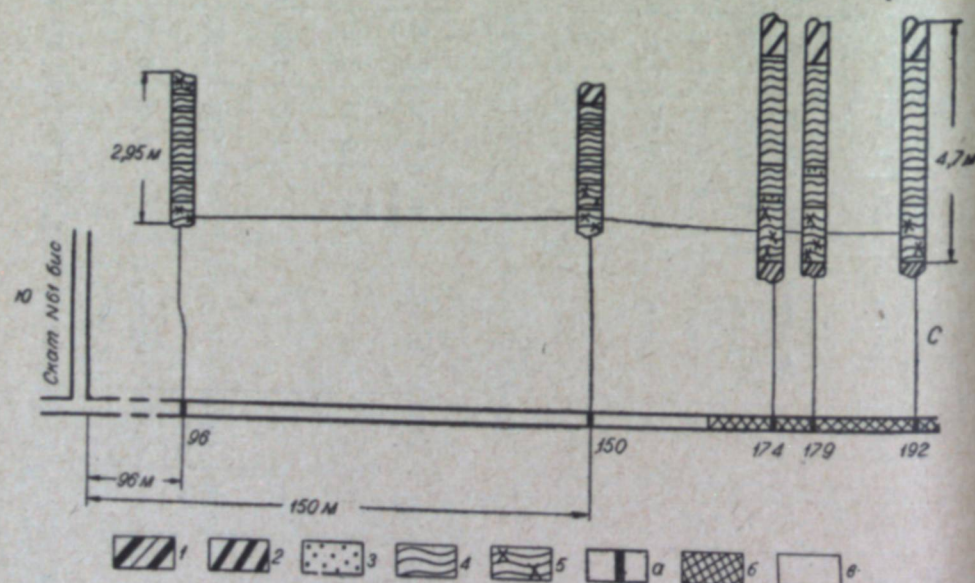


Рис. 4. Схема расположения точек (мест) отбора проб угля и разрезов пласта Кемеровского: 1 — алевролит; 2 — углистый аргиллит; 3 — песчаник; 4 — уголь ненарушенный; 5 — уголь нарушенный; 6 — опасный участок; 7 — неопасный участок.

Таблица 2

Характеристика участка пласта	Окисленность угольных и породных пачек, мг-экв КОН на 100 г орг. массы		
	углистый аргиллит	песчаник	уголь
Пласт Владимировский, просек II параллельного штрека			
Опасный	45,8—53,6	45,7	23,7—39,4
Неопасный	25,6—28,0	отсутств.	15,7—20,8

Таблица 3

Характеристика участка пласта	Окисленность угольных и породных пачек, мг-экв КОН на 100 г орг. массы		
	углистый аргиллит	песчаник	уголь
Пласт Волковский, II параллельный штрек			
Опасный	отсутствует	35,3	34,0—40,7
Неопасный	отсутствует	отсутств.	22,4

Окисленность угольных пачек пласта Кемеровского повышается с 12,0—15,9 единиц окисленности на неопасном участке до 18,2—28,8 единиц на опасном. Окисленность песчаника, линзообразно залегающего на опасном участке, достигла 206—418 единиц окисленности (табл. 1, 4, рис. 5).

Опасный участок пласта Кемеровского характеризуется (см. табл. 1) повышенным содержанием марганца — в угле до 0,01—0,03% и в песчанике до 1,0—10,0%, бериллия и молибдена — в угле до 0,01—0,03%. Ра-

Таблица 4

Характеристика участка пласта	Окисленность угольных и породных пачек, мг-экв КОН на 100 г орг. массы		
	углистый аргиллит	песчаник	уголь
Пласт Кемеровский, основной штрек			
Опасный	36—70	205,8—418,0	18,2—28,8
Неопасный	56	отсутствует	12,0—15,9

диоактивность песчаника составляет 19—23 единицы радиоактивности (имп/мин на 20 г пробы) против 4—7 единиц радиоактивности угля.

Найденная нами повышенная окисленность углей опасных участков угольных пластов Кемеровского района Кузбасса, особенно в местах непосредственного проявления выбросов, подтверждает связь внезапных выбросов с зонами повышенной окисленности углей, отмеченную Н. Г. Титовым, А. И. Хрисанфовой [8] и Г. Н. Соболевой для углей Донбасса [11]. Повышенная окисленность углей является, с нашей точки зрения, важной отличительной особенностью угольных пластов в местах проявления выбросов. За счет чего и каким путем происходит выборочный процесс повышенного окисления отдельных участков угольных пластов на глубинах 260—360 м от дневной поверхности (в Донбассе даже на глубинах 600—800 м и более), где процессы подземного выветривания уже не оказывают влияния, остается еще неизвестным, вопрос этот требует дальнейших специальных исследований.

Выводы

1. Внезапные выбросы угля и газа — более сложные явления, чем представлялось до сих пор. Исследования показывают, что, кроме физико-механических факторов, таких как горное давление, давление газа и физические свойства углей, в развязывании выбросов определенную роль играют и физико-химические факторы, в частности химический состав углей и те физико-химические процессы, которые их обусловили. Возможно, внезапный выброс угля и газа происходит как взрыв, который развивается по механизму цепных химических реакций [9].
2. Опасным по внезапным выбросам угля и газа является не весь угольный пласт в пределах шахтного поля, а только отдельные его участки.
3. Особенности химического состава и физических свойств Владимировского, Волковского и Кемеровского угольных пластов на шахтах Кемеровского района Кузбасса в местах проявления выбросов угля

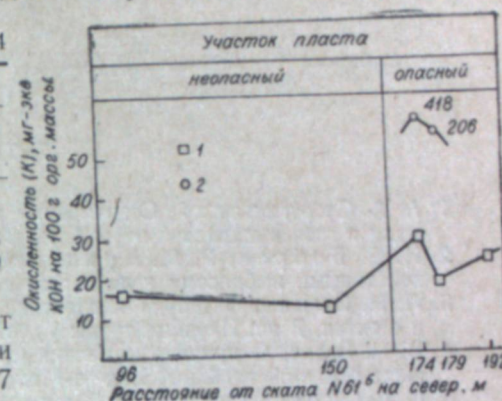


Рис. 5. Изменение окисленности угольных и породных пачек по основному штреку пласта Кемеровского: 1 — уголь; 2 — песчаник.

и газа являются повышенная окисленность угольных и породных пачек, некоторое повышение радиоактивности пропластка песчаника, повышенное содержание молибдена, марганца, нарушенность пластов в местах выбросов.

4. Если последующие исследования подтвердят установленные особенности химического состава угольных пластов на опасных участках, то производственники получат простой метод прогнозирования участков возможного проявления внезапных выбросов угля и газа.

Институт горного дела
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
2/IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Скочинский. Современные представления о природе внезапных выбросов угля и газа в шахтах и меры борьбы с ними. Уголь, № 7, 1954, стр. 4.
2. И. В. Бобров, Р. М. Кричевский. Работы МакНИИ в области борьбы с внезапными выбросами угля и газа за 1952—1955 гг. Макеевка—Донбасс, 1955.
3. Л. Н. Быков. О теории и практике борьбы с внезапными выбросами угля и газа в шахтах. В кн. Научные труды Тульского горного ин-та, сб. I, М., 1958.
4. В. И. Белов. О природе и механизме выброса угля и газа в условиях проходки шахт большой глубины. Изд-во Минуглепрома УССР, 1956.
5. А. А. Скочинский, В. В. Ходот. Метан в угольных шахтах, М., 1958.
6. «Blowers» in Anthracite Pits Puzzle Scientists. Iron and Coal Trades Review, vol. 176, № 4687, p. 711, 1958.
7. W. Gimm. Vergleichende Betrachtungen über Gasausbrüche in verschiedenen europäischen Kohlen- und Salzrevieren. Bergbautechnik, № 2, Februar, S. 96, 1961.
8. Н. Г. Титов, А. И. Хрисанфова и др. О некоторых свойствах углей опасных по внезапным выбросам. Докл. АН СССР, т. 101, № 2, 1950, стр. 327.
9. А. П. Кузнецов. О комплексном изучении проблемы внезапных выбросов угля и газа. В кн. Вопросы горного дела. Тр. Ин-та горного дела СО АН СССР, вып. 3, 1960, стр. 225.
10. Р. Л. Мюллер, В. С. Попов. О метанообразовании в углях в связи с внезапными выбросами угля и газа в шахтах. В кн. Вопросы горного дела. Тр. Ин-та горного дела СО АН СССР, вып. 3, 1960, стр. 204.
11. Г. Н. Соболева. О некоторых свойствах углей, опасных по внезапным выбросам. В кн. Химия и технология топлива. Тр. Ин-та горючих ископаемых, т. XII, 1961, стр. 60.

Н. И. ПОПОВА, Ф. А. МИЛЬМАН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ИЗОБУТИЛЕНА НАД МЕДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Реакции окисления изобутилена в метилакролеин на медных катализаторах посвящена всего одна работа [1]. Кинетика этого процесса совершенно не изучена. В последние годы довольно детально была исследована [2, 3] кинетика окисления пропилена в акролеин на медных катализаторах. Например, Исаев и Марголис [2] проточным методом изучили кинетику окисления пропилена на медных катализаторах на силите с содержанием меди на носителе 0,5, 1,0 и 1,5%. На всех трех катализаторах энергия активации образования акролеина составляла 12—14 ккал, а энергия активации образования CO_2 — 28—30 ккал. Рубаник с сотрудниками [3] при исследовании кинетики окисления пропилен в акролеин проточно-циркуляционным методом на катализаторе, содержащем 2,4 г меди на 1 л (0,17 вес. %) силита, определили энергию активации образования акролеина и CO_2 ; величины их оказались равными $E_1 = E_2 = 36 \pm 2,5$ ккал.

Таким образом, наблюдаются существенные расхождения между величинами кинетических констант, определенных разными методами на катализаторах с различным содержанием меди на носителе.

Целью данной работы было изучение кинетики окисления изобутилена на медных катализаторах, значительно отличающихся по концентрации окиси меди на носителе (0,1—1,5%, или в расчете на медь 0,08—1,2%).

Методика эксперимента

Кинетика изучалась в обычной проточной установке со стеклянным ν -образным реактором (диаметром 20 мм), снабженным змеевиком для подогрева газов. Реактор обогревался баней, наполненной расплавленной смесью селитр. Объем катализатора, загружаемого в реактор, 2,5 мл, объемная скорость 8000, линейная скорость 5,2 см/сек. Изменение линейной скорости потока газов с 5,2 до 18,9 см/сек при неизменном времени контакта и температуре 330°С не изменило выхода карбонильных соединений. Это говорит о том, что в этих условиях не наблюдалось диффузионных осложнений и процесс шел в кинетической области.

Катализатор перед каждой серией кинетических измерений тренировался в течение 10—12 ч для достижения стационарного состояния. Изобутилен готовился дегидратацией над окисью алюминия изобутилового спирта под давлением [1]. Спирт был предварительно перегнан на колонке в 60 т.т. для очистки от n -пропилового спирта, примесь которого в значительном количестве содержится в изобутиловом спирте марки «ч». Состав газа, полученного дегидратацией перегнанного спирта, по данным хроматермографического анализа, колебался в следую-

ших пределах: $i\text{-C}_4\text{H}_8$ —99—100%; $n\text{-C}_4\text{H}_8$ —0,0—1,0%; C_3H_6 —0,00—0,5%. Анализы продуктов реакции проводились по методикам, описанным ранее [1]. Поскольку была показана высокая селективность процесса окисления изобутилена [1], метилакролеин в большинстве опытов определялся через 2,4-динитрофенилгидразоны и лишь в некоторых опытах для контроля — полярографически. Катализатор готовился пропиткой силиката раствором нитрата меди с последующей прокалкой в токе воздуха при 250° в течение 2 ч, насыпной вес катализатора 1,3—1,4 г/см³.

Исследование кинетики

Для доказательства отсутствия гомогенного окисления в пустой реактор была пропущена смесь изобутилена и кислорода. При этом оказалось, что процесс окисления изобутилена в пустом реакторе протекает в ничтожной степени даже при температурах 370—400°. Исследование влияния концентрации реагирующих веществ на скорости реакций образования метилакролеина и углекислого газа (табл. 1 и 2) показало, что

Таблица 1

Изменение выходов метилакролеина и углекислого газа в зависимости от концентрации $i\text{-C}_4\text{H}_8$ и O_2 в исходной газовой смеси (температура 320°, объемная скорость 8000 ч⁻¹, катализатор 0,5% CuO на силите)

Изменение концентрации изобутилена					Изменение концентрации кислорода					константы 1-го порядка, сек ⁻¹ · 10 ⁻¹	
состав исходной газовой смеси, объем. %			содержание в газе продуктов реакции, объем. %		состав исходной газовой смеси, объем. %			содержание в газе продуктов реакции, объем. %		$K_{\text{C}_4\text{H}_8\text{O}}$	K_{CO_2}
$i\text{-C}_4\text{H}_8$	O_2	N_2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ -метилакролеин	CO_2	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	O_2	N_2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	CO_2		
20	10	70	0,49	0,57	40	5	55	0,17	0,15	0,77	1,02
30	10	60	0,49	0,50	40	7	53	0,30	0,20	0,94	0,98
40	10	50	0,45	0,55	40	10	50	0,49	0,35	1,10	1,20
50	10	40	0,54	0,55	40	15	45	0,69	0,48	1,03	1,09
60	10	30	0,52	0,60	40	20	40	0,86	0,60	0,90	1,02
70	10	20	0,55	0,50	40	25	35	1,06	0,79	0,94	1,07
80	10	10	0,50	0,55							

последние не зависят от концентрации изобутилена (в пределах содержания $i\text{-C}_4\text{H}_8$ в исходном газе от 20 до 80%) и пропорциональные концентрации кислорода в первой степени (в пределах от 7 до 25% O_2).

Таблица 2

Изменение выходов метилакролеина и углекислого газа в зависимости от концентрации изобутилена и кислорода в исходной газовой смеси (температура 320°, объемная скорость 5000 ч, катализатор 0,1% CuO на силите)

Изменение концентрации изобутилена					Изменение концентрации кислорода				
состав исходной газовой смеси, объем. %			содержание в газе продуктов реакции, объем. %		состав исходной газовой смеси, объем. %			содержание в газе продуктов реакции, объем. %	
$i\text{-C}_4\text{H}_8$	O_2	N_2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	CO_2	$i\text{-C}_4\text{H}_8$	O_2	N_2	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	CO_2
30	10	60	0,140	0,10	40	5,0	55,0	0,077	—
40	10	50	0,150	—	40	7,0	53,0	0,106	0,10
50	10	40	0,130	0,10	40	10,0	50,0	0,150	0,15
60	10	30	0,130	0,10	40	15,0	45,0	0,181	0,20
—	—	—	—	—	40	20,0	40,0	—	0,30

На основании полученных данных уравнения скоростей этих реакций для указанных концентраций исходных газов выражаются следующим образом: $W_{\text{метилакролеина}} = K_1[\text{O}_2][i\text{-C}_4\text{H}_8]^0$; $W_{\text{CO}_2} = K_2[\text{O}_2][i\text{-C}_4\text{H}_8]^0$. Вследствие этого константы скоростей рассчитывались по уравнению первого порядка с последующими преобразованиями, описанными в работе Исаева и Марголис [2],

$$K = \frac{-\ln\left(1 - \frac{C}{C_0}\right)}{\tau}$$

Для определения зависимостей $\lg K$ от $1/T$ применялась смесь исходных газов состава $i\text{-C}_4\text{H}_8$ —40%; O_2 —10%; N_2 —50%.

На рис. 1 и 2 даны зависимости $\lg K$ от $1/T$ для реакций окисления изобутилена на катализаторах, содержащих соответственно 1,5% (рис. 1) и 0,1% (рис. 2) CuO на силите. На этих же рисунках для сравнения представлены зависимости $\lg K$ от $1/T$ на тех же катализаторах для реакций окисления пропиленов в акролеин, взятые по литературным данным [4].

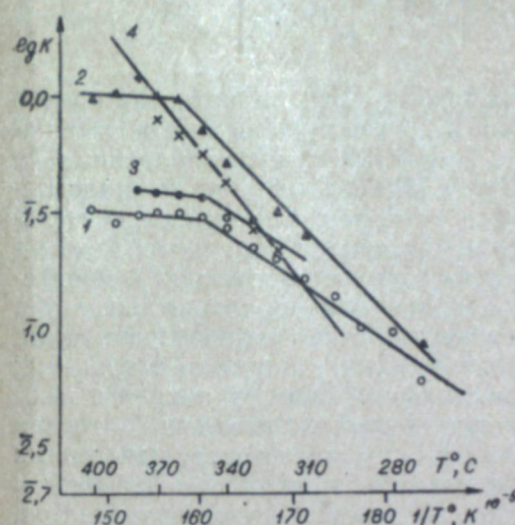


Рис. 1. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ реакций образования метилакролеина (1), акролеина (3) и углекислого газа (2, 4) при окислении изобутилена и пропиленов на катализаторе 1,5% CuO на силите.

Условия опытов: для изобутилена $V_{06} = 8000 \text{ ч}^{-1}$, Состав исходной газовой смеси: $i\text{-C}_4\text{H}_8$ —40%, O_2 —10%; N_2 —50%; для пропиленов $V_{06} = 8000 \text{ ч}^{-1}$, C_3H_6 —90%, O_2 —10%.

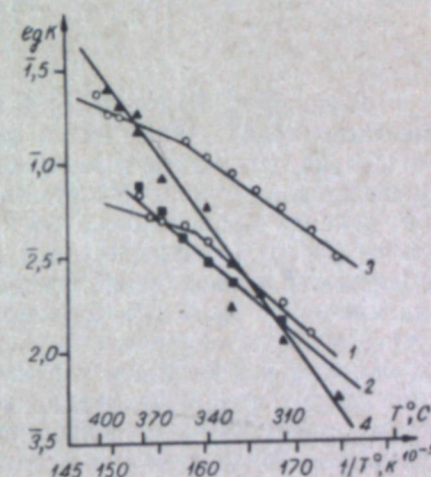


Рис. 2. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ реакций образования метилакролеина (1), акролеина (3) и углекислого газа (2, 4) при окислении изобутилена и пропиленов на катализаторе 0,1% CuO на силите.

Условия опытов: для изобутилена $V_{06} = 5000 \text{ ч}^{-1}$, состав исходной газовой смеси: $i\text{-C}_4\text{H}_8$ —40%, O_2 —15%, N_2 —45%; для пропиленов $V_{06} = 8000 \text{ ч}^{-1}$, C_3H_6 —85%, O_2 —15,0%.

Как видно из рис. 1 и 2, наблюдаются значительные различия в скоростях образования альдегидов и CO_2 при окислении пропиленов и изобутилена. На обоих катализаторах скорость образования акролеина выше, чем метилакролеина, скорость же образования углекислого газа при окислении пропиленов ниже, чем при окислении изобутилена. Данные рис. 1 и 2, а также табл. 3 показывают, что для обоих катализаторов наблюдается значительное различие в энергиях активации образования метилакролеина и акролеина. Это явление, по-видимому, объясняется

тем, что стационарный состав (соотношение окислов меди), устанавливающийся в результате восстановления катализатора, в значительной степени зависит от концентрации окиси меди на носителе.

Таблица 3

Энергии активации и логарифмы предэкспоненциальных множителей реакций образования метилакролеина и углекислого газа при окислении изобутилена на медных катализаторах

Окисляемое вещество	Катализатор	Метилакролеин или акролеин		CO ₂	
		E, ккал	lg K	E, ккал	lg K ₀
Изобутилен	1,5 % CuO силит I	13—14	4,3	17,0	5,8
"	0,1 % II	20—22	5,7—6,5	19—20	5,4
"	0,5 % III	13—14	4,0	—	—
Пропилен	1,5 % I	11—12	3,5	22,0	7,1
"	0,1 % II	17—18	4,9	30—31	9,4

Поповой и Вермель [5] было показано, что для катализаторов с меньшим содержанием окиси меди на носителе степень восстановления ее в процессе катализа меньше, чем для более концентрированных по меди катализаторов. Агрономов и Дулов [6] показали, что восстановление окислов меди, нанесенных на окись алюминия, протекает значительно труднее для катализаторов с меньшим содержанием окиси меди на носителе. Тормозящее действие носителя при восстановлении в процессе катализа было обнаружено также Страупом [7] для катализатора окись меди на окиси хрома. Аналогичное явление влияния носителя на изменение фазового состава катализатора было замечено Селвудом [8] при исследовании магнитной восприимчивости окислов никеля и марганца, нанесенных на окись алюминия и рутил. Оказалось, что для указанных выше окисно- и закисномедных катализаторов, нанесенных на различные носители, наблюдается зависимость степени окисленности меди от концентрации ее на носителе. Чем разбавленнее катализатор, тем сильнее проявляется влияние природы носителя, благодаря чему валентность ионов катализатора все более приближается к валентности катионов носителя, т. е. носитель как бы стабилизирует одну из валентных форм катализатора. Селвудом [8] это явление было названо «индукцией валентности», или «валентной индуктивностью». Возможно, это явление характерно и для окислов меди, нанесенных на носитель.

Поповой и Ждановой [9] при изучении сорбции пропилена на окисномедных катализаторах, восстановленных в различной степени до закиси меди, было показано, что величина сорбированного пропилена при содержании закиси меди на катализаторе 20—40% в 3 раза меньше, чем при концентрации Cu₂O 50—80%. По-видимому, аналогичное явление наблюдается и при сорбции изобутилена на медных катализаторах. Различия в скоростях сорбции пропилена и изобутилена на катализаторах I, II и III (см. табл. 3), вероятно, сказались на кинетических константах окисления этих углеводородов. Из табл. 3 следует, что значения энергии активации метилакролеина несколько больше, чем соответствующие константы в реакции образования акролеина при окислении пропилена на медных катализаторах [4]. Это явление было объяснено авторами настоящей работы и Вермель [10] уменьшением реакцион-

ной способности метильной группы в изобутилене по сравнению с пропиленом вследствие положительного индукционного эффекта второй метильной группы, способствующего уменьшению поляризации связей C—H в метильных группах. С другой стороны, увеличение предэкспоненциального множителя при окислении изобутилена, видимо, связано с большей вероятностью ориентации метильных групп катализаторов в изобутилене, чем в пропилене.

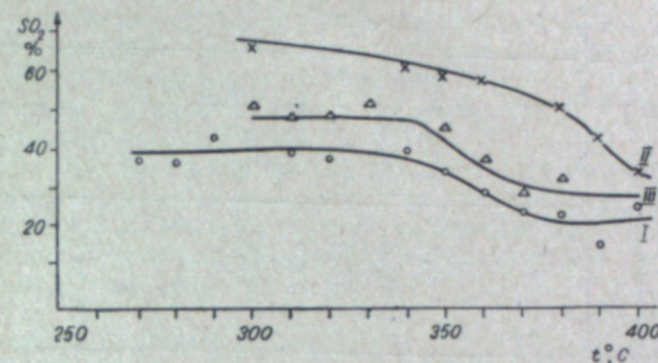
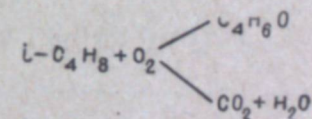


Рис. 3. Изменение селективности (по кислороду) процесса окисления изобутилена с температурой на катализаторах:

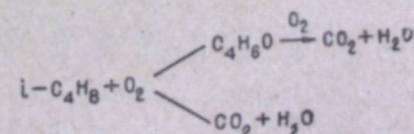
I — 1,5% CuO на силите, II — 0,10% CuO на силите, III — 0,5% CuO на силите.

Данные по изменению селективности (по кислороду) процесса окисления изобутилена от температуры (рис. 3) показывают, что для всех трех изученных катализаторов, начиная с температуры 340—350°, наблюдается падение кривой изменения селективности процесса, после чего для катализаторов I и III при температуре 370—400° величина селективности становится постоянной, а для катализатора II происходит дальнейшее падение селективности. Вероятно, в данном случае, как и при окислении пропилена [11], механизм окисления изменяется с чисто гетерогенного до гетерогенно-гомогенного при более высокой температуре.

По-видимому, при температуре 340—350° имеет место параллельная схема образования метилакролеина и CO₂:



а при более высокой температуре — параллельно-последовательная:



В табл. 4 даны некоторые технологические константы процесса окисления изобутилена на медных катализаторах. Данные таблицы показы-

Таблица 4
Изменение некоторых технологических показателей реакции окисления изобутилена над медными катализаторами с температурой (V объем = 8000 cm^3 , состав исходной смеси газов: $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ —40%, O_2 —10%, N_2 —50%)

Температура, °C	1,5 % CuO (силит)				0,5 % CuO (силит)				0,1 % CuO (силит)							
	съем в 2 л катализатора в 1 ч	% использования		съем в 2 л катализатора в 1 ч	селективность по i - C ₄ H ₁₀	% использования		съем в 2 л катализатора в 1 ч	селективность по i - C ₄ H ₁₀	% использования		съем в 2 л катализатора в 1 ч	селективность по i - C ₄ H ₁₀			
		O ₂	i - C ₄ H ₁₀			O ₂	i - C ₄ H ₁₀			O ₂	i - C ₄ H ₁₀					
400	301	—	45,7	2,1	209	64,6	28,5	1,41	—	—	—	—	—			
390	264	48,3	—	2,4	180	62,3	26,4	1,26	—	—	—	—	—			
380	287	—	—	—	188	—	23,5	1,22	116,0	74,6	12,30	1,15	—			
370	290	58,7	47,6	2,1	168	63,4	23,8	1,16	90,0	76,9	8,86	0,86	—			
360	290	65,7	38,9	1,9	150	67,7	18,6	0,97	78,0	79,0	7,20	0,73	—			
350	278	69,3	32,7	1,7	135	77,1	12,1	0,76	65,3	80,7	5,69	0,60	—			
340	250	73,5	25,8	1,5	110,5	80,0	9,5	0,61	47,1	84,0	3,65	0,41	—			
330	206	—	—	—	89,1	81,0	7,2	0,48	—	—	—	—	—			
320	192	72,0	20,8	1,2	77,5	75,4	6,6	0,43	—	—	—	—	—			
310	152	72,3	16,3	0,9	68,5	80,2	5,6	0,37	—	—	—	—	—			
300	129	—	11,0	0,7	53,0	82,9	4,0	0,28	—	—	—	—	—			
290	103	75,5	10,0	0,6	42,0	89,1	2,5	0,20	—	—	—	—	—			
280	79	70,5	9,0	0,5	28,3	89,3	1,7	0,14	—	—	—	—	—			
270	52	71,9	5,8	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—			

вают, что для всех трех катализаторов селективность процесса по изобутилену растет с уменьшением концентрации меди на носителе, а процент превращения изменяется обратно.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика окисления изобутилена на медных катализаторах.

2. Показано, что кинетические константы реакции образования метил-акролеина при окислении изобутилена зависят от концентрации меди на носителе. Для катализаторов, содержащих 0,5—1,5% CuO на силите, энергия активации оказалась равной 13—14 ккал, а для катализатора 0,1% CuO на силите — 20—22 ккал.

3. Установлено, что селективность процесса окисления изобутилена на медных катализаторах сильно снижается при температуре 340—350°.

4. Предположено, что уменьшение селективности с температурой связано с изменением механизма окисления изобутилена от параллельного к параллельно-последовательному.

Институт нефте- и углехимического синтеза
Сибирского отделения АН СССР,
Ангарск

Поступила в редакцию
12/X 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Н. И. Попова, Ф. А. Мильман, Л. Е. Латышева, Изв. СО АН СССР, № 7, 77 (1961).
- О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 1, 237 (1960).
- В. М. Белоусов, Я. Б. Гороховатский, М. Я. Рубаник, А. В. Гершингорина, Докл. АН СССР, 137, 1396 (1961).
- Л. М. Калибердо, Н. И. Попова, Р. Н. Степанова, Тез. докл. на совещ. по гетерогенному каталитич. окислению органич. соединений, Рига, 1961, стр. 8.
- Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, Изв. СО АН СССР, № 11, 89 (1960).
- А. Е. Агрономов, А. А. Дулов, Вестн. Моск. ун-та, сер. матем., № 2, 215 (1957).
- A. Stroppe, J. Am. Chem. Soc., 71, 569 (1937).
- П. Селвуд, Сб. Вопросы теории и методы исследования, М., ИЛ, 1955, стр. 391.
- Н. И. Попова, К. П. Жданова, Изв. СО АН СССР, № 12, (1961).
- Н. И. Попова, Е. Е. Вермель, Ф. А. Мильман, Тез. докл. на совещ. по гетерогенному каталитич. окислению органич. соединений, Рига, 1961, стр. 14.
- В. П. Латышев, Н. И. Попова, Тез. докл. на совещ. по гетерогенному каталитич. окислению органич. соединений, Рига, 1961, стр. 9.

Д. Б. ОРЕЧКИН,
Н. В. ПОПОВА, О. Ф. ШЕПОТЬКО

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В СПИРТАХ, ПОЛУЧАЕМЫХ ГИДРИРОВАНИЕМ КАШАЛОТОВОГО ЖИРА*

Непищевой кашалотовый жир является перспективным сырьем для получения первичных алифатических спиртов $C_{12}-C_{20}$ методом гидрирования. Путем восстановления под высоким давлением над цинк-хромовым катализатором или с применением других обладающих селективными свойствами контактов триглицериды и воска, входящие в состав этого жира, превращаются в высшие жирные спирты [1]. В полученной технической смеси спиртов присутствуют углеводороды (образующиеся за счет «перегидрирования» спиртов) и непревращенные сложные эфиры. Наличие последних создает специфические трудности при анализе суммарного гидрогенизата, поскольку воска, будучи, малополярными соединениями, ведут себя аналогично углеводородам.

Так, при использовании обычного хроматографического метода [2] в гидрогенизатах кашалотового жира, получаемых в условиях, когда исходные триглицериды и воска недостаточно полно превращаются в спирты, хроматографическое определение углеводородов дает, как правило, завышенные результаты. Причина такого завышения кроется в том, что вместе с углеводородами с адсорбента вымываются омыляемые соединения.

Нами разработан хроматографический метод анализа высших жирных спиртов, лишенный указанного выше недостатка.

Опыты по хроматографии проводились с фракцией силикагеля марки КСМ Воскресенского завода, величина частиц — 55+80 меш. Активность силикагеля [3] составляла 10—11 мл бензола на 100 г адсорбента. Благодаря значительной крупности частиц силикагеля вымывание углеводородов растворителем удавалось производить быстро и без применения повышенного давления. Использовалась адсорбционная колонка диаметром 10—12 мм, высотой 625 мм с шарообразным расширением вверху и оттянутым носиком внизу.

Метод проверялся на искусственных смесях цетана с н-вторичным октиловым спиртом. Несколько определений было проведено с цетиловым спиртом. В опытах со смесями спирт+углеводород бралось 20 г силикагеля на 3 г смеси. В качестве растворителя использовался бензол (30 мл). Вымывание углеводородов в этом случае проходило за 1,0—1,5 ч. Как показывают данные табл. 1 и 2, абсолютная ошибка при определении углеводородов в таких смесях колеблется от —1% до +0,38%.

При работе с тройными смесями: спирт+углеводород+воск, несмотря на увеличенное количество силикагеля (45 г), бензол вымывал вмес-

* В экспериментальной части работы принимали участие О. В. Мушта и Е. Т. Пашкина.

те с углеводородами и воска (табл. 3). Наблюдаемое явление можно объяснить большой адсорбционной способностью бензола и возникающими, для сравнительно крупных молекул воска, геометрическими затруднениями на мелкопористом силикагеле КСМ [4]. Применив для хро-

Таблица 1

Навеска, г		Углеводороды, вес. %		Отклонение от истинного значения, абс. %
цетан	цетиловый спирт	взято	найденно	
0,2526	2,7898	8,30	8,08	—0,22
0,4629	2,4508	15,89	15,47	—0,42
0,7419	2,2306	24,96	23,96	—1,00

Таблица 2

Навеска, г		Углеводороды, вес. %		Отклонение от истинного значения, абс. %
цетан	н-октиловый спирт вторичный	взято	найденно	
0,1445	2,8488	4,83	4,72	—0,11
0,2553	2,7119	8,60	8,69	+0,09
0,3104	2,6954	10,32	10,00	—0,32
0,4432	2,5988	14,56	14,94	+0,38
0,4556	2,5353	15,23	14,72	—0,51
0,6000	2,4214	19,86	19,50	—0,36
0,6597	2,3769	21,72	21,67	—0,05
0,7352	2,2653	24,50	23,62	—0,88
0,7378	2,3277	24,06	23,51	—0,55

матогрического разделения таких тройных смесей (или смесей спирт + углеводород + триглицерид) крупнопористый силикагель

марки АСК той же крупности, получили достаточно четкое отделение углеводородов от кислородсодержащих соединений (табл. 3, 4).

Однако при переходе к анализу проб гидрогенизатов кашалотового жира было обнаружено, что и силикагель марки АСК не дает четкого разделения компонентов, если в качестве растворителя используется бензол.

Таблица 3

Состав смеси, вес. %			Найдено углеводородов, вес. %	Отклонение от истинного значения, абс. %
цетан	воска*	н-октиловый спирт вторичный		

Силикагель марки КСМ

2,94	3,33	93,73	4,77	+1,83
4,63	5,36	90,01	7,32	+2,69
6,62	7,21	86,17	10,19	+3,47
7,52	9,64	82,84	12,33	+4,81
9,54	10,11	80,35	14,33	+4,79

Силикагель марки АСК

2,20	2,12	95,68	2,31	+0,11
3,28	3,52	93,20	3,49	+0,21
5,58	4,77	89,65	5,25	—0,33
7,47	7,33	85,20	7,01	—0,46
7,59	13,45	78,96	7,77	+0,18

* Воска с числом омыления — 113,1 были синтезированы из олеиновой кислоты и высших жирных спиртов, выделенных из гидрогенизата кашалотового жира.

Поэтому дальнейшие опыты были проведены с использованием в качестве растворителя петролейного эфира (50—80°) и в качестве адсорбента силикагеля марки КСМ. В этом случае получились цифры, соответствующие истинному содержанию углеводородов в гидрогенизатах кашалотового жира. Это подтверждено специальными анализами неомыляемых, выделенных из гидрогенизатов кашалотового жира по ГОСТ 8285—57 (табл. 5). В этих неомыляемых, состоящих из спиртов и углеводородов, хроматографически определялось содержание углеводородов, которое затем пересчитывалось на исходный продукт.

Что касается фракции спиртов $C_{14}-C_{20}$ из гидрогенизатов, то хроматографическое определение углеводов в ней может проводиться на силикагелях АСК и КСМ. В качестве растворителя могут быть использованы как петролейный эфир, так и бензол (табл. 6). Это объясня-

Таблица 4

№ п.п.	Состав смеси, вес. %			Найде- но угле- водоро- дов, вес. %	Отклоне- ние от истинного значения, абс. %
	триглице- риды*	и-окти- ловый спирт вторич- ный			
2,42	1,95	95,63	2,69	+0,27	
4,32	4,23	91,45	4,33	+0,01	
5,63	8,08	86,29	5,24	-0,39	
7,43	7,71	84,86	7,05	-0,38	
7,39	13,16	79,45	6,77	-0,62	

* Хлопковое масло.

ется тем, что основной примесью в этой фракции высших жирных спиртов являются только углеводороды (воска и триглицериды отсутствуют).

Таким образом, рекомендуемый метод хроматографического определения углеводов в гидрогенизатах кашалотового жира сводится к следующему. В нижнюю часть колонки закладывают кусочек ваты, после чего в колонку понемногу засыпают и плотно утрамбовывают 30 г си-

Таблица 6

№ п.п.	Марка силикагеля, растворитель			Характеристика основной фракции гидрогенизата		
	АСК, бензол	КСМ, бензол	КСМ, петролей- ный эфир	число омыления	гидроксил- ное число	йодное число
1*	2,6	2,4	2,5	2,3	208,3	86,4
2	4,1	4,4	3,7	1,3	212,2	57,4
3	4,0	4,0	4,1	2,4	217,5	56,1
4	5,6	5,3	5,1	0,7	222,0	57,0
5*	7,5	7,4	7,0	1,6	195,8	72,0
6	8,2	7,9	7,8	5,4	220,0	60,1
7	13,6	13,5	12,9	1,7	185,8	63,4
8	16,4	17,3	17,1	1,5	186,5	66,9

* Фракции гидрогенизата хлопкового масла.

ликагеля марки КСМ — 55+80 меш. Уплотнения слоя адсорбента достигают легким постукиванием по колонке до прекращения изменения уровня силикагеля. Навеску продукта (около 3 г), взятую на аналитических весах, растворяют в 30 мл петролейного эфира (50—80°), подкрашенного крупинкой жирорастворимого красителя Судан-IV. Полученный раствор заливают по стенкам в адсорбционную колонку. Споласкивают колбочку из-под навески 15—20 мл петролейного эфира и сливают его в ту же колонку. Фильтрующийся из колонки неокрашенный раствор углеводов в растворителе собирают в тарированную колбу Вюрца вместимостью 100 мл. После того, как почти весь петролейный эфир

войдет в адсорбент, в колонку таким же образом вливают 30 мл абсолютного метанола. Когда граница окрашенного слоя подойдет к концу колонки и на конце ее появится первая окрашенная капля, приемник с фракцией убирают.

Из приемника с раствором углеводов в петролейном эфире отгоняют растворитель на кипящей водяной бане. Оставшиеся следы петролейного эфира удаляют отдувкой воздухом (при комнатной температуре), подаваемым со скоростью 8 л/мин через стеклянную трубочку диаметром 5 мм, укрепленную в центре колбочки, на расстоянии 10 мм от уровня жидкости. Обычно постоянный вес колбы с углеводородами (разница менее 0,005 г) устанавливается после двух продувок: первый раз в течение 20 мин, второй раз — 5 мин. Расчет содержания углеводов в пробе производят как обычно.

Силикагель регенерируют многократной промывкой чистым метанолом, водой и высушиванием сначала при комнатной температуре, а затем в течение 3—4 ч при 150—155°С. Пригодность регенерированного силикагеля проверяют каждый раз по основной фракции гидрогенизата, выбранной в качестве эталона.

В течение рабочего дня один работник может выполнить 6—7 определений. О расхождении между параллельными определениями можно судить по следующим цифрам, полученным для ряда образцов: 1) 2,1—2,2—2,3—2,3—2,4—2,6—2,6; 2) 4,3—4,5—4,5—4,5—4,5; 3) 5,1—5,3—5,5; 4) 7,4—7,4; 5) 7,7—7,8; 6) 9,4—9,6—9,7—9,8—9,8—9,9; 7) 12,8—12,9.

ВЫВОДЫ

Разработан метод хроматографического определения содержания углеводов в гидрогенизатах кашалотового жира, состоящих из высших жирных спиртов, непревращенных восков и триглицеридов.

Ангарск

Поступила в редакцию
12/X 1961

ЛИТЕРАТУРА

- Д. М. Майоров, Б. Я. Стерлин, Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та жиров, вып. 20, 1960, стр. 216.
- В. К. Цысковский, Синтез жирных кислот и спиртов окислением жидких парафинов. Госхимиздат, 1960, стр. 43.
- Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский, Сб. Исследования в области хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1952.
- А. В. Киселев, Сб. Исследования в области хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 71.

Н. Н. СЕМЕНОВ, Т. В. ЗАБОЛОЦКИЙ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ АЛЮМИНАТА ЛИТИЯ В СМЕСИ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ПРИ НАГРЕВАНИИ

В последнее время значительно расширилось использование различных соединений лития. Несомненно, в дальнейшем с удешевлением стоимости они будут применяться еще более широко. Одним из таких соединений является алюминат лития $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, который уже выпускается за рубежом в качестве товарного продукта для нужд керамической промышленности [1, 2]. В перспективе алюминат лития может представлять интерес и для получения металлического лития высокой чистоты вакуум-термическим методом [2, 3].

В известной нам литературе отсутствуют какие-либо сведения о технологии промышленного производства этого соединения, в лабораторных же условиях алюминат лития неоднократно синтезировался различными исследователями [4—14]. Большинство авторов в качестве исходных материалов пользовалось углекислым литием и окисью алюминия, которые спекались ими при самых различных температурах — от 900 до 1500°C. Отмечается трудоемкость осуществления этого процесса — значительная продолжительность спекания и необходимость тщательных и многократных промежуточных перетираний. Вследствие летучести углекислого лития, заметной при температурах около 1000°, в исходную смесь приходится вводить некоторый его избыток; при этом трудно получить продукт точного стехиометрического состава. Отрицательным моментом является разрушение футеровки печей, нагревательных элементов и т. п., происходящее при неизбежном частичном улетучивании литиевого компонента.

Единственное детальное исследование процесса взаимодействия в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ и образования алюмината лития было предпринято Е. И. Масловой и И. С. Лилеевым [12]. С помощью химического анализа ими установлено, что взаимодействие в указанной смеси с заметной скоростью протекает уже в температурном интервале 450—500°C. Доказано, что до 700° реакция имеет твердофазовый характер, основанный на диффузионном взаимодействии. На термограмме смеси получены два эндотермических эффекта: первый (при 725°), отнесен авторами за счет плавления и частичной диссоциации углекислого лития, а второй (при 995°) — за счет интенсификации взаимодействия реагентов.

Рассмотрение данных Е. И. Масловой и И. С. Лилеева дополнительно позволяет сделать еще ряд заключений, касающихся особенностей взаимодействия между $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, нигде специально авторами не отмечаемых. Во-первых, выделение CO_2 в процессе реакции происходит неэквивалентным образом по сравнению с количеством прореагировавшего Al_2O_3 и опережает последнее. Во-вторых, помимо подробно ис-

следованной и выделяемой авторами низкотемпературной диффузионной области взаимодействия, можно выделить еще две: одну при 710—850° и другую при более высоких температурах. Эти три температурных интервала довольно четко различаются между собой в отношении кинетики выделения CO_2 и связывания Al_2O_3 .

Интересно отметить также, что резкое замедление реакции при различных температурах совпадает с неодинаковой степенью образования продукта, причем этот момент характеризуется полным или почти полным выделением CO_2 . Все это заставляет предполагать сложный и изменяющийся со временем и температурой характер взаимодействия между Li_2CO_3 и Al_2O_3 и говорит о необходимости дальнейшего его изучения.

Выполнение этой задачи могло бы быть полезным в качестве аналогии при получении силиката, титаната, цирконата и других соединений лития, применяемых в керамике [1, 2].

Экспериментальная часть

Исходными материалами служили химически чистый углекислый литий, просушенный при 300° в течение 2 ч, и прокаленная при 1000° окись алюминия квалификации ч.д.а., которая была просеяна через сито 6400 *отв/см*². Согласно данным рентгенографического анализа, она представляла собой γ -модификацию Al_2O_3 .

С целью всестороннего изучения процессов, происходящих в исследуемой смеси при нагревании, нами использовался метод комплексного термического анализа [15], который производился на установке, совершенствованной Л. К. Яковлевым [16]. Давление при брикетировании образцов составляло 50 *кг/см*²; длина образцов была 15—20 мм. Применялся также метод измерения электропроводности, описанный нами ранее [17], и ионизационный рентгенографический анализ*.

Корундизовый тигель с навеской смеси исходных веществ нагревался до определенной температуры в вертикальной печи. Тигель с навеской размещался в печи в пустотелом керамическом блоке рядом с другим тиглем, содержащим эталонное вещество с введенным в него спаем платино-платинородиевой термопары. Скорость подъема температуры эталона при этом, как и при комплексном термическом анализе и измерении электропроводности, составляла 13 *град/мин*.

Количество выделившегося CO_2 определялось по потере веса, а остаточное содержание его в продукте — путем разложения пробы соляной кислотой и измерения объема выделившегося газа на кальциметре.

Химический анализ продуктов взаимодействия в смеси заключался в обработке спеков децинормальной соляной кислотой при температуре 90° в течение 50 *мин* с последующей быстрой фильтрацией и промывкой 2%-ным раствором NH_4NO_3 . При этом углекислый литий и продукты спекания оказывались в растворе, а непрореагировавшая окись алюминия количественно определялась прокаливанием и взвешиванием отфильтрованного остатка.

Пламенно-фотометрическим методом [18] контролировалось содержание окиси лития в продуктах реакции и отсутствие ее в непрореагировавшем Al_2O_3 . До начала опытов было установлено, что в принятых условиях гидрохимической обработки спека растворимость используемой нами окиси алюминия была невысокой и не влияла существенно на точность полученных результатов.

* Съемка производилась на установке УРС-50И. Излучение Cu_α , β . Дифракционные максимумы, отвечающие β -излучению, определялись расчетным путем.

Результаты исследования и их обсуждение

Данные относительно степени выделения CO_2 и количеств прореагировавшего Al_2O_3 представлены в таблице и на рис. 1.

На рис. 2 приведена комплексная термограмма смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ совместно с результатами измерения электропроводности. Рассмотрение рисунков и таблицы позволяет представить процессы, происходящие в отдельных температурных областях, следующим образом.

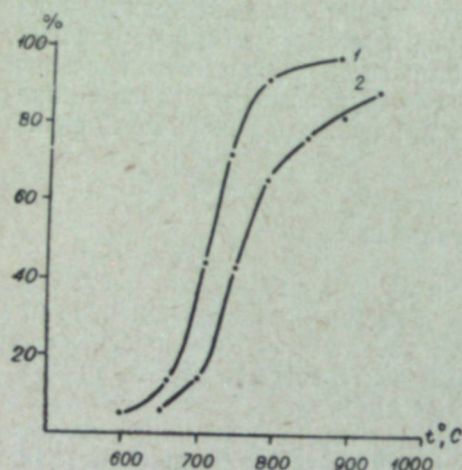


Рис. 1. Степень выделения CO_2 (1) и количества прореагировавшего окиси алюминия (2) в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при нагревании.

Степень выделения CO_2 и количества прореагировавшего окиси алюминия в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при нагревании (навеска смеси 2 г).

Температурный интервал нагревания, $^{\circ}\text{C}$	Потери веса при нагревании, г	Степень выделения CO_2 , %	Количество прореагировавшего Al_2O_3	
			г	%
20—600	0,0245	4,9	не опр.	—
20—650	0,051	10,2	0,073	6,3
20—700	0,185	37	0,162	14,0
20—750	0,355	71	0,475	41,0
20—800	0,451	90,2	0,765	66,0
20—850	—	—	0,869	74,9
20—900	0,479	95,8	0,934	80,5
0—950	—	—	1,013	87,3

Область температур 20—470°. Здесь не происходит какого-либо химического взаимодействия между веществами. Удаляется лишь вода, связанная окисью алюминия во время пребывания на воздухе (эндотермические эффекты при 122 и 254°). Увеличение линейных размеров образца, происходящее при температуре 165°, может быть вызвано полиморфным превращением углекислого лития [17].

При температурах 470—710° начинается и осуществляется первый этап химической реакции, преимущественно твердофазовый диффузионный характер которого доказан Е. И. Масловой и И. С. Лилеевым [12]. Начало заметного химического взаимодействия на нашей термограмме выражается уменьшением линейных размеров образца, говорящем о спекательных процессах. Ранее было показано, что при температуре около 470° за счет примесей карбонатов других металлов в углекислом литии могут появляться микроколичества жидкой фазы [17]. Как видно, в данном случае все эти явления взаимосвязаны. С повышением температуры происходит интенсификация взаимодействия, которое вплоть до 710° выражается в виде постепенно увеличивающихся отклонений в ходе дифференциальной термической кривой, а также кривых потерь веса изменения линейных размеров образца и количеств прореагировавшего Al_2O_3 .

Поскольку выделение CO_2 несколько опережает количества связанного Al_2O_3 , следует считать, что уже при этих температурах взаимодействие не может быть сведено к простому замещению кислотного окисла, выражаемому уравнением $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$. Это явление нельзя объяснить и собственной диссоциацией углекислого лития, поскольку последняя при данных температурах, согласно литературным

данным, осуществляется в гораздо меньших размерах. При 625° становится заметной электропроводность, которая до 710—714° медленно возрастает за счет температурного увеличения проводимости системы.

От 710° приблизительно до 850° — жидкофазовая область взаимодействия. Появление больших количеств жидкой фазы обусловлено плавлением в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{O}$ [17]. Этот процесс начинается при 710°, когда происходит резкое и одновременное изменение угла наклона кривых электропроводности, линейных размеров образца и дифференциальной термической кривой.

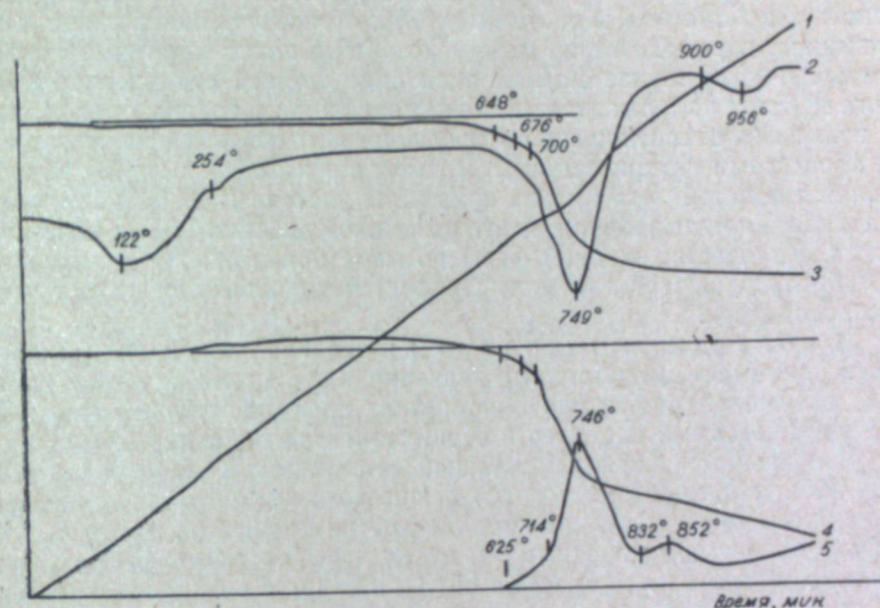


Рис. 2. Комплексная термограмма и электропроводность смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$.

1 — простая термическая кривая; 2 — дифференциальная термическая кривая; 3 — потери веса; 4 — изменение линейных размеров брикетированного образца; 5 — электропроводность.

Происходящая благодаря плавлению интенсификация взаимодействия выражается быстрым увеличением количеств прореагировавшего Al_2O_3 и выделившегося CO_2 , а также дальнейшим развитием эндотермического эффекта. Этот эффект состоит из трех стадий, каждая из которых четко отражена на дифференциальной термической кривой. Термодинамические расчеты показали, что при 727°, как и при комнатной температуре, реакция $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2$ должна сопровождаться поглощением, а реакция $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — выделением тепла.

Этим расчетам предшествовал вывод уравнений теплоемкости для углекислого лития и алюмината лития по энтропийному методу Н. А. Ландия [19]. Получены следующие зависимости:

$$\text{для } \text{Li}_2\text{CO}_3 \quad C_p = 24,92 + 10,90 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2},$$

$$\text{для } \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad C_p = 41,59 + 6,99 \cdot 10^{-3} \cdot T - 10,01 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}.$$

При расчетах исходными служили следующие величины:

для Li_2CO_3 $S_{298} = 21,6$ кал/град · моль и $C_{p298} = 23,28$ кал/град · моль [20]; для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\Delta H_{298} = -391,29$ ккал/моль и $C_p = 17,64 + 12,10 \cdot 10^{-3} \cdot T$ [21]; для $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta H_{298} = -568,66$ ккал/моль [22], $S_{298}^0 = 16,2$ кал/град · моль [10] и $t_{пл} = 1615^{\circ}\text{C}$ [11]. Все остальные необходимые данные были заимствованы из [23]. Таким образом, первая стадия

эндотермического эффекта до 710° обусловлена твердофазовым взаимодействием между углекислым литием и окисью алюминия. Вторая стадия при $710\text{--}725^\circ$ отражает плавление в системе $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{—Li}_2\text{O}$, причем этот эндотермический процесс дополняется интенсификацией реакции, сопровождающейся выделением CO_2 . Наконец, на третьей стадии в интервале $725\text{--}749^\circ$ в присутствии жидкой фазы реакция получает дальнейшее развитие, в результате чего в системе остается менее 30% первоначально содержащегося углекислого газа при наличии около 60% непрореагировавшего Al_2O_3 . Можно допустить, что основными реагирующими веществами в области выше 750° становятся окись лития и окись алюминия, взаимодействие между которыми носит экзотермический характер. В этом случае момент окончания третьей стадии эндотермического эффекта на термограмме должен зависеть не только от притока тепла извне, но и от соотношения между эндотермическими и экзотермическими процессами внутри системы. В связи с этим общий ход дифференциальной и простой термических кривых на участке $750\text{--}900^\circ$ следует рассматривать как выражение экзотермической реакции Li_2O с окисью алюминия. Количество жидкой фазы по мере приближения к температуре 850° быстро убывает, что иллюстрируется уменьшением значения электропроводности.

В области температур выше 850° , когда электропроводность принимает минимальные значения и в системе почти не остается CO_2 , взаимодействие снова приобретает преимущественно твердофазовый диффузионный характер и осуществляется медленно.

Что касается дифференциальной термической кривой на участке $900\text{--}950^\circ$, то наличие здесь эндотермического эффекта не подтверждается какими-либо изменениями в ходе других кривых на рис. 1 и 2. Этот эффект является необратимым и отсутствует на термограммах чистого алюмината лития и его смесей с Li_2CO_3 и Al_2O_3 , а также на термограмме смеси $2\text{LiOH} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, в свете наших данных происхождение этого эффекта неясно и можно только предполагать, что его существование является кажущимся, а S-образный ход дифференциальной кривой на участке $870\text{--}1000^\circ$ обусловлен почти полным прекращением основных экзотермических реакционных процессов и существенным изменением теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности системы по сравнению с более низкими температурами.

Относительно образования низкотемпературной модификации алюмината лития

В последнее время в литературе появились сообщения о существовании низкотемпературной модификации алюмината лития [24, 25]. Во второй из указанных работ она была получена спеканием углекислого лития и окиси алюминия при 600° . При нагревании до более высоких температур происходил медленный и необратимый переход в хорошо известную высокотемпературную модификацию $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, причем какой-либо эффект на термограмме не обнаруживался. Из данных работы можно судить о числе и интенсивности линий на рентгенограмме и об очень приблизительных значениях соответствующих им межплоскостных расстояний.

Спеканием смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при 600° мы также синтезировали продукт, содержащий более 70% связанной окиси алюминия, что позволило при рентгенографическом анализе определить принадлежность к

низкотемпературной форме алюмината лития дифракционных максимумов, отвечающих следующим значениям межплоскостных расстояний

$d(\text{Å})$	I/I_0
4,73	67
2,38	23
1,99	100
1,83	15
1,60	18
1,424	16
1,395	32

В дальнейшем рассматривались результаты рентгенографического анализа продуктов, полученных нагреванием исходной смеси до $700\text{--}1000^\circ$.

При определении фаз мы использовали как наши приведенные выше данные, относящиеся к низкотемпературной модификации алюмината лития, так и совпадающие с нашими литературные рентгенографические данные для его высокотемпературной формы [9, 11, 14]. В процессе этой работы было установлено, что в смесях, нагретых до температуры приблизительно 750° , рентгенографически обнаруживается только низкотемпературная форма $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (помимо исходных веществ). А рентгенограммы продуктов, образованных в процессе нагревания до температуры выше примерно 850° , показывают присутствие одной высокотемпературной модификации алюмината лития. Соответственно в промежуточной температурной области обнаруживаются обе формы.

Далее был проделан рентгенографический анализ двух продуктов, один из которых был получен пятиминутным нагреванием смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при 850° и содержал 62% связанного Al_2O_3 , а второй, имевший около 90% прореагировавшей окиси алюминия, был образован при 950° в течение того же времени. В первом случае в спеке преобладала низкотемпературная, а во втором случае высокотемпературная модификация алюмината лития. Это позволяет утверждать, что при любых температурах алюминат лития первоначально образуется в виде своей неустойчивой в данных условиях низкотемпературной формы, которая затем переходит в высокотемпературную, причем скорость этого перехода увеличивается с температурой и при высоких значениях последней становится, видимо, мгновенной.

В заключение нельзя не отметить того интереса, который может представлять собой это явление для изучения кинетики полиморфных превращений. Важное значение имеет также и то, что возникновение метастабильного состояния на первичной стадии взаимодействия, отвечающего меньшим энергетическим затратам, в данном случае может легко фиксироваться и изучаться.

ВЫВОДЫ

1. С помощью химического, комплексного термического и рентгенографического анализов, а также методом измерения электропроводности изучен процесс образования алюмината лития в смеси $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ при нагревании. На основе полученного и литературного материала дано описание взаимодействия между углекислым литием и окисью алюминия.

2. Выявлена жидкофазовая область взаимодействия между Li_2CO_3 и Al_2O_3 , которая в процессе нагревания имеет место при температуре $710\text{--}850^\circ$.

3. Подтверждено существование низкотемпературной модификации алюмината лития. Установлено, что первоначальное образование алюмината лития происходит в виде неустойчивой низкотемпературной модификации, которая затем переходит в устойчивую высокотемпературную, причем скорость этого перехода возрастает с температурой.

4. Выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости углекислого лития и алюмината лития.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
8/XII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Коган. Литий, области освоенного и возможного применения. М., 1960.
2. Литий, его химия и технология. Атомиздат, М., 1960.
3. В. П. Киселев. Матер. конф. по химии и технологии редких металлов. Новосибирск, 1958.
4. F. M. Jaeger, A. Simik. Kon. acad. Wetensch. Anst. Proc. Sec. Sci., XVII, 251 (1914).
5. R. Ballo, E. Dittler. Z. anorg. Chem., 76, 39 (1912).
6. E. Kordes. Z. Kristallog., 91, 2 (1935).
7. C. Kroger, E. Fingas. Z. anorg. al. Chem., 3, 289 (1935).
8. R. A. Hatch. Amer. Mineralogist, 28, 9 and 10 (1943).
9. F. A. Hummel. J. amer. Cer. Soc., 34, 8, 235 (1951);
10. E. G. King. J. amer. Chem. Soc., 77, 12, 3189 (1955).
11. F. A. Hummel, B. S. R. Sastry, D. Wotring. J. amer. Cer. Soc., 41, 3, 88 (1958). (пер. в «Химии и технологии силикатов», № 1, 28 (1959)).
12. Е. И. Маслова, И. С. Лилеев. Изв. СО АН СССР, 1, 63 (1958).
13. Ф. Я. Галахов. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 4 (1959).
14. L. Debray, A. Hardy. Compt. rend., 251, 725 (1960).
15. Э. К. Келер, А. К. Кузнецов. Докл. АН СССР, 88, 6, 1031 (1948).
16. Л. К. Яковлев. Бюлл. Новосиб. совнархоза «За технический прогресс», 4—5, 1957.
17. Н. Н. Семенов, Т. В. Заболоцкий. Изв. СО АН СССР, № 2, 58 (1962).
18. Н. С. Полуэктов. Методы анализа по фотометрии пламени. Госхимиздат, М., 1959.
19. Н. А. Ландия. Груз. политехн. ин-т. Тр., № 6 (54), 24 (1957).
20. F. D. Rossania oth., Selected values of chemical thermodynamic properties. Nat. Bur. Stand., Circ., Washington, 1953.
21. А. И. Августинник, О. П. Мчедлов-Петросян. ЖПХ, 25, 2, 216 (1952).
22. J. P. Coughlin. J. Amer. Chem. Soc., 79, 10, 2397 (1957).
23. O. Kubaschewski, E. L. L. Evans. Metallurgisch. Thermochemie. Berlin, 1959.
24. J. Théry, A.-M. Lejus, D. Briançon, R. Collongues. Bull. Soc. Chim. France, 973 (1961).
25. H.-A. Lehmann, H. Hesselbarth. Z. anorg. allg. Chemie, 313, 1—2, 117 (1961).

А. Т. ЛОГВИНЕНКО,
М. А. САВИНКИНА, А. А. ГОЛОВИН

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВАНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ГИПСА

В процессе нагревания двуводный сернокислый кальций, теряя кристаллизационную воду и перекристаллизовываясь, дает несколько кристаллогидратов, безводных сульфатов кальция и их модификаций. Вопрос о составе продуктов обезвоживания гипса, мнение по которому у различных исследователей было разноречивым, советскими учеными [1—3] в основном решен. Д. С. Белянкиным и Л. Г. Бергом установлено существование следующих сульфатов кальция: гипс — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, α -полугидрат — $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, β -полугидрат — $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, α - и β -обезвоженные полугидраты, α - и β -растворимые ангидриты, нерастворимый ангидрит. Следует отметить, что данные многих исследователей [1—5] относительно температуры и скорости процесса обезвоживания гипса противоречивы. Будников [1] объясняет это неоднородностью исходных материалов и различными условиями опыта. Он считает, что нет областей устойчивого существования только одного минерала, т. е. нет резких температурных границ перехода одного минерала сульфата кальция в другой.

В данном случае представляло интерес изучить влияние присутствующих в исследуемом гипсе примесей, в особенности растворимых солей, на минералогический состав и свойства продукта термической обработки. В литературе сведения по этим вопросам крайне ограничены. Растворимые соли интересовали исследователей ([1] и др.), как правило, в качестве ускорителей или замедлителей сроков схватывания гипса. Имеются упоминания [6—8] о влиянии растворимых солей на прочность строительного гипса или строительной гашки.

Методика исследования

В качестве исходного материала использованы гипс Барганского месторождения Кулундинской степи в природном состоянии и промытый дистиллированной водой для удаления растворимых солей (табл. 1 и 2), двуводный сернокислый кальций, синтезированный методом осаждения из 20%-ного раствора CaCl_2 20%-ной H_2SO_4 [9].

Все три пробы нагревались в силитовой печи в течение 2 ч при температурах 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100°C.

В продуктах, обожженных до 700°, определены потери при прокаливании и рассчитана остаточная гидратная вода. Минералогический состав продуктов обжига установлен кристаллооптическим анализом в поляризационном микроскопе (в иммерсии). Определены показатели преломления по осям эллипсоида оптической индикатрисы (ЭОИ). Угасание относилось к удлинению или наиболее развитой спайности. $C : N_g$ по мере дегидратации гипса уменьшался от 30 до 0°.

Способность продуктов термической обработки к взаимодействию с водой изучалась путем определения связанной воды и методом термического анализа образцов, твердевших в течение 28 суток.

Таблица 1

Проба	Химический состав							Сумма
	п. п. п. +H ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	SO ₃	
Гипс барганский природный*	23,52	1,56	0,35	32,10	1,48	0,89	40,29	100,19
Гипс барганский промытый	23,41	2,03	0,46	32,88	1,18	0,39	40,23	100,58

* В водной вытяжке определены NaCl в количестве 1,0% и MgCl₂ в количестве 0,1%.

Связанная вода определена по следующей методике: в продуктах термической обработки гипса до и после гидратации в течение 28 суток установлены потери при прокаливании (600°). Вычитая из величин потерь при прокаливании гидратированного материала величину потерь соответствующего продукта термической обработки гипса, получали величину связанной воды.

Таблица 2

Расчетный минералогический состав исходных материалов, %					
Проба	CaSO ₄ ·2H ₂ O	CaCO ₃	MgCO ₃	Глинистые + SiO ₂	Прочие
Гипс барганский природный	86,60	7,00	3,10	2,01	1,29
Гипс барганский промытый	86,51	8,35	2,10	2,49	0,55

Термический анализ проведен на фоторегистрирующем пирометре ФПК-54. Чувствительность зеркального гальванометра дифференциальной термопары $6,82 \cdot 10^{-10}$ а/мм, простой термопары $1,15 \cdot 10^{-9}$ а/мм. Сопротивление в цепи дифференциальной термопары 8000 Ω. Постоянное сопротивление в цепи простой термопары 30 000 Ω. Скорость нагрева 8—10° в минуту.

Физико-механические испытания проведены по обычной методике испытания вяжущих материалов в малых образцах [10]. В качестве затворителя использована дистиллированная вода.

Исследование синтетического гипса

При температуре 150° наблюдается процесс распада кристаллов двухводного гипса. Продукт, обработанный при 200°, не содержит табличек исходного двухводного гипса, а содержание гидратной воды и наличие вяжущих свойств говорят о нормальной дегидратации гипса.

Обезвоженный полугидрат отчетливо отмечается при 300—400°. Растворимый ангидрит при 500—600° составляет основную массу продукта обжига, затем начинает переходить в нерастворимый ангидрит, в

продуктах обжига выше 800° растворимый ангидрит отсутствует. Нерастворимый ангидрит начинает образовываться при 600° и с 800° представляет всю массу продукта обжига. Вначале это мельчайшие кристаллы, затем они оформляются, увеличиваются в размере и при 1000° составляют массу четких изометричных кристаллов (рис. 1).

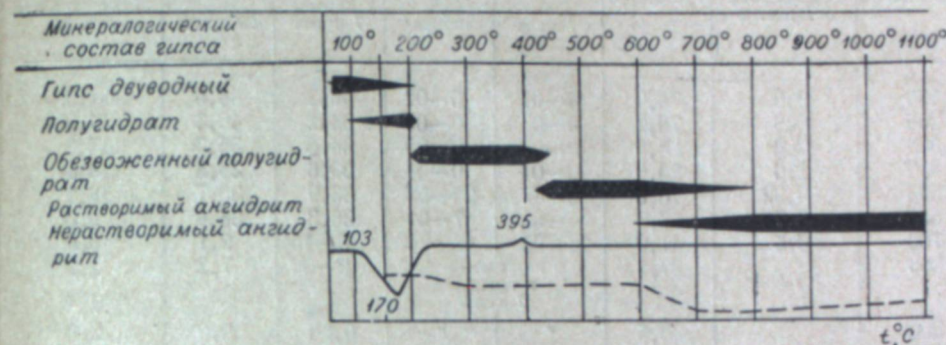


Рис. 1. Минералогический состав продуктов обжига синтетического гипса и дифференциальная термочувствительная кривая исходного материала. — — — механическая прочность продуктов обжига, кг/см².

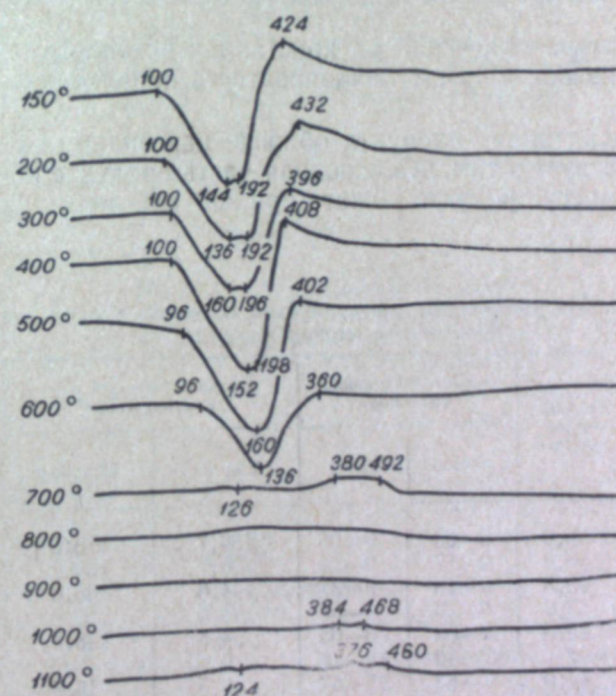


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагрева гидратированных продуктов обжига синтетического гипса, твердевших 28 суток.

Значительной гидратационной способностью (% связанной воды 18,7—9,3) обладают продукты обжига до 600° (рис. 2, табл. 3). Затем она резко снижается (% связанной воды 1,7—3,0), процесс гидратации идет очень медленно, начало и конец схватывания определяются десятками часов.

Таблица 3

Физико-механическая характеристика продуктов нагревания синтетического гипса

Температура нагревания, °С	Содержание остаточ. гидрат. воды в гипсе, %	Норм. густота, %	Сроки схватывания, час-мин.		Предел прочности при сжатии, кг/см ²		Содержание связанной воды в образцах после твердения, %
			начало	конец	7 суток	28 суток	
150	9,0	74,0	0-01	0-02	40,1	46,6	11,9
200	6,9	78,2	0-03	0-09	34,2	46,3	14,0
300	2,8	84,0	0-03	0-05	34,6	36,3	17,8
400	1,6	80,0	0-04	0-54	33,6	36,8	18,3
500	0,92	76,0	9-37	20-52	33,9	35,7	18,7
600	0,78	57,3	15-03	47-00	36,3	36,4	9,3
700	0,5	41,0	23-25	48-20	8-15	9,1	3,0
800		37,8	не схватыв. в течение 2 суток		0-00	7,2	1,7
900		33,5	*	*	0,00	8,0	2,0
1000		32,0	*	*	8,80	8,7	2,2
1100		32,0	21-33	*	9,60	10,2	2,4

Исследование промывного гипса Барганского месторождения

При температуре 150—200° на кристаллах исходного двуводрата появляется штриховка, а затем трещиноватость параллельно направлению угасания.

Хорошая гидратация продукта обжига, как видно из табл. 4 и рис. 3, свидетельствует о том, что основная часть продукта дегидратирована. Основную массу продукта обжига при 300° составляет полугидрат,

Таблица 4

Физико-механическая характеристика продуктов нагревания промывного гипса Барганского месторождения

Температура нагревания, °С	Содержание остаточ. гидрат. воды в гипсе, %	Норм. густота, %	Сроки схватывания, час-мин.		Предел прочности при сжатии, кг/см ²		Содержание связанной воды в образцах после твердения, %
			начало	конец	7 суток	28 суток	
150	4,25	46,0	0-03	0-05	139,7	176,5	12,2
200	3,86	50,0	0-17	0-24	140,7	180,2	12,1
300	0,72	48,5	0-18	0-37	144,6	185,0	16,98
400	0,41	47,0	0-03	0-06	183,0	190,0	16,69
500		45,0	0-03	0-05	94,5	148,4	16,0
600		44,0	7-16	18-18	0,00	8,7	3,21
700		44,0	7-53	25-43	6,5	15,7	3,88
800		39,2	4-46	14-41	13,5	20,0	5,23
900		30,0	4-11	7-26	51,0	101,0	10,05
1000		30,0	1-44	6-36	71,5	152,2	10,2
1100		30,0	1-15	5-15	91,1	182,0	10,8

при 400° он присутствует в незначительном количестве. Обезвоженный полугидрат начинает образовываться при 300°, как основной минерал составляет продукт обжига при 400° и как примесь присутствует при 500°. При 400° обезвоженный полугидрат начинает переходить в растворимый ангидрит, который является основной частью продукта, обожженного

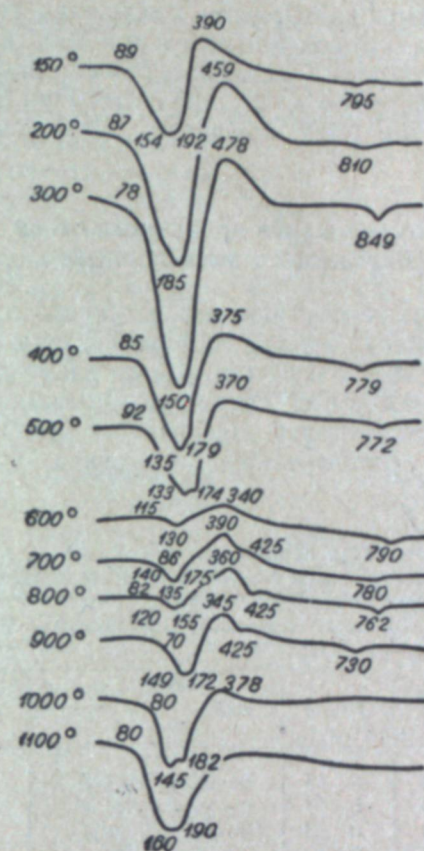


Рис. 3. Дифференциальные кривые нагревания гидратированных продуктов обжига промывного гипса Барганского месторождения, твердевших 28 суток.

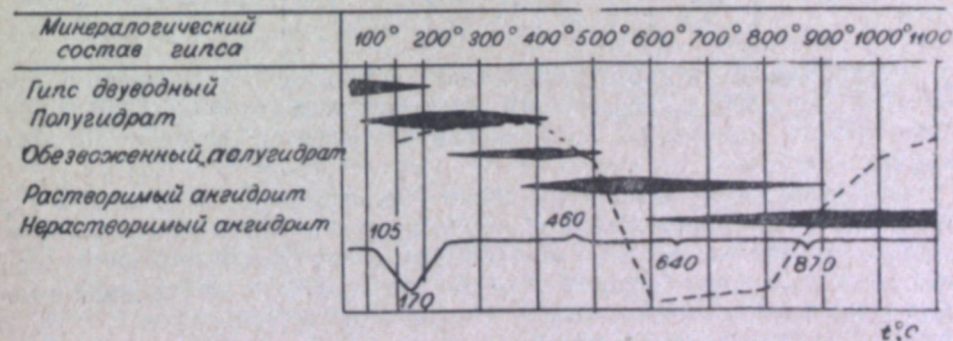


Рис. 4. Минералогический состав продуктов обжига промывного гипса Барганского месторождения и дифференциальная термодиаграмма исходного материала. — — — механическая прочность продуктов обжига, кг/см².

ного при 500—700°. При дальнейшем повышении температуры обжига его количество в продукте сокращается и при 900° остаются лишь следы.

Нерастворимый ангидрит начинает образовываться при 600°, при 800° он составляет основную массу продукта. При 900° нерастворимый ангидрит дисперсен, при 1000° отмечается более совершенная кристаллизация (рис. 4).

Исследование природного гипса Барганского месторождения

Как и в предыдущих случаях, после обжига при 200° отмечается наличие двухводного гипса. Однако по физическим и химическим свойствам, приведенным в табл. 5 и на рис. 5, основная часть продукта — полугидрат. Обжиг при 300 и 400° дает продукт, состоящий из полугидрата и обезвоженного полугидрата. Последний с незначительными примесями полугидрата и растворимого ангидрита составляет продукт, обожженный при 500°.

Таблица 5

Физико-механическая характеристика продуктов нагревания
природного гипса Барганского месторождения

Температура нагревания, °С	Содержание остаточной гидрат. воды в гипсе, %	Норм. густота, %	Сроки схватывания, час—мин		Предел прочности при сжатии, кг/см²		Содержание связанной воды в образцах после твердения, %
			начало	конец	7 суток	28 суток	
150	5,0	40,0	0—04	0—08	41,0	84,4	11,7
200	4,0	45,0	0—27	0—31	41,0	83,0	12,4
300	1,2	50,0	0—13	0—20	28,1	66,6	15,1
400		51,0	0—13	0—27	24,8	35,3	16,8
500		50,0	11—31	28—10	9,5	21,6	8,1
600		48,0	не схватыв. в течение 2 суток		21,0	25,0	14,6
700		39,5			19,5	80,0	17,4
800		35,2	13—55	49—02	90,4	118,3	17,8
900		32,5	4—55	23—10	95,6	124,5	10,0
1000		28,7	4—50	22—00	96,0	154,0	10,7
1100		21,0	2—13	5—24	229,6	366,5	13,0

Растворимый ангидрит преобладает в продукте, обожженном при 600 и 700°, при 800° количество его резко сокращается и при 900° в продукте обжига содержится незначительная примесь растворимого ангидрита.

Нерастворимый ангидрит начинает образовываться при 600°, а при 800° и выше составляет основную массу продукта. Четкие кристаллы ангидрита появляются при 800°, при 1000° отмечена ярко выраженная, четкая кристаллизация нерастворимого ангидрита. Дифференциальная термокривая исходного материала и минералогический состав продуктов нагревания приведены на рис. 6.

Механическая прочность продуктов обжига гипсов

В табл. 3—5 приведены результаты механических испытаний продуктов обжига исследуемых гипсов. Изменение механической прочности в зависимости от температуры обжига показано штриховой линией на рис. 1, 4, 6.

В продуктах нагревания синтетического гипса механическая прочность практически постоянна до 600°. Такое сохранение вяжущих свойств (прочность при сжатии для продукта, нагретого при 150°, 46 кг/см², при 600° — 36 кг/см²) объясняется хорошей гидратационной способностью минералов, составляющих продукты обжига: полугидрат, обезвоженный полугидрат, растворимый ангидрит. С появлением нерастворимого ангидрита ($t = 700—800^\circ$) гидратационная способность и механическая прочность продукта твердения понижаются (9,1—7,2 кг/см²), так как отсутствуют активизаторы для нерастворимого ангидрита.

С повышением температуры нагревания сернокислый кальций в незначительной степени начинает диссоциировать с образованием CaO, которая действует как активизатор при взаимодействии ангидрита с водой. Механическая прочность продукта, нагретого при 1100°, 10,2 кг/см².

Нагревание промытого гипса Барганского месторождения при температурах 150, 200, 300, 400, 500° дает продукт, состоящий из минералов, хорошо взаимодействующих с водой (полугидрат, обезвоженный полугидрат, растворимый ангидрит). При достаточно полно прошедшей гидратации (см. рис. 3) в этих пробах отмечается высокая механическая прочность (176,5—148,5 кг/см²).

Продукты нагревания при температурах 600—800° плохо реагируют с водой и имеют низкую механическую прочность. В этом случае составляющими минералами являются растворимый и нерастворимый ангидрит. В продукте, нагретом при 600°, процесс гидратации весьма незначителен (рис. 3), механическая прочность 8,7 кг/см². В продуктах, нагретых при 700—800°, механическая прочность 15,7—20,0 кг/см², гидратация идет несколько интенсивнее за счет активизирующего действия MgO [1], образующейся при диссоциации MgCO₃ (эндотермический эффект при 425° — Mg(OH)₂, см. рис. 3). С повышением температуры нагревания до 900° и выше гидратационная способность и механическая прочность (101—182 кг/см²) повышается за счет появления CaO из CaCO₃ и CaSO₄.

Механическая прочность продуктов нагревания природного гипса существенно отличается от механической прочности продуктов, полученных из промытого гипса. При температурах обжига 150—600° гидратация минералов, составляющих продукт обжига, идет хорошо (рис. 5,

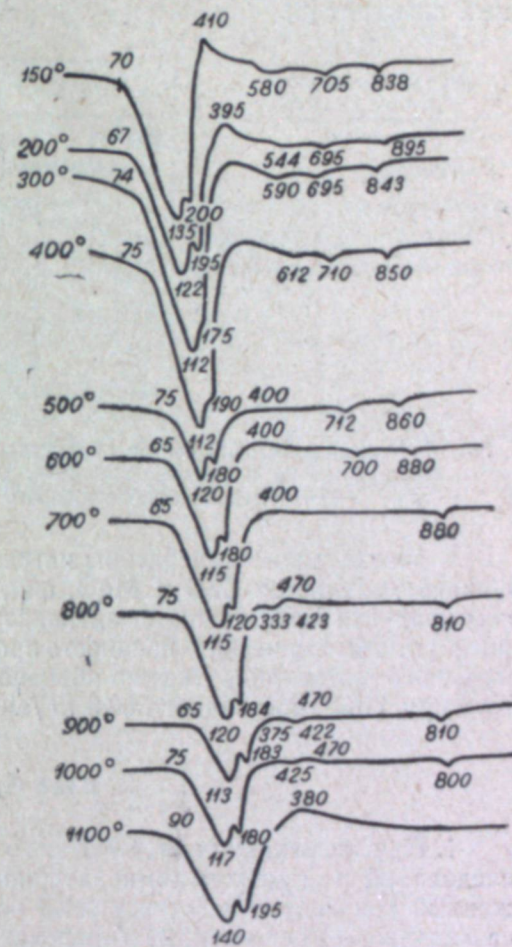


Рис. 5. Дифференциальные кривые нагревания гидратированных продуктов обжига природного гипса Барганского месторождения, твердевших 28 суток.

табл. 5), однако механическая прочность получена невысокая (84,4—25,0 кГ/см², т. е. вдвое ниже, чем в случае промытого гипса). Такое явление может быть обусловлено наличием NaCl в исходном сырье, оказывающим отрицательное влияние на процесс твердения продукта обжига, в составе которого преобладает обезвоженный полугидрат и растворимый ангидрит [6].

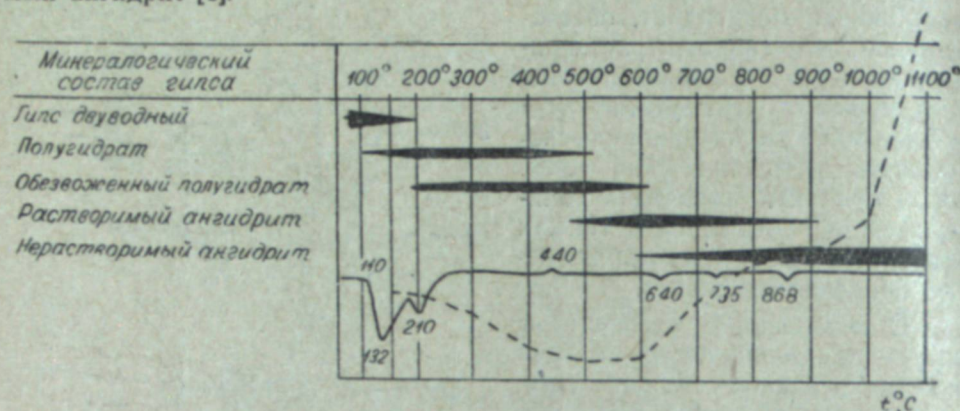


Рис. 6. Минералогический состав продуктов обжига природного гипса Барганского месторождения и дифференциальная термокривая исходного материала.
— — — механическая прочность продуктов обжига, кГ/см².

С повышением температуры нагревания до 700° и выше в продуктах обжига появляется CaO и MgO, они, а также содержащийся в исходном продукте NaCl являются активизаторами для нерастворимого ангидрита [1]. Механическая прочность продуктов твердения возрастает. Временное сопротивление сжатию образцов, полученных из продукта, нагретого при 1100°, составляет 366,5 кГ/см².

ВЫВОДЫ

1. При нагревании синтетического гипса в условиях проведенных исследований в коротком температурном интервале образуются обезвоженный полугидрат и растворимый ангидрит. Переход двухводного гипса в полуводный происходит в пределах 100—200°, переход растворимого ангидрита в нерастворимый — в пределах 600—800°.

В природном гипсе, освобожденном от хлоридов натрия и магния, температурные области существования полугидрата, обезвоженного полугидрата и растворимого ангидрита смещаются в сторону высоких температур на 50—200°. При температурах 300—500° в продукте обжига одновременно присутствуют полугидрат, обезвоженный полугидрат и растворимый ангидрит.

В природном гипсе, содержащем хлориды натрия и магния, температурная область существования полугидрата и обезвоженного полугидрата сдвигается еще больше в сторону высоких температур. В пределах 200—500° в продукте обжига одновременно присутствуют полугидрат и обезвоженный полугидрат.

2. Гидратация полугидрата и обезвоженного полугидрата в синтетическом и природных гипсах в пределах 28 суток проходит полностью, с появлением нерастворимого ангидрита она уменьшается. Гидратация нерастворимого ангидрита в природных гипсах за счет щелочной среды идет достаточно интенсивно, при наличии в гипсе растворимых хлоридов она усиливается.

3. Механическая прочность продуктов низкотемпературного обжига природного гипса выше для промытого гипса и ниже для непромытого. Для продуктов высокотемпературного обжига более высокие показатели механической прочности получены для непромытого гипса. Как первое, так и второе явление может быть объяснено влиянием растворимых хлоридов.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
25/X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. П. П. Будников, Гипс, его исследование и применение. Госстройиздат, 1943.
2. В. Н. Юнг, Введение в технологию цемента. Госстройиздат, 1938.
3. Л. Г. Берг, Труды сессии ВНИТО о достижении советской науки в области силикатов. Промстройиздат, М., 1949.
4. И. В. Черкасов, Обжигальщик алебаstra. ОНТИ, 1936.
5. П. П. Будников, В. И. Котов, Труды Моск. хим.-технолог. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. XXI, 1956.
6. E. Eipeltaufer. Zement—Kalk—Gips, № 7, 1958.
7. К. С. Кутателадзе, Состав, свойства и применение гачи. Тбилиси, 1954.
8. В. А. Ипатьева, Б. В. Костюк. Укр. хим. журн., т. XXIV, вып. 5. Киев, 1958.
9. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947.
10. Ю. М. Бутт, Практикум по технологии вяжущих веществ. Промстройиздат, М., 1953.

Е. Н. МЕШАЛКИН, В. С. СЕРГИЕВСКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ИЗУЧЕНИЮ КОРОНАРНОГО КРОВООБРАЩЕНИЯ В НОРМЕ И ПАТОЛОГИИ

Проблема коронарного кровообращения является одной из основных проблем современной кардиологии. В связи с тем, что ряд физиологических, патофизиологических, биохимических и биологических вопросов может быть решен только в эксперименте, мы сочли необходимым провести специальное экспериментальное исследование в этой области. В настоящее время мы располагаем 944 опытами, в которых изучались различные вопросы, связанные с коронарным кровообращением в нормальных и патологических условиях.

Операции по нарушению коронарного кровообращения и его хирургической коррекции
(экспериментальные данные на 10 июня 1962 г.)

Нарушение артериального коронарного кровообращения	200 опытов
Нарушение венозного коронарного кровообращения (перевязка венозного синуса, его суживание, перевязка большой вены сердца)	170 >
Перевязка коронарных артерий после предварительного нарушения венозного коронарного кровообращения	80 >
Мобилизация коронарных артерий	57 >
Сосудистые анастомозы и юретаж коронарных артерий	40 >
Исечение инфаркта миокарда	131 >
Имплантация внутренней грудной артерии в миокард	26 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	20 >
Имплантация внутренней грудной артерии в миокард в сочетании с перевязкой большой вены сердца	19 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	7 >
Перевязка внутренних грудных артерий	37 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	37 >
Оментокардиопексия	16 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	12 >
Перикардиопексия	28 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	17 >
Пулмокардиопексия	23 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	9 >
Диафрагмокардиопексия	9 >
Перевязка коронарных артерий после этих операций	6 >
Всего	944 опыта

Общие вопросы коронарного кровообращения. Определение объема крови, протекающей по коронарным сосудам за определенное время, является одним из самых объективных методов исследования. Используя принцип закисного метода, предложенный Кети и Шмидт в 1945 г., мы установили, что объем коронарного кровотока у наркотизированных собак при открытой грудной клетке колеблется от 59 до 89 см³ (100 г) мин, составляя в среднем 72 см³ (100 г) мин. Любые откло-

нения коронарного кровотока от указанных выше цифр в той или иной степени нарушают сердечную деятельность. Объем коронарного кровообращения может значительно изменяться под влиянием различных причин. Так, при нагрузке (путем суживания аорты над коронарными артериями) происходит увеличение коронарного кровотока в среднем на 300—400%. Потребление кислорода (у наркотизированных животных) левым желудочком в среднем составляет 8,2 см³ (100 г) мин с колебаниями от 4,98 до 11,45. Содержание кислорода в венозной коронарной крови (пробы брали из венозного синуса, большой вены сердца и вен правого и левого желудочков) колеблется от 4,15 до 11,58 об.%, со средним содержанием 7,5 об.%, а процент насыщений кислородом в среднем равен 32. Артерио-венозная разность по кислороду составляет 12,5 об.%, коэффициент использования кислорода сердечной мышцей — 60%. Количество углекислоты в венозной коронарной крови всегда на несколько объемных процентов больше, чем в обычной венозной крови, и колеблется от 40 до 58,49 об.%. Повышенное содержание углекислоты в коронарной крови свидетельствует о более полном окислении питательных веществ в миокарде и о преобладании аэробных процессов окисления над анаэробными. Приведенные выше данные (в обработке которых принимал участие сотрудник института Н. Г. Сердюк) в общем совпадают с изложенными в современной литературе. Коэффициент полезного действия левого желудочка сердца (отношение поглощенного кислорода к производимой работе) в наших опытах равнялся в среднем 21%, а сосудистое коронарное периферическое сопротивление для левого желудочка составляло 1,00 [1—13].

Принято считать [1, 2], что давление в коронарных артериях равняется давлению в аорте. По нашим данным, это справедливо только для начальных участков главных сосудов, в других отделах оно всегда на несколько миллиметров *рт. ст.* ниже аортального. Исследователи [14, 15], занимающиеся изучением давления в коронарном синусе, указывают, что в нормальных условиях систолическое давление колеблется в пределах 16 мм *рт. ст.*, а диастолическое — 8 мм *рт. ст.* Авторы указывают, что кривая давления в коронарном синусе совпадает с кривой давления в правом предсердии. Наши данные [16—18] о величине давления в коронарном синусе совпадают с указанными выше, но анализ формы кривой давления в синусе, полученный путем электрозаписи, показал, что она отличается от формы кривой давления в правом предсердии. По форме запись давления в синусе, как и в предсердии, имеет двухволновой характер, но эти волны не аналогичны волнам в правом предсердии. Кривая давления в коронарном синусе и крупных венозных стволах сердца складывается из двух составных частей: предсердной и артериальной. Первая волна на кривой давления в синусе — предсердная, по времени и по форме полностью соответствует подъему давления в правом предсердии в период его сокращения. При окклюзии синуса эта волна полностью исчезает и форма кривой давления становится артериальной. Вторая волна подъема соответствует артериальному компоненту давления и связана с сокращением сердечной мускулатуры, которое способствует проталкиванию крови через мелкие сосуды, проходящие в толще миокарда. При пережатии коронарной артерии, когда прекращается действие артериального компонента, форма кривой в синусе приближается к предсердной. Предсердные волны хорошо выражены только вблизи места впадения синуса в предсердие, чем дальше, тем слабее выражен предсердный компонент, и уже в большой вене сердца форма кривой становится артериальной. Это же наблюдается и в других венах сердца. Благодаря тому, что происходит передача давления из аорты в коронарный синус, диастолическое

давление в последнем почти всегда выше нуля и составляет 4—6—8 мм рт. ст., тогда как в правом предсердии приближается к нулю.

Нарушение артериального коронарного кровообращения является жизненно угрожающим осложнением. Чем больше степень нарушения артериального коронарного кровообращения, тем больше размеры зоны ишемии и тем больше нарушения со стороны деятельности сердца, заканчивающиеся в основном фибрилляцией желудочков. При перевязке коронарной артерии давление в ее центральном участке повышается до уровня аортального. При этом диастолическое давление повышается больше, чем систолическое, т. е. больше повышается среднее давление, в то время как систоло-диастолическая разность падает. Давление в периферическом участке перевязанной артерии падает сразу же, о чем свидетельствует непрерывная запись давления в момент перевязки. Степень падения давления зависит от наличия или отсутствия коллатералей, судить о которых можно по пульсовым колебаниям в периферическом участке и по данным последующей рентгеновасографии. Чем больше падает давление в коронарной артерии, тем быстрее и интенсивнее возникает зона ишемии, быстро переходящая в некроз. В тех случаях, когда коллатеральное кровообращение развито удовлетворительно, кровообращение в зоне бассейна перевязанной артерии в какой-то степени происходит и зоны некроза не возникает. Различное падение давления в периферическом конце пережатой коронарной артерии приведено на рис. 1 и 2.

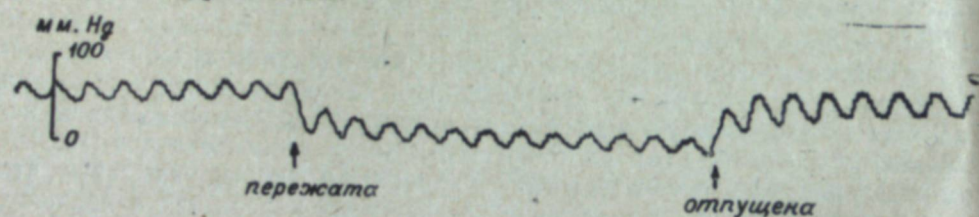


Рис. 1. Падение давления в передней межжелудочковой ветви левой коронарной артерии при ее пережатии. Умеренный характер падения свидетельствует о наличии коллатералей.

Давление в венозном синусе при перевязке коронарной артерии или ее пережатии сразу же падает, но после освобождения артерии давление в синусе резко возрастает и на некоторый период времени становится выше исходного, возвращаясь затем к нормальным цифрам. Такое повышение давления в венозном синусе связано с расширением сосудистого

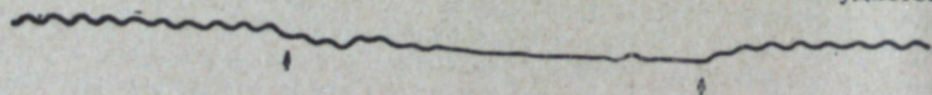


Рис. 2. Падение давления в передней межжелудочковой ветви левой коронарной артерии при ее пережатии. Значительное падение давления свидетельствует об отсутствии коллатералей. Стрелками отмечены моменты пережатия и освобождения артерии.

русла миокарда, наступающим в результате местной ишемии. В связи с этим раскрывается большое количество капилляров в пограничных с ишемией участках, и это приводит к обильному кровенаполнению синуса при освобождении коронарной артерии.

По данным многих авторов [19—22], при перевязке коронарной артерии давление в магистральных и периферических сосудах или постепенно снижается или резко падает. По нашим данным, давление в левом же-

лудочке и аорте при незначительных инфарктах постепенно снижается в начале опыта, а затем возвращается к исходным величинам. При обширных инфарктах артериальное давление или остается пониженным на весь период опыта (без последующей нормализации, как в первых опытах), или прогрессивно падает до остановки сердца и фибрилляции. В некоторых опытах происходило внезапное и резкое падение давления без каких-либо предвестников. После возникновения острой ишемии удлиняется фаза изометрического сокращения левого желудочка, ускоряется фаза быстрого изгнания, увеличивается присистолическое давление. Такие же изменения наблюдаются и на кривой давления в аорте с уменьшением пульсовых колебаний на ней. Минутный объем сердца значительно снижается, уменьшается и ударный объем. Но несмотря на падение давления, периферическое сосудистое сопротивление как большого, так и малого кругов кровообращения возрастает. Это в известной степени компенсирует падение давления, но увеличивает нагрузку на миокард. В связи с уменьшением минутного объема и падением давления уменьшается работа левого желудочка. Работа правого желудочка снижается меньше, что связано с застоем в малом круге кровообращения, который зависит от левожелудочковой недостаточности. Однако отчетливого повышения давления в правом желудочке и легочной артерии установить не удалось, хотя отмечено незначительное повышение давления в левом предсердии. Венозное давление при умеренных инфарктах значительно не изменяется, но имеется некоторая тенденция к повышению.

Снижение минутного объема приводит к кислородному голоданию организма, о чем свидетельствует уменьшение общего потребления кислорода. В связи с этим резко увеличивается системная артерио-венозная разность по кислороду крови и коэффициент использования кислорода тканями. Коронарная артерио-венозная разность по кислороду крови в подавляющем большинстве опытов уменьшается, соответственно этому ведет себя и коэффициент использования кислорода миокардом. По нашим расчетам; в среднем минутный объем сердца при острой ишемии уменьшается на 47%, а работа левого желудочка — на 52%. Все это приводит к значительной кислородной недостаточности организма, которая в известной степени компенсируется увеличением артерио-венозной разницы по кислороду крови. Это позволяет каждой единице смешанной венозной крови поглощать большее количество кислорода в легких и ведет к увеличению коэффициента использования кислорода из крови тканями. В некоторых опытах определяли скорость коронарного и общего кровообращения при помощи термодатчика, действующего на принципе теплоотдачи в модификации Н. Г. Сердюка. При этом установлено, что после перевязки коронарной артерии и возникновения ишемии миокарда происходит замедление скорости коронарного кровотока в венозном синусе. Значительное замедление скорости кровотока наблюдается и в аорте.

Биохимические изменения (определялось содержание ионов К, Са, Na и щелочные резервы крови) при нарушении артериального коронарного кровообращения характеризуются следующими данными. Сразу же после возникновения зоны ишемии отмечается тенденция к гиперкалемии, которая особенно отчетливо определяется в крови венозного синуса. При обширных инфарктах гиперкалемия достигает 7,5—8,5 м.экв/л. В этих случаях, как правило, развивается фибрилляция желудочков. Со стороны содержания ионов натрия и кальция существенных изменений не отмечается, а резервная щелочность крови, которая является одним из показателей кислотно-щелочного равновесия, при обширных инфарктах обычно падает. Если у собаки под наркозом содержание резервной щелочно-

сти в кубических сантиметрах CO_2 составляет в крови левого желудочка 48, правого — 50, венозного синуса — 51, то при инфаркте она снижается до 39,5—47,0. При появлении фибрилляции резервная щелочность снижается в среднем до 30 $\text{см}^3 \text{CO}_2$. Эта часть исследований выполнена совместно с сотрудником института Э. И. Ивашевич.

Электрокардиографические изменения носят обычный характер и для острого инфаркта миокарда. Интерес представляют эпикардиальные отведения с различных участков зоны ишемии и здорового миокарда. Записывая эпикардиальные отведения передвигным электродом от зоны инфаркта по направлению к здоровому миокарду, мы во всех случаях зарегистрировали внезапную смену подъема сегмента *ST* его снижением. Эта смена всегда происходила на границе ишемии и здорового миокарда. Она хорошо было выражена и при острой ишемии миокарда и при рубцевых его изменениях. Типичный переход представлен на рис. 3

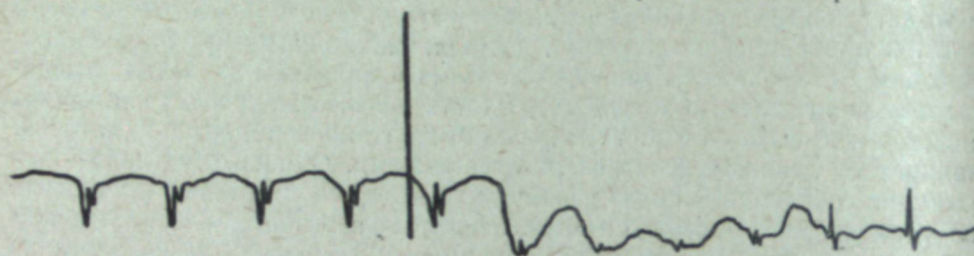


Рис. 3. Эпикардиальное электрографическое отведение при записи передвигным электродом от зоны инфаркта к здоровому миокарду. Чертой отмечена визуальная граница инфаркта. Видно внезапное смещение положения сегмента *ST*.

Учитывая последние данные об аутоиммунных процессах как патогенетическом факторе ряда заболеваний, совместно с сотрудниками института Е. П. Семеновым и Л. А. Цой мы провели некоторые иммунологические исследования при экспериментальном инфаркте миокарда. При этом обнаружено увеличение титров аутоантител против сердечной мышцы у собак с экспериментальным инфарктом миокарда. Контрольный уровень аутоантител не превышал титра 1 : 20 и наблюдался в 28% случаев. После экспериментального инфаркта миокарда титр комплемент-связывающих аутоантител от 1 : 20 до 1 : 80 встречался в 70% всех наблюдений. Такой повышенный титр зарегистрирован в сроки наблюдений до 110 дней после экспериментального инфаркта миокарда. На основании этих опытов следует, что после возникновения в сердечной мышце очага деструкции в сыворотке крови животных возникают антитела, направленные против пораженного миокарда. Эти антитела вступают в реакцию как с пораженной аутоканью, так и с тканью сердечной мышцы других собак, у которых был вызван инфаркт миокарда. Эти данные свидетельствуют об участии аутоантител в патогенезе инфаркта миокарда.

Фибрилляция желудочков сердца является одним из основных осложнений при нарушении артериального коронарного кровообращения. При высокой перевязке магистральных коронарных сосудов она встречается в 95%. По наиболее распространенной в настоящее время теории триггера [23, 24] причиной ее является разница потенциалов на границе ишемии и здорового миокарда, которая возникает в результате неравномерного кислородного снабжения сердца. Предварительная проверка этой теории показала, что между зоной инфаркта и пограничными частями действительно существует разница потенциалов, достигающая в среднем 5—10 мВ. При фибрилляции происходит резкое нарушение гемодинамики с прекращением выброса крови из сердца. В мо-

мент развития фибрилляции кривая давления в желудочках характеризуется резким падением до нуля с последующим подъемом до уровня 8—16 мм рт. ст. При этом пульсирующий характер на кривой давления исчезает, сохраняются только беспорядочные колебания в виде подъемов и спадов амплитудой в 2—4 мм рт. ст. Ритмичные подъемы давления наблюдаются только в тех случаях, когда предсердия или ушки продолжают сокращаться. Вскоре после развития фибрилляции происходит дилатация сердца и давление во всех его полостях устанавливается в пределах 8—16 мм рт. ст. Это давление является статическим, так как держится в таких же пределах и при остановке сердца. На спирогрфии в первую минуту развития фибрилляции можно иногда отметить минимальное поглощение кислорода в легких, которое затем прекращается полностью.

При развившейся фибрилляции сердце не производит никакой внешней работы, хотя его волокна беспорядочно сокращаются. Несмотря на это, миокард при фибрилляции активно поглощает кислород. На это указывает то, что в крови коронарного синуса кислорода становится меньше, чем до развития фибрилляции. Артерио-венозная коронарная разность по кислороду крови и коэффициент использования кислорода миокардом увеличиваются. Увеличивается и системная артерио-венозная разница и коэффициент использования кислорода другими тканями. Это связано с резким уменьшением кровотока по коронарным сосудам. При убывании интенсивности фибрилляции коэффициент использования кислорода миокардом уменьшается. При ликвидации фибрилляции происходит восстановление гемодинамических показателей.

Нарушение венозного коронарного кровообращения по своим последствиям значительно менее опасно, чем нарушение артериального кровообращения. В этой серии опытов производили перевязку венозного синуса, его суживание и перевязку большой вены сердца. При острой окклюзии венозного синуса давление в нем, в большой вене сердца и других венах, впадающих в синус, резко повышается и часто достигает уровня артериального давления. При суживании венозного синуса и большой вены сердца давление также повышается, но в меньшей степени. Повышается преимущественно диастолическое давление, и форма кривой венозного давления изменяется на артериальную.

При остром нарушении венозного коронарного кровообращения объем крови, выбрасываемой левым желудочком в единицу времени, уменьшается. Артериальное давление или не изменяется, или незначительно падает. В результате этого уменьшается работа левого желудочка, производимая в единицу времени. Артерио-венозная разность по кислороду как коронарная, так и системная увеличивается, увеличивается и коэффициент использования кислорода другими тканями и миокардом. Общее потребление кислорода незначительно уменьшается.

В результате затрудненного венозного оттока по миокарду уменьшается доставка кислорода сердцу. В связи с этим изменяется соотношение между доставляемым количеством кислорода мышце левого желудочка и производимой ею работой. Восстановление этого соотношения происходит за счет уменьшения выброса крови левым желудочком в единицу времени и за счет некоторого снижения артериального давления. Благодаря этому снижается нагрузка на левый желудочек и производимая им работа уменьшается. В связи с затрудненным венозным оттоком доставляемое с кровью количество кислорода полнее экстрагируется сердечной мышцей, на что указывают возросший коэффициент использования кислорода миокардом и возросшая артерио-венозная коронарная разница (рис. 4). Поэтому соотношение работы левого желудочка и поглощаемого им кис-

лорода восстанавливается, т. е. количество потребленного кислорода на единицу производимой работы становится достаточным для нормальной жизнедеятельности миокарда. На это указывает и незначительное снижение резервной щелочности крови венозного синуса после его перевязки или суживания.

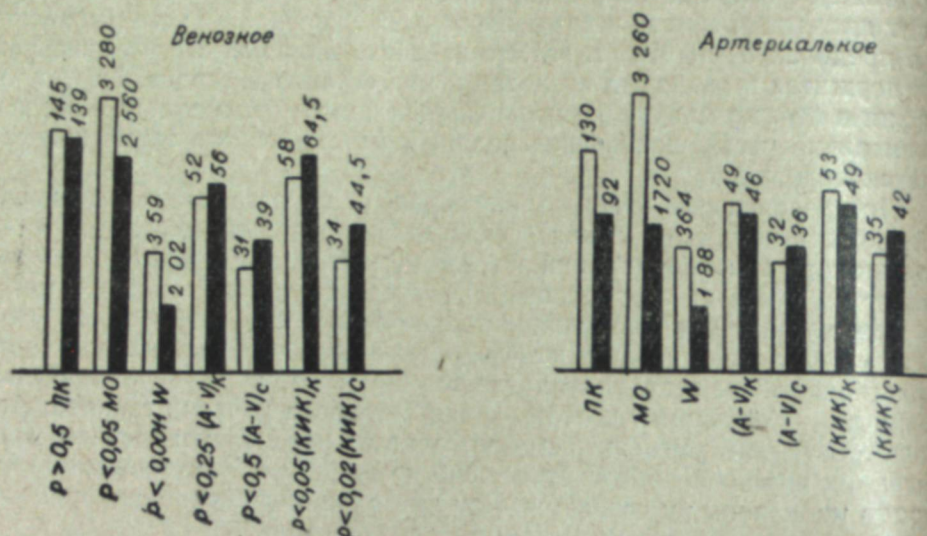


Рис. 4. Основные гемодинамические показатели при нарушении артериального и венозного коронарного кровообращения.
 ПК — общее потребление кислорода в см^3 в 1'; МО — минутный объем в см^3 в 1 ч; N — работа левого желудочка в кгм ; (A-V)K — коронарная артерио-венозная разность в % HbO_2 ; (A-V)C — системная артерио-венозная разность в % HbO_2 ; (KIK)K — коэффициент использования O_2 в % (коронарный); (KIK)C — коэффициент использования O_2 в % (системный).

Хотя при нарушении венозного коронарного кровообращения наблюдается уменьшение минутного объема, количество кислорода, доставляемого тканям организма, остается на уровне, достаточном для обменных процессов, и кислородного голодания организма не происходит. Значительного уменьшения кислорода, поглощаемого организмом в единицу времени, в легких из вдыхаемого воздуха не происходит. Потребность в кислороде органов и тканей удовлетворяется за счет более полной экстракции кислорода из крови тканями. Коэффициент использования кислорода тканями возрастает. Увеличение артерио-венозной системной разницы по кислороду позволяет каждой единице крови, проходящей через легкие, поглотить большее количество кислорода. Благодаря этому сниженный минутный объем, уменьшая нагрузку на левый желудочек, обеспечивает необходимую доставку кислорода организму.

Основные гемодинамические показатели при нарушении артериального и венозного коронарного кровообращения приведены на рис. 4. Методика, которой мы пользовались, кратко изложена в предыдущей работе [16]. Электрокардиографические изменения при нарушении венозного коронарного кровообращения сводятся к нарушению комплекса, смещению сегмента ST, снижению вольтажа всех зубцов и появлению отрицательного зубца T. Эти изменения носят преходящий характер, характеризуются очень большим поражением по протяженности, и это поражение является поверхностным. Они связаны с венозным застоем в поверхностных слоях миокарда, кровоизлияниями и гипоксией миокарда.

Значительное повышение венозного давления, которое наблюдается при окклюзии венозного синуса, является отрицательным фактором, так

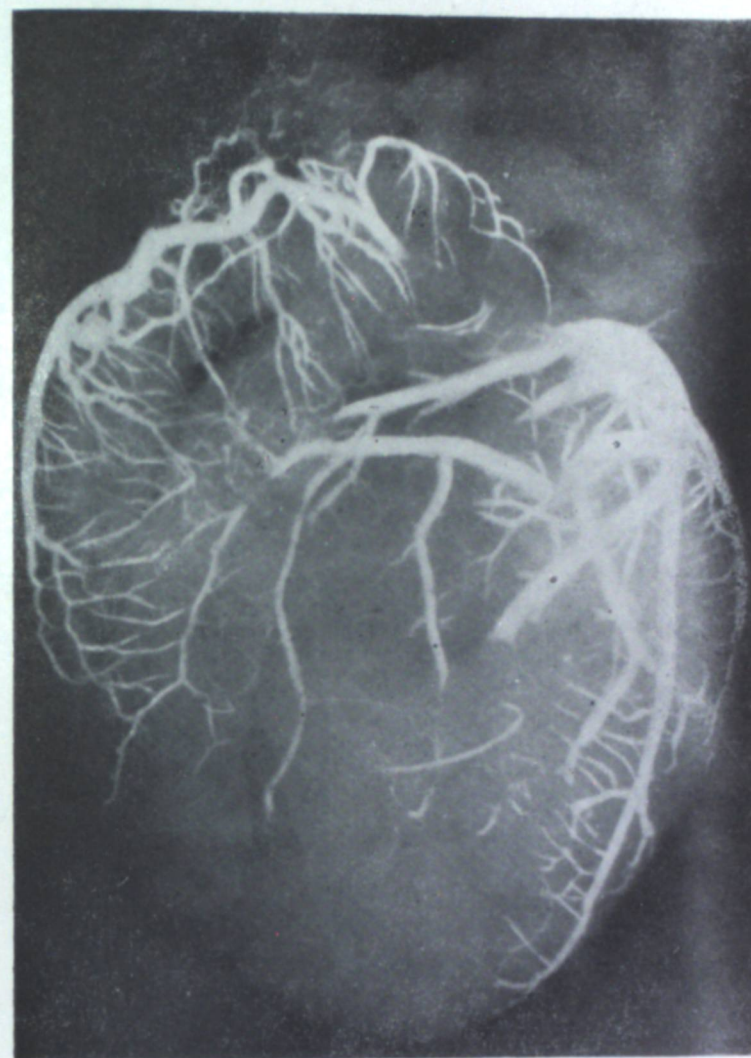


Рис. 5. Рентгеновазограмма при перевязке передней межжелудочковой артерии. Заполнены только артерии. Видна зона ишемии.

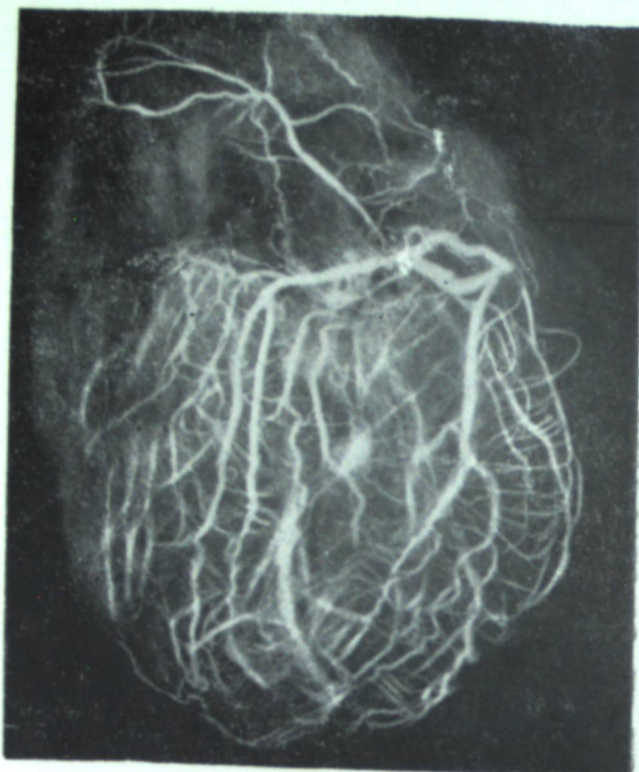


Рис. 6. Артериальная сеть сердца (заполнены только артерии), где через два месяца после перевязки большой вены сердца была произведена перевязка передней межжелудочковой ветви. Зона ишемии отсутствует.

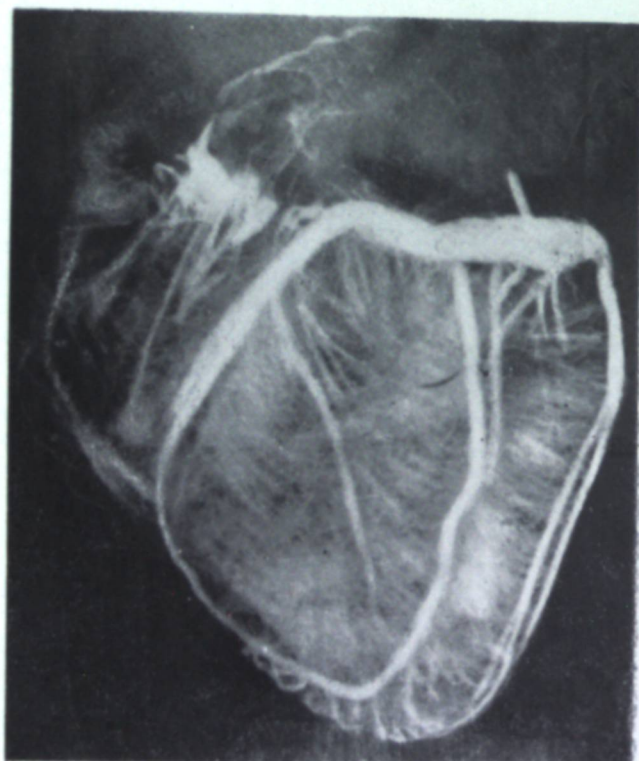


Рис. 7. Венозная сеть сердца через 23 дня после суживания синуса. Видно обильное развитие венозного коронарного русла.

как приводит к обильным кровоизлияниям в стенку левого желудочка, левого предсердия и в область митрального клапана. Эти кровоизлияния в дальнейшем проходят стадию рубцевания со всеми ее последствиями. Умеренное повышение венозного давления (в 3—4 раза по сравнению с исходным) является положительным фактором, так как способствует раскрытию не функционировавших ранее анастомозов и появлению новых. Это приводит к увеличению всей сосудистой сети миокарда, что, в свою очередь, предупреждает вредные последствия острой ишемии миокарда, если она возникает после предварительного нарушения венозного коронарного кровообращения. Доказательством являются многочисленные рентгеновасографические исследования, которые мы проводили. Типичные рентгеновасограммы из этой серии опытов представлены на рис. 5—7.

В связи с тем, что основная причина патологии при коронарной недостаточности заключается в недостаточном кровоснабжении (а следовательно, и кислородном снабжении) миокарда, для предупреждения вредных последствий острой ишемии необходимо дать дополнительную васкуляризацию сердцу. Для этих целей в специальной серии опытов мы подшивали к сердцу различные ткани, сосуды которых со временем анастомозировались с коронарными сосудами. Анализ опытов показывает, что богато васкуляризированные ткани могут в значительной степени служить источником дополнительной васкуляризации сердца. Если после их подшивания перевязать коронарную артерию, то инфаркт или не развивается, или значительно ограничен в своих размерах. При этом электрокардиографические, биохимические и гемодинамические изменения не носят угрожающего характера, как это было в контрольной серии опытов. Известно, что эти операции применяются в практической хирургии, и наш экспериментальный материал свидетельствует в пользу их применения [25, 26].

Институт
экспериментальной биологии и медицины
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
28/VI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Bing. Amer. Heart J., 38, 1, 1949.
2. R. J. Bing. Proc. Soc. Exptl. Biol. and Med., 66, 239, 1947.
3. R. J. Bing. Ann. N. Y. Acad. Sci., 72, 555, 1959.
4. R. J. Bing. Amer. Jour. Med. 10, 711, 1951.
5. R. J. Bing. Bull. N. Y. Acad. Med. 27, 407, 1951.
6. J. E. Eckenhoff. Amer. J. Physiol., 149, 634, 1947.
7. J. E. Eckenhoff. Amer. J. Physiol., 148, 582, 1947.
8. J. E. Eckenhoff. Amer. J. Physiol., 152, 356, 1948.
9. S. S. Kety, C. F. Schmidt. J. Clin. Invest., 27, 476, 1948.
10. S. S. Kety, C. F. Schmidt. Amer. J. Physiol., 143, 53, 1945.
11. G. G. Rowe. Amer. Heart J., 58, 268, 1959.
12. G. G. Rowe. Circulat. Res., 7, 728, 1959.
13. R. Gorlin. Med. Clin. N. America, 44, 5, 1960.
14. J. G. J. Kobagashi. Japan. Circul. J. 20, 299, 1956.
15. D. E. Gregg. Lea and Tebiger. Philadelphia, 1955.
16. Е. Н. Мешакин, В. С. Сергиевский, Н. Г. Сердюк. Изучение гемодинамики при нарушении венозного коронарного кровообращения в эксперименте. Тез. докл. 8-й республ. конф. хирургов ЛССР. Рига, 1962.
17. В. С. Сергиевский, Н. К. Горянина, М. Д. Шмерлинг. Эксп. хирургия и анестезиол., 2, 1962.
18. В. С. Сергиевский. Значение гемодинамических изменений в раскрытии интра-

- коронарных анастомозов при операциях на венозной системе сердца. Тр. Рязанск. мед. ин-та, 13, 1962.
19. А. В. Виноградов. Пат. физиология и эксп. терапия, 2, 6, 1958.
 20. Н. Н. Горев, М. И. Гуревич. Пат. физиология и эксп. терапия, 3, 6, 1959.
 21. В. С. Сергиевский. В кн. Вопросы патологии и регенерации органов кровообращения и дыхания. Новосибирск, 1961.
 22. В. С. Сергиевский. Иссечение экспериментального инфаркта миокарда. Канд. дисс. М., 1958.
 23. C. S. Bailey. J. A. M. A., 159, 13, 1955.
 24. C. S. Beck. Dis. Chest., 27, 5, 1955.
 25. Е. Н. Мешалкин, В. С. Сергиевский. Хирургическая коррекция коронарной недостаточности. Тез. докл. 5-й кардиологической конф. Кисловодск, 1961.
 26. Д. Е. Рязанцев, М. Д. Шмерлинг, В. С. Сергиевский. Развитие экстра- и интракоронарных анастомозов при некоторых операциях по поводу коронарной недостаточности. Тр. Рязанск. мед. ин-та, 13, 1962.

А. С. САРАТИКОВ

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМ СТРОЕНИЕМ И ФИЗИОЛОГИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ ЖЕЛЧЕГОННЫХ СРЕДСТВ

Многочисленные лекарственные вещества растительного и синтетического происхождения, повышающие секрецию желчи и способствующие выходу ее в двенадцатиперстную кишку, носят общее название желчегонных средств. В течение длительного времени не дифференцировали понятия: образование желчи и выделение ее. Лишь Бругш и Хорстес [1, 2] разграничили оба процесса, и в настоящее время различают [3] холеретические вещества, увеличивающие общее количество сецернируемой печенью желчи, и холагоговые, или холецистокинетические, вещества, способствующие выделению желчи в двенадцатиперстную кишку. Строгое разделение желчегонных средств на эти группы не везде возможно, так как некоторые вещества обладают одновременно холеретическими и холагоговыми свойствами.

Мы ограничимся рассмотрением веществ с установленной химической структурой, обладающих преимущественно холеретическим действием, опустив все галеновые препараты.

По химическому составу холеретики можно разделить на две большие группы [4, 5]: 1) производные натуральных желчных кислот, имеющие в основе ядро циклопентанофенантрена и 2) все прочие холеретические вещества с установленной химической структурой. Хотя такое деление и произвольно, но первая группа представляет большой ряд близких по строению соединений.

Желчные кислоты и их производные

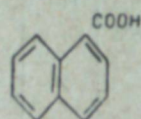
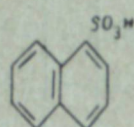
Детальное исследование этой группы холеретиков проведено Берман, Снап, Айви, Аткинсон и Хук [6]. Изученные ими промышленные препараты (дехолин, прохолон, кетохол, кебилак, дехаид № 14, бильрон) можно разделить на три группы: несвязанные окисленные желчные кислоты, связанные окисленные и связанные неокисленные. Окисление подразумевает превращение гидроксильных группировок в кетоновые, а связывание — присоединение к желчной кислоте таурина или гликокола. Опыты на собаках с фистулой желчного пузыря показали, что самым мощным холеретическим действием из исследованных препаратов обладает дехолин — увеличение желчной секреции на 106%. Присоединение таурина или гликокола (дехаид № 14) снижает холеретическую активность соединения. Бычья желчь и препарат бильрон, содержащие неокисленные желчные кислоты, значительно уступают по силе действия окисленным желчным кислотам (табл. 1).

Дальнейшие исследования Айви [7] и его сотрудников [8—13], Баржетон с сотрудниками [14] были проведены с химически чистыми про-

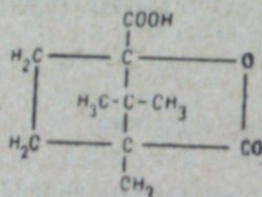
отличаются количеством ядер и карбоксильных групп. Холеретическому действию способствует молекулярный вес соединения и наличие фенольного гидроксидла. Шаброль считает, что холеретические свойства не являются исключительной привилегией определенного класса ароматических кислот, важно лишь наличие карбоксильной группы. На величину холеретической активности влияет фенольный гидроксил, количество ядер и молекулярный вес.

Действительно, сравнительное исследование активности бензоата и нафтоата натрия показывает, что бензоат (одно ядро) лишен холеретического действия, тогда как нафтоат (два ядра) утраивает объем желчной секреции. Продукт конденсации двух молекул бензоата — бензоил-бензоат также обладает холеретическим действием. Разумеется, наличие одного или нескольких ароматических ядер не обуславливает холеретические свойства соединения. Достаточно упомянуть фолликулин, кортизон, которые имеют в основе циклопентанофенантроновый скелет и не увеличивают секрецию желчи.

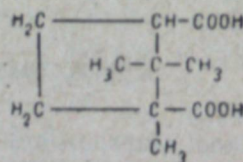
Шаброль придает важное значение карбоксильной группе. Многочисленные холеретики имеют группу —COOH, и в ряде случаев ее роль в осуществлении холеретического действия вполне доказуема. Так, если в α -нафтойной кислоте заменить —COOH на —SO₃H, то полученная α -нафталинсульфокислота на желчную секрецию не повлияет.

 α -нафтойная кислота α -нафталинсульфокислота

Введение в соединение второй карбоксильной группы не вызывает усиления холереза. Камфановая кислота, имеющая одну группу —COOH, более активна, чем камфарная, полученная превращением —CO в —COOH. Тем не менее группа —COOH не обязательна для наличия у соединения холеретических свойств.



Камфановая кислота

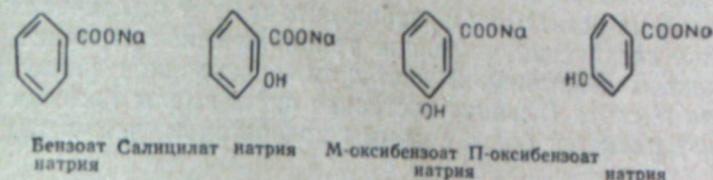


Камфарная кислота

Возможно, что имеет значение солеобразующая способность карбоксильной группы, позволяющая получать хорошо растворимые в воде соединения.

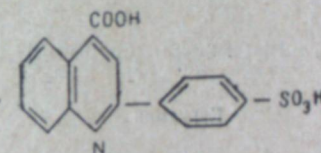
Существенное значение для холеретических свойств соединения имеет фенольный гидроксил. Бензоат и п-оксибензоат натрия не активны, салицилат имеет непостоянную активность, тогда как м-оксибен-

зоат в дозе 0,1 г/кг обладает выраженным холеретическим действием (увеличение объема желчи и плотного остатка на 100% за 2 ч).



Таким образом, группа —OH может придать ароматическому соединению определенную холеретическую активность, но при этом имеет значение положение гидроксила по отношению к карбоксильной группе. Введение второго гидроксила обычно увеличивает активность соединения, но третий гидроксил существенно не изменяет холеретического действия вещества. Это положение справедливо как в отношении фенолов, так и ароматических кислот. Алкогольный гидроксил, в отличие от фенольного, в большинстве случаев не влияет на холеретические свойства.

Наличие фенольного гидроксила, конечно, недостаточно, чтобы придать бензольному ядру холеретические свойства. Например, трибромфенол холеретическим действием не обладает. Сульфогруппа —SO₃H, по-видимому, ослабляет холеретические свойства соединения. Например, α -фенилцинониновая кислота — довольно сильный холеретик, тогда как ее сульфопроизводное лишено холеретического действия.

 α -сульфопенилцинониновая кислота

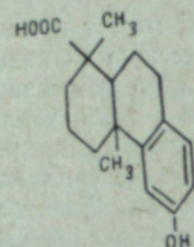
Гваякол активен, а сульфогваякол на желчеобразование не влияет [17].

Наконец, на величину холеретической активности вещества влияет молекулярный вес. Этим можно отчасти объяснить усиление холеретического действия ароматических кислот вследствие галоидирования (дибром- и диодсалициловые кислоты активнее салициловой кислоты) и увеличения количества ядер. Но не следует забывать, что многие соединения с большим молекулярным весом не обладают холеретическими свойствами.

На основании исследования более 50 ациклических соединений Шаброль считает, что вещества жирного ряда бедны холеретиками по сравнению с циклическими соединениями. Определенный интерес представляют только три вещества: олеат натрия, хлоралоза и монохлорацетат натрия.

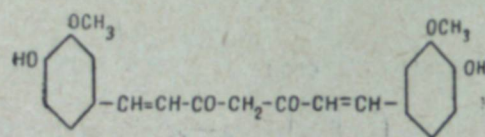
Таким образом, на основании исследований Шаброля и его сотрудников, можно прийти к выводу, что холеретические свойства нельзя связать ни с одним классом органических веществ, но более перспективными являются поиски холеретиков среди полициклических соединений, к которым относятся и натуральные желчные кислоты.

Следующий этап в синтезе и изучении холеретических веществ начинается примерно с 1950 г. Исследователи исходили из строения натуральных желчных кислот, которые, как известно, являются мощными холеретическими агентами. Оказалось, что многие циклические и гетероциклические соединения, имеющие трициклическое строение, обладают холеретическим действием. В частности, производное фенантрена — подокарповая кислота (главная составная часть смолы яванских деревьев *Podocarpus*) является более сильным холеретиком, чем дегидрохолевая кислота.



Подокарповая кислота

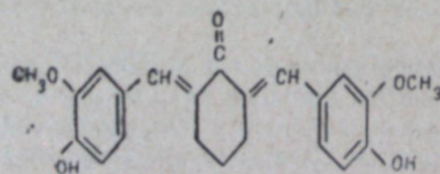
Другая серия трициклических соединений имеет в основе продукт конденсации ванилина и циклогексанона. Ванилин входит в состав одного из действующих начал куркумы — куркумина, что и побудило заняться изучением холеретического действия его производных. Исследование



Куркумин

холеретического действия ванилината и гомованилината натрия и их бисульфитных производных на собаках с фистулой общего желчного протока показало, что гомованилинат натрия действует на желчеобразование в 2—2,5 раза сильнее, чем ванилинат. Бисульфитные производные холеретическими свойствами не обладают [18]. Следовательно, подтверждается, что группа —SO₃Na угнетает холеретическую активность.

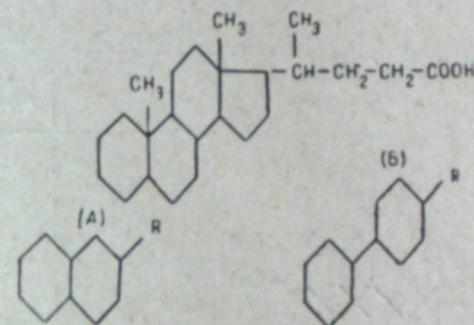
Изучение соединений, в которых две молекулы ванилина связаны различными промежуточными группировками, позволило получить сильное холеретическое средство ванилон (диванилилциклогексанон) [19]. Это вещество обладает холеретическим и холагоговым действием. Введе-



Диванилилциклогексанон

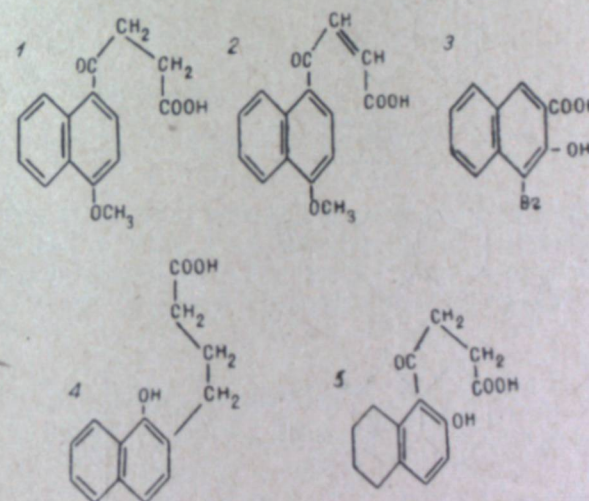
ние ванилона белым крысам и морским свинкам в двенадцатиперстную кишку повышает холерез на 400—600% [20, 21]. Препарат мало токсичен.

Бюртнер [22—24] синтезировал ряд бициклических соединений, взяв за основу системы А и Б, которые можно получить из холановой кислоты, лишив последнюю двух ядер и двух метильных групп.



Проверка холеретической активности соединений типа А проведена Гунтер [25], а типа Б — Кук [26]. Следует напомнить, что Шаброль еще в 1930 г. отметил сильные холеретические свойства нафтоата и оксинфтоата натрия.

Гунтер в опытах на собаках с фистулой общего желчного протока обнаружил ряд сильных холеретиков, в частности β-(1-метокси-4-нафтоил)-пропионат (1), β-(1-метокси-4-нафтоил)-акрилат (2), 1-бром-2-гидрокси-3-нафтоат (3), β-(1-гидрокси-2-нафтоил)-пропионат (4) и β-(5, 6, 7, 8-тетрагидро-2-гидрокси-1-нафтоил)-пропионат (5).



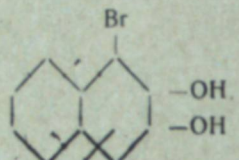
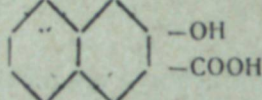
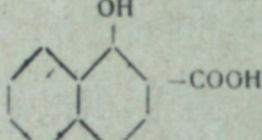
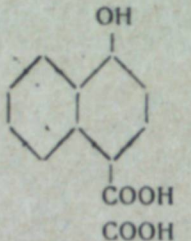
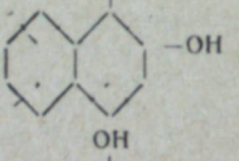
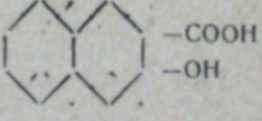
Самым сильным холеретиком из этой группы соединений оказался иктерил — β-(1-метокси-4-нафтоил)-пропионат. Он увеличивает желчную секрецию крыс на 500%, не проявляя холагогового действия. Препарат мало токсичен и хорошо переносится [27]. Аналогичные результаты получены на кроликах [28].

Активные соединения этого класса содержат метоксигруппу. Большинство из них имеет кетопропионовую или акриловую боковую цепочку. Удлинение боковой цепи (больше 4 углеродов) влечет за собой ослабление холеретического действия.

Анализ табл. 3 позволяет отметить определенную роль структурной изомерии. Холеретическое действие соединения 3 и холеретическое дей-

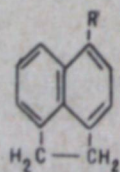
ствие соединения 5, отличающихся друг от друга лишь положением групп —ОН и —СООН в 1 и 2-м положениях, находятся в отношении 1 : 10. Введение второй группы —ОН снижает холеретическое действие (препараты 3 и 6).

Таблица 3

Гунтер [25]	Холеретическая активность, %*
1 	145
2 	120
3 	66
4 	1
5 	6
6 	2

* Действие дегидрохолевой кислоты принято за 100%.

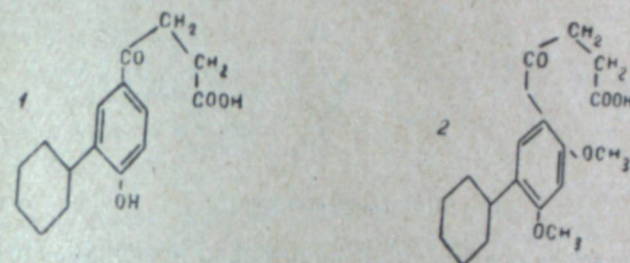
Ряд активных соединений имеется и среди производных аценафтена, однако они менее активны, чем дегидрохолевая кислота. Большинство



Производные аценафтена

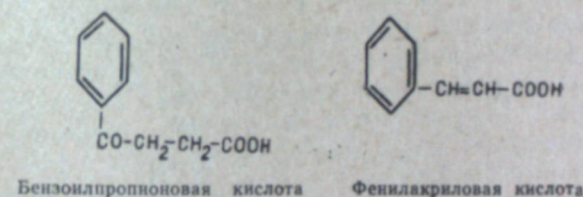
наиболее сильных холеретиков этой группы имеет боковую непредельную цепочку с кетонной группой, хотя самым активным соединением является β-аценафтенакрилат.

Бюртнер, как указано выше, синтезировал также соединения типа Б, причем β-(2,4-диметокси-5-циклогексенил-бензоил)-пропионат оказал-

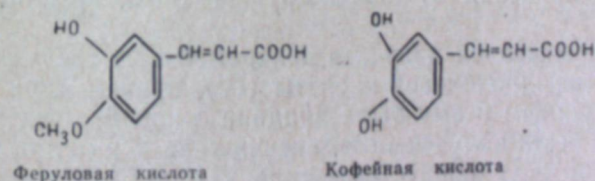


ся более сильным и длительно действующим холеретиком, чем дегидрохолевая кислота.

Среди моноциклических соединений, полученных Бюртнером, наиболее интересными оказались производные бензоилпропионовой и фенилакриловой кислот.



Активные вещества этого ряда имеют в положении 2 гидроксильную или метоксильную группу, причем в случае феруловой (3-окси-4-метоксикоричная) и кофейной (3, 4-диоксикоричная) кислот отчетливо видна усиливающая роль метоксильной группы. Холеретическая активность



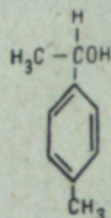
этих соединений соответственно 119 и 64 (за 100 принята активность дегидрохолевой кислоты) [25].

Кофейная кислота входит в состав действующего вещества артишока — цинарина (1,4-дикофеинхиная кислота) и, по-видимому, обуславливает его холеретическое действие. По активности цинарин сходен с дегидрохолатом натрия.

Сильным холеретиком является 1-фенилпропанол (феликур), который резко усиливает выделение желчи, желчных кислот и билирубина [29, 30].

К моноциклическим соединениям относится и одно из действующих веществ эфирного масла куркумы — п-толилметилкарбиноловый эфир

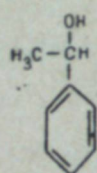
монокамфарной кислоты, оказавшийся в опытах на собаках желчегонным средством. Диэтаноловая соль этого соединения вследствие лучшей растворимости и меньшей токсичности применяется в клинике в качестве холеретика. По мнению Фромгерц [31] и Гунтер [25], холерети-



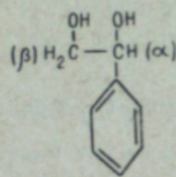
П-толилметилкарбинол

ческое действие этого соединения сравнительно невелико. Поэтому Дельфо и Менье [32] заменили диэтанолмин в п-толилметилкарбиноловом эфире монокамфарной кислоты профенамином (бис-фенил-3-пропилэтиламин). У собак с фистулой общего желчного протока полученное соединение в дозах 20 мг/кг и более при введении внутрь вызывало увеличение желчеотделения на 21—400%.

Исследование холеретического действия производных фенилметилкарбинола и фенилгликоля на крысах показало, что фенилгликоль менее активен (примерно в полтора раза), чем фенилметилкарбинол. Введение



Фенилметилкарбинол



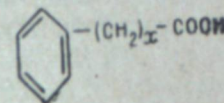
Фенилгликоль

боковой цепочки в положение 4 в фенилметилкарбиноле понижает холеретическую активность соединения; это понижение активности менее выражено для метилового производного (п-толилметилкарбинол) и сильнее сказывается при введении этиловой группы (п-этилфенилметилкарбинол) [33—35].

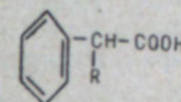
Линель [36] попытался получить холеретические соединения, сохранив ядра С и Д дегидрохолевой кислоты (IV), причем ядро Д было оставлено ненасыщенным и ему была придана 5 или 6-я углеродная форма. В результате были получены соединения типа V или при присоединении дополнительно еще одного ядра типа VIII и IX. Путем раскрытия ядра Д были получены соединения типа VI и VII [37].

Многие из полученных соединений оказались сильными холеретиками, некоторые из них по своей активности превосходят дегидрохолевую кислоту. В частности, фенилэтилуксусная и дифенилуксусная кислоты в опытах на крысах вызвали усиление желчеотделения более чем в три раза. Оптические изомеры (d, l, r) фенилэтилуксусной кислоты оказывают сходное холеретическое действие [38]. Эти результаты побудили Редель [37] специально заняться исследованием холеретических свойств фенилалкиловых кислот с целью установления влияния боковой цепочки на холеретическую активность соединения. Опыты проводились на крысах. Оказалось, что кислоты с прямой цепью не обладают холеретическим действием, тогда как соответствующие фенилалкиловые кислоты с

разветвленной цепью являются холеретиками. Что касается длины боковой цепочки, то максимальный желчегонный эффект наблюдается у фенилэтилуксусной кислоты (R=этил).



X=1 фенилуксусная кислота,
X=2 β-фенилпропионовая кислота,
X=3 γ-фенилмасляная кислота



R=H фенилуксусная кислота,
R=CH α-фенилпропионовая кислота,
R=CH₂-CH₂ α-фенилмасляная кислота

Холеретическое действие соединения уменьшается при укорочении или удлинении радикала и полностью исчезает при R=7.

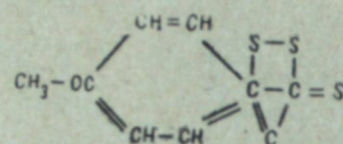
Авторы предполагают, что разница в холеретической активности изомеров с прямой и разветвленной цепью зависит не от различного отношения к печеночной клетке, а обусловлена их β-окислением, что ведет к превращению β-фенилпропионовой и γ-фенилмасляной кислот в неактивные бензойную и фенилуксусную кислоты. Редель допускает, что с разветвленной цепью устойчивы к β-окислению. Редель допускает, что влияние длины боковой цепи на холеретическую активность зависит от изменения гидрофильно-липофильного равновесия исследуемых веществ в связи с изменением R.

Довольно сильные холеретики были найдены среди производных салициловой кислоты. Еще Шаброль с целью выяснения значения молекулярного веса для силы действия холеретиков установил, что салицилат натрия обладает слабым и непостоянным действием на желчеотделение, тогда как дибром- и диодсалицилат натрия в тех же дозах увеличивает желчную секрецию соответственно в два и три раза. Наряду с увеличением объема секретируемой желчи увеличивается и плотный остаток.

С учетом потенциальных возможностей салициловой кислоты как холеретика в 1952—1953 гг. были исследованы некоторые ее производные. Салициламид по силе действия на желчеотделительную функцию собак сходен с салицилатом натрия. N-ацетилсалициламид в дозе 0,1 г/кг обладает холеретическим действием и вызывает жировую дегенерацию печени. Наиболее ценным препаратом этой группы оказался п-оксифенилсалициламид (дриол, оксафенамид). В дозе 0,01—0,1 г/кг он вызывает увеличение желчной секреции на 350—550%. Максимальный эффект наблюдается через 10 мин после внутривенного введения вещества [40]. Повторное введение вызывает постоянное увеличение желчной секреции. При равных дозах дриол гораздо более активен, чем N-ацетилсалициламид и дегидрохолат натрия. Препарат не токсичен, не вызывает изменений со стороны внутренних органов.

Благоприятно влияет на силу холеретического действия соединения введение серы. Обнаружены холеретически активные вещества среди производных тетрагидрохинолинсульфокислоты, содержащих эстерифицированную серу [41]. Курильский [42] исследовал новый класс холеретиков — сернистых производных с общей формулой R—C₃HS₂, в которой R — бензольное ядро с боковой углеродной цепью. Наиболее активным оказался 3-параметоксифенил-4,5-дитио-1-тионциклопентан или тритиопараметоксифенилпропан. Эндерс [43] назвал это соединение ане-

толтритион, хотя в молекуле всего одна тионовая связь — $\text{C}=\text{S}$. Введение серы в анетол, содержащий холеретически активную метоксильную группировку, позволило получить ценный холеретик: увеличение желчеотделения у собак от дозы 10 мг/кг составляет 400%, причем увеличивается и плотный остаток желчи. Препарат мало токсичен. Благодаря наличию серы тритиопараметоксифенилпропан, помимо холеретического действия,



Тритиопараметоксифенилпропан

влияет на азотистый баланс, стимулируя образование мочевины, увеличивает содержание глутатиона в крови.

Холеретическим действием обладают и некоторые ациклические вещества. Шаброль еще в 1931 г. выявил на собаках сильное холеретическое действие монохлорацетата натрия. Гунтер [25] подтвердил холеретические свойства этого соединения и показал, что оно превосходит по силе холеретического действия другие α - и β -галоидные жирные кислоты. Холеретическим действием обладают олеиновая кислота и некоторые производные масляной кислоты. Так, действие на желчеотделение натриевой соли α -(1-оксидиклогексил)-масляной кислоты в дозе 25—200 мг/кг примерно такое же, как и дегидрохолата натрия, но длительность действия в 2—2,5 раза больше, а в расчете на равнотоксичные дозы α -(1-оксидиклогексил)-масляная кислота в 5—6 раз активнее дехолина. В организме происходит дегидрирование с образованием α -циклогексиден-масляной кислоты, переходящей затем в α -оксомасляную и муравьиную кислоты [44, 45]. Препарат не токсичен.

Борнман [46—48] исследовал на морских свинках, крысах и кроликах холеретическое действие алифатических спиртов и некоторых их этерифицированных производных. Изученные им спирты (гликоль, ди-, три-, гекса-, гептаглицоль, 1, 3-бутандиол, 1, 2, 3-бутантриол) не обладают холеретическими свойствами. Метилловые и этиловые замещенные 1, 3-бутиленгликоля резко усиливают выделение желчи. При введении в желудок крысы в дозе 5 мг/кг 2,2-диметилпентадиола (2,2,4-триметилбутиленгликоль) количество выделяемой желчи увеличивается на 171%, 2-этиленпентадиола (2-этил-4-метилбутиленгликоль) — на 151%, 2-этилбутиленгликоля — на 150%. Таким образом, наиболее сильным холеретиком в этой группе соединений является 2,2,4-триметилбутиленгликоль, холеретическая активность которого превосходит по силе и длительности действие дехолина.

Резюмируя изложенный материал, можно сделать вывод, что холеретическое действие не является свойством какого-либо определенного класса химических веществ. Холеретики мы встречаем среди совершенно различных циклических и ациклических соединений. Создается впечатление, что холеретическая активность, как, впрочем, и многие другие физиологические свойства химических веществ, не укладывается в принципы классической теории строения органических соединений, определяющей строение молекулы, как последовательность связи атомов друг с другом. Общность свойств, обуславливающих холеретическую актив-

ность соединения, возможно, следует искать, изучая геометрию молекул холеретиков, т. е. исследуя истинное расположение этих атомов, составляющих молекулу в пространстве, включая расстояние между ними. Накапливается значительный материал, указывающий, что физиологическая активность непосредственно связана с внутримолекулярными расстояниями, которые каким-то, еще не известным нам образом должны быть согласованы со строением определенных реактивных систем тканей [49]. Можно полагать, что путем применения физико-химических методов исследования (в первую очередь рентгеноструктурного анализа) удастся обнаружить специфические особенности строения соединений, обладающих холеретическим действием.

Томский
медицинский институт

Поступила в редакцию
30/IX 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Brugsch, H. Horsters. Z. ges. exp. Med., 38, 367 (1923).
2. Th. Brugsch, H. Horsters. Klin. Wschr., 2, 1538 (1923).
3. Ю. А. Петровский. Внешняя секреция печени. 1947.
4. G. Bizard, J. Vanlerenberge. J. Physiologie, 48, 207 (1956).
5. G. Bizard, J. Paris. Rev. internat. hepatol., 7, 437 (1957).
6. A. Berman, E. Snapp, A. Ivy, A. Atkinson, V. Hough. Amer. J. digest. Dis., 7, 333 (1940).
7. A. Ivy, J. Amer. med. Ass., 117, 1151 (1941).
8. H. Doubilet. Proc. Soc. exp. Biol., 36, 687 (1937).
9. W. Hoehn, R. Johnson. J. Amer. pharm. Ass., 35, 296 (1946).
10. M. Litter, M. Martinez. Rev. Asoc. med. argent., 63, 205 (1953).
11. M. Litter, M. Martinez. Rev. Asoc. med. argent., 67, 270 (1953).
12. M. Litter, M. Martinez. Rev. Asoc. med. argent., 69, 15 (1955).
13. M. Litter, M. Martinez. Rev. Asoc. med. argent., 69, 57 (1955).
14. D. Bargeton, J. Salesse, J. Barber, C. Delavierre. Arch. int. Pharmacodyn., 90, 18 (1952).
15. F. Grodins, A. Berman, A. Ivy. J. Labor. clin. Med., 27, 181 (1941).
16. E. Chabrol, R. Charonnat. Journees Therapeut. de Paris, 295 (1956).
17. М. К. Петрова. Z. Phys. chem., 74, 429 (1911).
18. F. Mercier, M. Sestier, J. Farbe. J. Physiol., 48, 63 (1956).
19. E. Vincke, H. Never. Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol., 190, 733 (1938).
20. J. La Barre. C. R. Soc. Biol., 149, 843 (1955).
21. J. La Barre. Journees Therapeut. de Paris, 355 (1956).
22. R. Burtner, J. Brown. J. Amer. chem. Soc., 73, 897 (1951).
23. R. Burtner, J. Brown. J. Amer. chem. Soc., 75, 2334 (1953).
24. R. Burtner, J. Amer. chem. Soc., 75, 2341 (1953).
25. M. Gunter, K. Kim, D. Magee, H. Ralston, A. Ivy. J. Pharmacol., 99, 465 (1950).
26. D. Cook, R. Bianchi, W. Hamburger. J. Pharmacol., 100, 421 (1950).
27. J. La Barre. C. R. Soc. Biol., 149, 1293 (1955).
28. A. Halama. Wiener med. Wochenschr., 105, 545 (1955).
29. G. Döpke. Münchener med. Wochenschr., 97, 1741 (1955).
30. H. Brügel, O. Döcker, O. Mertz. Dtsch. med. Wochenschr., 81, 1679 (1956).
31. K. Fromherz. Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol., 200, 571 (1943).
32. J. Delphaut, H. Meunier. Therapie, 10, 508 (1955).
33. W. Kalow. Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol., 206, 35 (1949).
34. W. Kalow. Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol., 206, 43 (1949).
35. W. Kalow. Arch. exp. Pathol. u. Pharmacol., 207, 696 (1949).
36. W. Linel, D. Mathieson, G. Williams. Nature, 167, 237 (1951).
37. J. Redel, J. Salesse, I. Martinaut. Bull. Soc. chim. biol., 37, 1189 (1955).
38. J. Redel, J. Cottet, I. Salesse. C. R. Acad. Sci., 243, 926 (1956).
39. S. Baloueff. Arch. int. Pharmacodyn., 89, 237 (1952).
40. R. Charlier. Arch. int. Pharmacodyn., 94, 103 (1953).

41. M. Loeper, D. Bargeton, J. Cottet, J. Parodi. C. R. Soc. Biol., 139, 157 (1945).
42. R. Kourilsky, B. Halpern, O. Gaudin. Journees therapeut. de Paris, 381 (1956).
43. A. Enders. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak., 222, 249 (1954).
44. R. Morin, J. Maillard, M. Bernard. Sem. hopitaux. Sem. therap., 34, 230 (1958).
45. M. Girard, B. Blanc. Lyon. med. 199, 299 (1958).
46. G. Bornmann. Arzneimittelf., 2, 122 (1952).
47. G. Bornmann. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak., 228, 203 (1956).
48. G. Bornmann. Arch. exp. Pathol. u. Pharmak., 228, 367 (1956).
49. Н. К. Кочетков. Вестн. АМН СССР, 1, 8 (1959).

О. Л. СЕМОВСКИХ

О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ПРОТЕОЛИТИЧЕСКИХ ФЕРМЕНТОВ АХОРИОНА ШОНЛЕЙНА

Протеолитические ферменты грибов-дерматофитов привлекали внимание ряда исследователей [1—10], однако многие детали до сих пор оставались невыясненными. Так, недостаточно изучены свойства протеолитических ферментов возбудителя парши (*Achorion Schönleini*), вопросом, насколько сложной является эта ферментная система и как изменяется протеазная активность грибкицы в связи с изменением азотистого состава питательной среды, возраста гриба, действия других факторов. Все это несомненно имеет отношение ко многим жизненно важным свойствам гриба, в какой-то степени уточняет особенности питания паразита и, следовательно, объясняет приспособляемость организма к условиям существования. С этой точки зрения познание протеолитических ферментов должно представлять не только теоретический, но и практический интерес. Настоящее сообщение касается результатов исследования по затронутым вопросам.

Методика исследования

В качестве ферментного препарата служили водные вытяжки из грибкицы двух грибов — обыкновенного и мучнистого вариантов *Achorion Schönleini* (ахориона Шонлейна). Для полноты извлечения протеолитических ферментов навеска воздушно-сухой грибкицы, собранная со среды Сабуро или других азотсодержащих сред (в последнем случае для изучения влияния азотистых веществ питательной среды на протеазную активность грибкицы), тщательно растиралась в ступке с 50-кратным количеством дистиллированной воды. Полученная масса выдерживалась при комнатной температуре в течение 12 ч в присутствии антисептика толуола, затем центрифугировалась, и центрифугат использовался для опыта. Приготовленные таким образом вытяжки смешивались с ~5%-ным раствором желатины, приготовленным на фосфатном буфере с pH 6,9 в соотношении 1 : 5. Гидролиз белка проводился при температуре 37° в присутствии толуола. О наличии протеиназ в экстракте и их активности судили по нарастанию в реакционной смеси продуктов расщепления белка полипептидов. Критерием для суждения о действии пептидаз являлось накопление азота аминокислот. О присутствии и активности дезаминаз судили по количеству образующегося аммиака.

Пробы для определения указанных форм азота отбирались через 0,24, 48 ч с момента начала гидролиза. Каждый раз ставились контрольные пробы — пробы с таким же количеством ферментного экстракта, инактивированного кипячением. Чтобы судить о степени расщепления желатины в различных опытах, проводилось определение общего азота реакционной смеси. О количестве полипептидов судили по разнице меж-

ду остаточным азотом и суммой азота аминокислот и аммиака. Общий и остаточный азот определялся по Къельдалю, азот аминокислот — медным способом, азот аммиака — по Конвею.

Свойства протеаз изучались при различных условиях в зависимости от поставленной цели. Изучено влияние *pH* на активность ферментов, действие активаторов и парализаторов, способность ферментов расщеплять белки различного происхождения.

Влияние концентрации водородных ионов изучалось в пределах *pH* от 2,0 до 11,0. Из активаторов были использованы цистеин и сероводород (на каждые 12,5 мл экстракта из грибки было взято 120 мг цистеина или 40 мг сернистого натрия). Из ингибиторов употребляли ионы серебра (реактив на карбоксильную группу), азотистокислый натрий, формальдегид, ионы одно- и двухвалентной ртути (реактивы на аминную группу), фенилгидразин, бисульфит и анилин (реактивы на альдегидную группу). Помимо перечисленных веществ, из парализаторов применялись еще ионы тяжелых металлов (Cu^{++} , Fe^{++}) и йод. Ртуть использовалась в виде HgCl_2 и HgNO_3 ; медь и железо — в виде солей хлористо-водородной кислоты. Концентрация всех парализаторов в одном опыте была одинаковой (10^{-3} или 10^{-5} моля). Действие активаторов и парализаторов изучалось при определенном значении *pH* в соответствии с данными Холден [11].

Способность протеаз расщеплять белки различного происхождения изучена нами на примере желатин, казеина, белков гороха и пшеницы, яичного альбумина, сывороточного альбумина и глобулина, проколлагена и водорастворимых белков кожи человека и свиньи, белков волос. Для изучения влияния азотистых веществ питательной среды на протеазную активность гриба употреблялась грибка, собранная со среды с белком, пептоном, гликоколом или азотнокислым калием.

Особенностью методики, применяемой для изучения влияния возраста гриба и количества его пересевов на протеазную активность, являлось то, что в первом случае исследовалась грибка одного и того же посева, но разного сбора, а во втором случае — грибка, засеваемая в одно и то же время года, но разных генераций. Наконец, при изучении влияния сроков хранения грибки нами использовалась грибка одного посева, но разных сроков хранения (от 1 месяца до 3 лет), а при изучении влияния условий высушивания — грибка свежая, высушенная в ацетоне или при температуре 37° . Каждая серия опытов ставилась минимум 4—5 раз.

Результаты исследований

Предварительные опыты, поставленные нами с целью проверки протеолитической активности ферментного препарата, приготовленного по описанной методике, показали, что желатина расщепляется водными экстрактами из грибки обыкновенного и мучнистого вариантов ахориона Шонлейна до веществ, не осаждающихся трихлоруксусной кислотой, аминокислот и аммиака. Так, остаточный азот под влиянием вытяжки из грибки обыкновенного варианта грибка в одном из опытов за 48 ч увеличился с 109,4 до 547,0 мг-%, азот аминокислот — с 9,4 до 22,4 мг-%, азот аммиака — с 0,0 до 8,4 мг-% (табл. 1). Разница между остаточным азотом и суммой азота аминокислот и аммиака позволяла судить о количестве образующихся полипептидов. Как видно, количество полипептидов резко увеличивалось.

Цифровые данные предварительных опытов позволили судить о том, что протеолитическая система ахориона Шонлейна (обыкновенно-

Таблица 1

Расщепление желатин водными экстрактами из грибки ахориона Шонлейна (обыкновенный вариант)*

Проба	Азот, мг-%								
	общий	остаточный			аминокислот			аммиака	
		0 ч	24 ч	48 ч	0 ч	24 ч	48 ч	0 ч	24 ч
Контроль	582,4	109,4	109,4	109,4	9,4	9,4	9,4	0,0	0,0
Опыт	584,7	109,4	530,9	547,0	9,4	18,2	22,4	0,0	8,4

* Цифровой материал для мучнистого варианта грибка в ряде случаев нами не приводится, так как в опытах с этим дерматофитом наблюдается аналогичная картина. Не приводятся иногда данные и контрольных проб в силу отсутствия изменений в остаточном азоте, азоте аминокислот и аммиака.

го и мучнистого вариантов) представляет комплекс ферментов, состоящий из протеиназ и пептидаз, а также прийти к заключению о наличии в ферментной системе дезаминаз. Эти данные свидетельствовали также о том, что протеиназная активность грибка выше, чем пептидазная и дезаминазная: остаточный азот интенсивно нарастал по мере процесса гидролиза, нарастание азота аминокислот и аммиака было незначительным. Не исключена возможность, что в механизме поражения макроорганизма немаловажная роль принадлежит протеиназе как ферменту, наиболее активно действующему на белки.

Так как активность пептидаз была низкой, мы пытались усилить действие этих ферментов ионами марганца, магния, кальция, цинка, которые, по данным некоторых авторов [12], могут участвовать в образовании активного металлсодержащего комплекса ферментов. Однако пептидазная активность оставалась низкой — гидролиз в контрольных и опытных пробах совершался с одинаковой скоростью, а в случае ионов цинка наблюдалось даже торможение процесса расщепления белков. По-видимому, пептидазы ахориона Шонлейна не являются металлсодержащими ферментами. Применяемый нами метод фракционного автолиза [13] также подтвердил вывод о сравнительно низкой пептидазной активности.

Следует отметить, что извлечение протеиназ методом фракционного автолиза заканчивалось в течение 40—48 ч, в то время как выход пептидаз совершался 10—12 суток. Более быстрое извлечение протеиназ из грибки наводило на мысль о том, что протеиназы по сравнению с пептидазами менее прочно связаны с протоплазматическим содержимым клеток.

Опыты показали также, что протеиназы возбудителя парши обладают большой активностью. Водные экстракты из грибки, приготовленные 1 : 50 и взятые по отношению к 5%-ному раствору желатин как 1 : 5 расщепляли ее за 24 ч в нейтральной среде в большинстве случаев на 80—95%.

Потенциальные возможности в смысле изменения протеолитической активности у грибка огромные: протеолитическая активность их изменялась в широких пределах и зависела от химической природы азотистых веществ питательной среды, возраста гриба и других факторов. Так, протеолитическая активность грибки, собранной со среды с пептоном (среды Сабуро), была выше, чем из среды с желатиной, гликоколом или азотнокислым калием (табл. 2).

Наибольшей активностью обладала молодая грибница, наименьшей — старая. Расщепление желатины за 24 ч до веществ, неосаждающихся трихлоруксусной кислотой, экстрактами из грибницы обыкновенного варианта ахориона Шонлейна в возрасте одного месяца выражалось 577,5 мг-%, в возрасте трех месяцев — 560,0 мг-%, четырех — 539,0 мг-%, шести — 465,5 мг-% и девяти — 322,8 мг-%.

Таблица 2

Влияние азотистых веществ питательной среды на протеолитическую активность грибницы ахориона Шонлейна (обыкновенный вариант)

Источник азота	Азот, мг-%				
	общий	остаточный		аминокислот	
		0 ч	24 ч	0 ч	24 ч
Пептон	612,5	105,0	577,5	11,2	22,4
Гликокол	612,5	105,0	518,0	11,2	16,8
KNO ₃	612,5	105,0	224,0	11,2	11,2
Желатина	612,5	105,0	213,5	11,2	11,2

Возраст гриба влиял не только на активность протеиназ, но и пептидаз. Активность последних с увеличением возраста гриба тоже постепенно падала. Так, если прирост азота аминокислот под влиянием 3-месячной грибницы обыкновенного варианта за 24 ч составлял 42,0 мг-%, то под влиянием экстрактов из 6-месячной грибницы он был равен только 23,8 мг-%.

Протеолиз желатины экстрактами из грибницы мучнистого варианта ахориона по сравнению с гидролизом, совершающимся под влиянием вытяжек из мицелия обыкновенного штамма, во всех случаях характеризовался более высокими цифрами. Так, если расщепление желатины под влиянием вытяжки из грибницы 6-месячного мучнистого варианта гриба выражалось 535,0 мг-% остаточного азота, то под влиянием обыкновенного его варианта того же возраста только 465,5 мг-%. Очевидно, протеолитическая активность изучаемых грибов неодинакова: у мучнистого варианта она выше, чем у обыкновенного.

Из опытов вытекает также, что наибольшей протеолитической активностью обладала свежая грибница, затем грибница, высушенная в термостате при температуре 37° и, наконец, в ацетоне (табл. 3). Довольно высокая протеолитическая активность грибницы, консервированной высушиванием в термостате, позволила использовать ее в качестве ферментного препарата для сравнительного изучения протеазной активности мицелия обоих грибов, выращенных при различных условиях.

Количество генераций в пределах 20—25 не оказывало заметного влияния на активность протеолитических ферментов изучаемого нами грибка. Активность ферментов колебалась в широких пределах, но не зависела от указанного фактора (табл. 4). Как видно, экстракты из грибницы первой генерации расщепляли желатину на 82,7%, шестой генерации — на 79,1, одиннадцатой — на 69,5, восемнадцатой — на 91,6 и двадцать пятой — на 81,2%. Бояться «перерождения» грибка в смысле изменения протеазной активности его не было основания.

Хранение грибницы, консервированной высушиванием в термостате при температуре 37°, не приводило к быстрому падению ее протеолитической активности. Грибница, хранившаяся в течение одного месяца, расщепляла желатину за 24 ч на 86,7%, хранившаяся в течение 4 ме-

сяцев — на 75,7, в течение одного года — на 64,6 и трех лет — на 57,3%. Это свидетельствует об устойчивости ферментов по отношению к условиям внешней среды.

Характерно также, что протеазы ахориона Шонлейна проявляли свое действие в широких пределах изменения pH среды (от 2,0 до 11,0). Оптимум действия этих ферментов лежал в нейтральной среде. Кислая среда (pH 2,0—4,0) тормозила действие ферментов. В щелочной среде

Таблица 3

Влияние условий высушивания грибницы на ее протеолитическую активность (обыкновенный вариант)

А з о т, мг-%							% расщепления белка
общий	остаточный		аминокислот		аммиака		
	0 ч	24 ч	0 ч	24 ч	0 ч	24 ч	

Грибница свежая

538,3 | 98,0 | 301,0 | 7,0 | 21,0 | 0,0 | 8,4 | 44,1

Высушенная при температуре 37°

538,3 | 98,0 | 245,0 | 7,0 | 19,6 | 0,0 | 8,4 | 37,1

Высушенная в ацетоне

560,0 | 94,5 | 196,0 | 7,0 | 7,0 | 0,0 | 6,5 | 21,8

(при pH 8,1 и 11,0) ферменты активны, но их активность ниже, чем при pH 7,0. Так, если расщепление желатины до веществ, не осаждающихся трихлоруксусной кислотой, при pH 2,0 составляло 8,0%, то при pH 11,0—76,0 и при pH 7,0—81,3%. В табл. 5 представлены результаты опытов только с обыкновенным вариантом дерматофита, так как различия в ферментативной активности изучаемых грибов в связи с изменением pH реакционной смеси нам установить не удалось.

Таблица 4

Влияние количества пересевов гриба (мучнистый вариант) на протеолитическую активность его грибницы

Количество генераций	Азот, мг-%					% расщеп- ления белка
	общий	остаточный		аминокислот		
		0 ч	24 ч	0 ч	24 ч	
1	595,6	116,6	512,9	7,0	15,4	82,7
6	556,5	105,0	462,0	4,7	10,5	79,1
11	575,5	112,0	434,0	—	—	69,5
18	584,7	112,0	545,2	6,3	9,1	91,6
25	590,0	106,0	499,5	7,0	21,0	81,2

pH реакционной смеси влиял не только на действие протеиназ, но и на активность пептидаз. Прирост азота аминокислот за 24 ч при pH 2,0 составлял 1,4 мг-%, при pH 4,0—4,2, при pH 5,9—13,3, при pH 7,0—34,1, при pH 8,1—40,0 и при pH 11,0—41,6 мг-%. Как видно, активность пептидаз проявлялась при тех же значениях pH — от 2,0 до 11,0.

Обычные для некоторых протеолитических ферментов активаторы — сероводород и цистеин — не повышали действия протеиназ ахориона Шонлейна. Протеолиз желатины в присутствии сероводорода или цистеина по сравнению с гидролизом в контрольных пробах (без активатора) не только не ускорялся, но даже замедлялся (табл. 6).

Как видно, в контрольной пробе расщепление желатины под влиянием ферментов обыкновенного варианта грибка до веществ, не осаждающихся трихлоруксусной кислотой, за 24 ч составляло 48,2%, в то время как в присутствии сероводорода — только 24,3 и в случае цистеина — 34,6%. Так как действие сероводорода и цистеина на протеолитические ферменты обоих грибов было одинаковым, мы в таблице привели результаты только для одного из вариантов грибка.

Таблица 5

Влияние pH на действие протеаз ахориона Шонлейна (обыкновенный вариант)

рН реакцион- ной смеси	А з о т, мг-%					% расщеп- ления белка
	общий	остаточный		аминокислот		
		0 ч	24 ч	0 ч	24 ч	
2,0	523,6	106,4	140,0	7,0	8,4	8,0
4,0	522,2	108,6	150,0	7,0	11,2	11,2
5,9	523,6	101,1	425,6	8,4	21,7	76,5
7,0	520,8	106,4	453,6	7,0	41,1	81,3
8,1	522,2	108,6	422,8	7,0	47,0	75,7
11,0	523,6	103,9	422,2	7,0	47,6	76,0

Следует отметить, что сероводород и цистеин влияли не только на активность протеиназ, но и на действие пептидаз — азота аминокислот в контрольной пробе (без активатора) было тоже больше, чем в опытных пробах. Таким образом, рассмотренное нами свойство характерно для протеолитических ферментов изучаемых грибов. Наряду с ранее упомянутыми свойствами оно говорит о том, что протеазы ахориона Шонлейна близки к трипсину. Это положение хорошо согласуется с литературными данными относительно протеолитических ферментов других грибов-дерматофитов [5, 7, 8].

Таблица 6

Влияние сероводорода и цистеина на активность протеаз (обыкновенный вариант)

Проба	А з о т, мг-%					% расщепления белка
	общий	остаточный		аминокислот		
		0 ч	24 ч	0 ч	24 ч	
Без активатора	525,0	119,0	315,0	8,4	39,2	48,3
С сероводородом	525,0	122,5	220,0	8,4	25,2	24,3
С цистеином	536,7	133,0	273,0	12,6	30,8	34,6

То, что протеолитические ферменты ахориона Шонлейна не активируются сероводородом и цистеином, свидетельствует об отсутствии у этих ферментов реакционноспособной сульфогидрильной группировки. Реакционноспособными группами протеаз ахориона, по-видимому, являются альдегидная, аминная и карбоксильная группы. Это следует из опытов, в которых использовались ингибиторы ферментов.

Тормозящее влияние ингибиторы проявляли при концентрации 10⁻³ моля (табл. 7).

Как видно, сильное парализующее действие на протеолитические ферменты оказывали ионы тяжелых металлов, особенно ионы одновалентной ртути. Так, если в контрольной пробе (опыт 1) расщепление желатины до веществ, не осаждающихся трихлоруксусной кислотой, за 48 ч

Таблица 7

Влияние ингибиторов на активность протеаз ахориона Шонлейна (обыкновенный вариант)

Ингибитор	А з о т, мг-%							% расщеп- ления бел- ка, 48 ч
	общий	остаточный			аминокислот			
		0 ч	24 ч	48 ч	0 ч	24 ч	48 ч	

Опыт 1

Контрольная проба	591,9	114,8	557,5	581,1	11,2	36,4	39,2	97,7
Анилин	591,9	114,8	502,2	559,6	11,2	36,4	36,4	93,2
FeCl ₂	575,5	112,0	409,5	434,0	10,5	21,0	—	69,5
CuCl ₂	591,1	114,8	369,5	412,0	11,2	28,0	28,0	64,4
AgNO ₃	591,9	114,8	365,9	405,5	11,2	26,6	28,0	60,9
Йод	591,9	116,4	333,6	391,0	11,2	28,0	30,8	57,7
HgNO ₃	595,6	118,4	340,0	376,6	11,2	28,0	28,0	54,1
NgCl ₂	590,1	114,8	294,9	326,4	11,2	28,0	29,4	44,5

Опыт 2

Контрольная проба	564,5	95,8	319,2	409,9	—	—	—	66,9
Формальдегид	564,5	95,8	295,7	386,4	—	—	—	62,0
NaNO ₂	564,5	95,8	292,3	383,0	—	—	—	61,2
Бисульфит	564,5	95,8	295,7	376,3	—	—	—	59,8
Фенилгидразин	562,8	94,1	215,0	302,4	—	—	—	44,5
HgCl ₂	562,8	94,1	187,2	262,1	—	—	—	35,8

составляло 97,7%, то в присутствии ионов двухвалентной ртути гидролиз выражался 44,5%. Довольно сильное угнетающее действие на протеазы ахориона Шонлейна оказывали также ионы йода и серебра. Расщепление желатины за указанный промежуток времени в первом случае составляло 57,7, во втором — 60,9%.

Ионы ртути и серебра являются характерными реактивами на определенные реакционноспособные группы в ферменте. На основании сильного ядовитого действия указанных веществ на протеолитические ферменты можно предполагать, что каталитически активными группами протеаз являются аминная и карбоксильная. Предположение о наличии аминной группы подтверждается действием формальдегида, азотистокислого натрия (см. табл. 7). Эти вещества тоже оказывали угнетающее влияние на активность протеолитических ферментов, хотя и в меньшей степени по сравнению с действием ионов ртути. Причина этого, по-видимому, заключалась в том, что концентрация ферментов в наших опытах была довольно большой и часть фермента могла не подвергнуться действию парализатора.

Угнетающе действовали на ферменты и реактивы на альдегидную группу: бисульфит, фенилгидразин и анилин. Расщепление желатины за 48 ч в присутствии фенилгидразина составляло 44,5%, а в присутствии бисульфита — 59,8, в то время как в контрольной пробе — 66,9%. Действие анилина было более слабым, что, по всей вероятности, связано также с высокой концентрацией фермента.

Ионы металлов и другие применявшиеся в опыте вещества угнетающе действовали не только на протеиназы ахориона Шонлейна, но и на пептидазы: количество азота аминокислот в опытных пробах было меньше, чем в контрольных. Таким образом, реакционноспособными группами протеолитических ферментов, по-видимому, являются аминная, альдегидная и карбоксильная. Выяснение роли реакционноспособных групп

протеолитических ферментов может явиться предметом дальнейшего изучения.

Для протеаз ахориона Шонлейна характерно также то, что они расщепляли только определенные белки. Из растительных белков они гидролизировали белки гороха и пшеницы; из животных — желатину, казеин. Расщепление этих белков протекало с различной скоростью и сопровождалось образованием полипептидов, аминокислот и аммиака (табл. 1, 8).

Таблица 8

Расщепление белков различного происхождения
протеазами ахориона Шонлейна
(обыкновенный вариант)

Проба	А з о т, мг-%						
	общий	остаточный		аминокислот		аммиака	
		0 ч	48 ч	0 ч	48 ч	0 ч	48 ч
<i>Белки гороха (легумин)</i>							
Контроль	261,9	7,4	11,1	2,8	4,2	4,6	4,9
Опыт	261,9	7,4	66,0	2,8	30,8	4,6	21,5
<i>Белки пшеницы (клейковина)</i>							
Контроль	308,0	5,2	14,0	0,0	3,5	2,8	10,1
Опыт	308,0	5,8	50,2	0,0	11,5	2,8	28,0
<i>Казеин</i>							
Контроль	332,6	13,4	25,2	12,6	12,6	—	—
Опыт	336,0	13,4	150,9	12,6	27,3	—	—

По отношению к яичному альбумину, сывороточным альбуминам и глобулинам, белкам кожи человека и свиньи, а также белкам волос протеазы грибов в условиях опыта оказались неактивными, хотя те же белки при выращивании на них грибов гидролизировались до конечных продуктов. По-видимому, в процессе расщепления белков немаловажное значение имеет приспособление дерматофита к источнику азотного питания.

Выводы

Протеолитическая система ахориона Шонлейна (обыкновенного и мучнистого вариантов) состоит из протеиназ и пептидаз. Ферментная система гриба содержит также дезаминазы. При этом протеиназная активность грибки выше, чем пептидазная и дезаминазная. Протеолитическая активность мучнистого варианта ахориона выше, чем обыкновенного.

Протеазы изучаемых грибов обладают характерными свойствами: их действие проявляется в широких пределах изменения pH среды; оптимум лежит в нейтральной среде. Сероводород, цистеин, ионы кальция, магния, марганца и цинка не активируют протеаз гриба. Ингибиторами ферментов являются бисульфит, фенилгидразин, анилин, формальдегид, азотистокислый натрий, соли ртути, железа, меди, серебра, а также йод. В условиях опыта протеазы расщепляют только определенные белки (желатина, казеин и др.).

Протеолитическая активность ахориона Шонлейна колеблется в широких пределах и зависит от возраста гриба, источника азотного пита-

ния. Количество генераций в пределах 20—25 не отражается на изменении протеолитической активности.

Все свойства протеолитических ферментов обыкновенного и мучнистого вариантов грибка одинаковы.

Новосибирский
медицинский институт

Поступила в редакцию
18/XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. D. R. Goddard. Phases the metabolism of *Trichophyton interdigitale* Pristley. J. infections Disases, vol. 54, 1934, p. 149.
2. L. Grigoraki, R. David. Caracteres biochimiques des chapignons des teignes. G. r. Soc. Biol., Paris, vol. 128, 1938, 889.
3. L. Grigoraki, R. David. Caracteres biochimiques du *Microsporum canis* (Bodin, 1897) Grigoraki et Quart, emend. G. r. Soc. Biol., Paris, vol. 130, 1939, 203.
4. L. Grigoraki, R. David. Caracteres biochimiques de *Trichophyton radians*. C. r. Soc. Biol., Paris, vol. 133, N 2, 1940, 234.
5. A. Mallinckrodt-Haupt. Die protease der pathogenen Hautpilze. Arch. f. Dermatol. u. Syphilis, Bd. 154, H. 3, 1938, S. 493.
6. J. L. Nékam. Über den quantitativen Fermentgehalt der hautpathogenen Pilze. Z. f. Parasitenkunde, Bd. 8, H. 1, 1935, S. 121.
7. P. Tate. On the enzymes of certain dermatophytes or ringworm fungi. Parasitology, 21, 1929, p. 31.
8. P. Tate. The dermatophyton or ringworm fungi. Biol. Rev. Cambr. Soc., vol. 4, 1929, p. 41.
9. L. Vámos. Pilze und Wasserstoffionkonzentration. Dermat. Z., Bd. 63, 1932, S. 345.
10. L. Vámos. Über die Pilzfermente. Eiweiß- und Kohlehydratspaltende Enzyme. Zbl. Bakter., I Orig., Bd. 136, H. 1/2, 1936, S. 80.
11. Д. Б. Холден. Энзимы. ОНТИ — Госхимтехиздат, М.—Л., 1934.
12. М. Стефенсон. Метаболизм бактерий. ИЛ, М., 1951.
13. А. В. Благовещенский, Протеазы. Сб. работ «Ферменты» под ред. акад. А. Н. Баха и проф. В. А. Энгельгардта. Изд. АН СССР, 1940.

Н. Б. ХРИСТОЛЮБОВА

УЛЬТРАСТРУКТУРА ИНТЕРФАЗНЫХ ЯДЕР В ПРОЦЕССЕ ДИФФЕРЕНЦИРОВКИ КЛЕТОК

Изучение ультраструктуры интерфазных ядер клеток, находящихся на разных стадиях дифференцировки, представляет существенный интерес, поскольку позволяет установить ряд морфологических изменений в ядре и цитоплазме, связанных с интенсивными процессами синтеза нуклеиновых кислот и белков, протекающих в это время в клетке, а также, вероятно, с переносом наследственной информации из ядра в цитоплазму.

Кроме того, изучение ультраструктуры интерфазного ядра имеет большое значение в связи с проблемой непрерывности хромосом в ряду клеточных делений и в связи с вопросом о строении элементарной единицы хромосом. Однако изучение интерфазного ядра в электронном микроскопе затруднено тем, что ультратонкие срезы клеток и тканей имеют толщину лишь 200—300 Å. По мнению многих авторов, хромосомы в интерфазном ядре представляют собой слабо спирализованные, лежащие одиночно или парами элементарные морфологические единицы диаметром 100—200 Å, состоящие из дезоксирибонуклеиновой кислоты и белка [1—6], поэтому естественно предположить, что на ультратонких срезах эти элементарные фибриллы окажутся перерезанными в разных плоскостях и будут видны в виде отдельных гранул или небольших спирализованных участков.

Объектами исследования служили клетки хондрогенной зоны зачатков конечностей 4—7-дневного эмбриона курицы и клетки эктодермы гастролы, нейрулы и ранней хвостовой почки тритона.

Фиксация проводилась 1%-ным раствором осмиевой кислоты, pH — 7,4, 20 мин при температуре 0°. Ультратонкие срезы изготавливались на ультратоме «Райхерт» и докрашивались 1%-ным раствором уранилацетата в течение 1 часа. Наблюдения проводились на электронном микроскопе УЭМБ-100.

Интерфазные ядра клеток хондрогенной зоны зачатка конечности эмбриона курицы на всех исследованных нами стадиях и эктодермальные клетки гастролы — хвостовой почки тритона — окружены двойной ядерной оболочкой. Каждая мембрана ядерной оболочки имеет толщину около 50 Å и отделена от другой светлым пространством толщиной около 200 Å. На тангентальных срезах оболочки ядер объектов мы наблюдали поры, имеющие вид цилиндрических трубочек.

В зачатках конечностей 4-дневных эмбрионов ядра мезенхимных клеток имеют продолговатую форму и окружены хорошо выраженной двойной оболочкой. Ядрышко, как правило, имеет неправильную форму. На этой стадии дифференцировки клетки эндоплазматический ретикулум довольно сильно развит (рис. 1). Необходимо отметить, что в мезенхимных

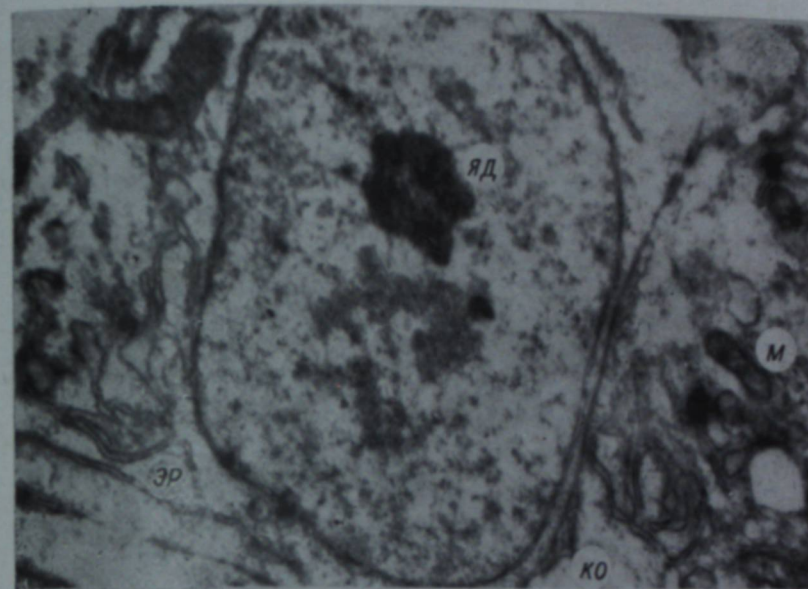


Рис. 1. Мезенхимная клетка хондрогенной зоны зачатка конечностей 4-дневного эмбриона курицы.

Яд — ядрышко, Э. Р. — мембраны эндоплазматического ретикулума, М — митохондрия, К. О. — клеточная оболочка. Ув. 15000.

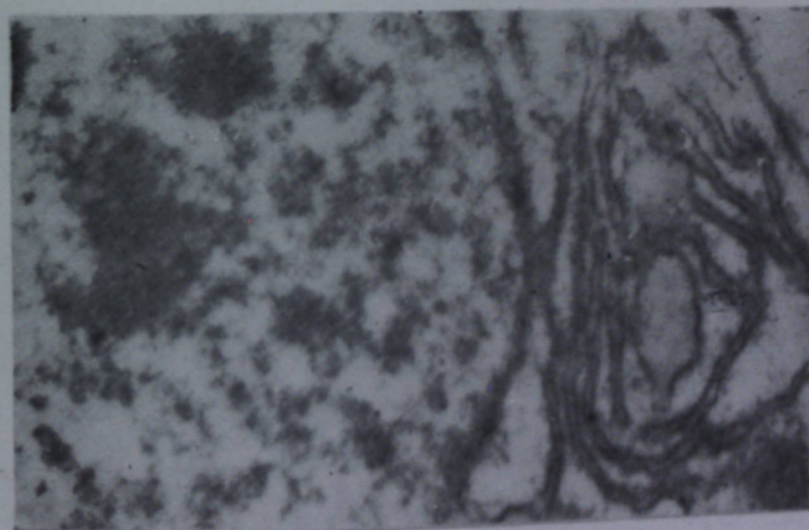


Рис. 2. Скопление мембран и полостей эндоплазматического ретикулума около ядра клетки хондрогенной зоны 5-дневного эмбриона курицы. Ув. 33000.

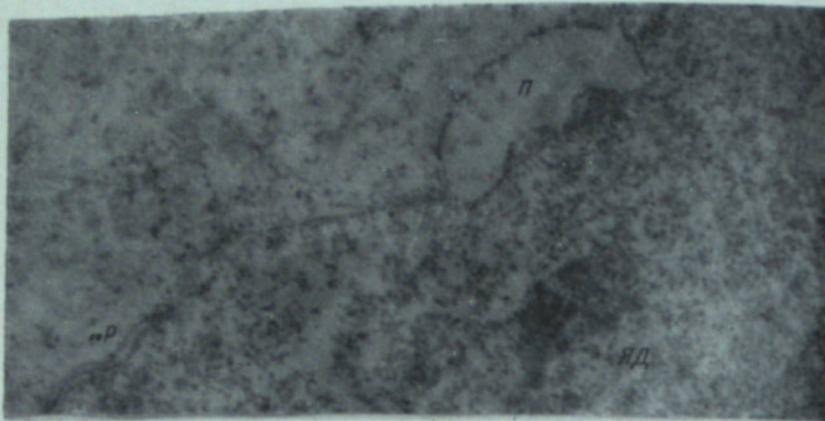


Рис. 3. Мезенхимная клетка хондрогенной зоны 6-дневного эмбриона курицы.

Р — рибосомы, покрывающие мембраны ядерной оболочки, П — перинуклеарное пространство. Ув. 15000

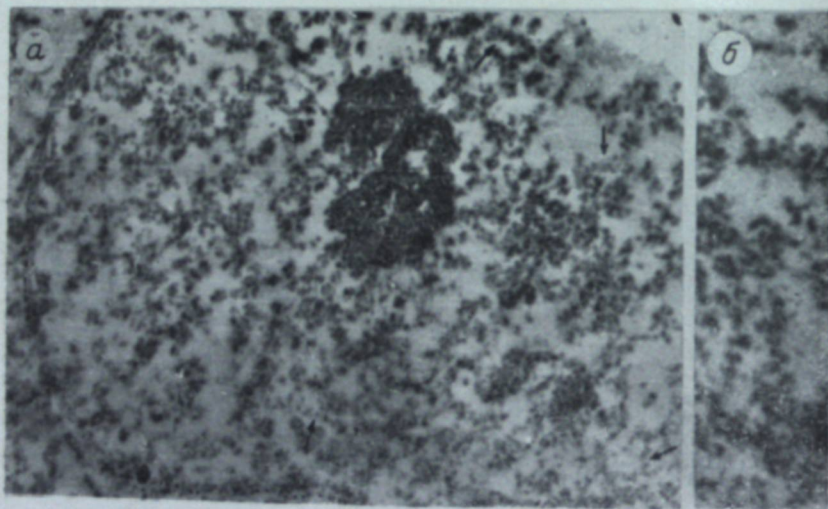


Рис. 4. Ядро эктодермальной клетки нейрулы тритона: а) ув. 30000; б) ув. 75000.

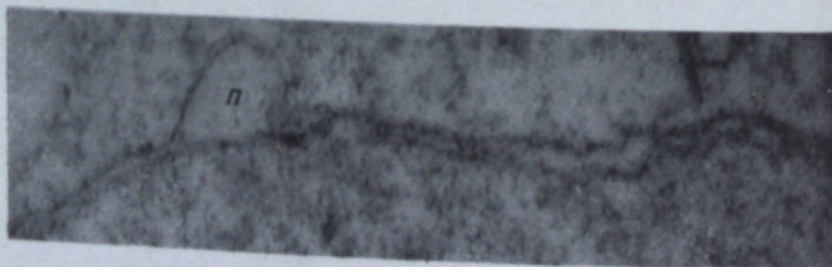


Рис. 5. Перинуклеарное пространство на поверхности ядра поздней гаструлы тритона. Ув. 100000.

клетках 2-дневных эмбрионов курицы, по данным Горбуновой [7], мембран эндоплазматического ретикулума очень мало.

Появление в цитоплазме клеток значительного количества мембран эндоплазматического ретикулума свидетельствует об интенсивных процессах синтеза белка. В еще большей степени эти структуры развиты в клетках хондрогенной зоны 5-дневного эмбриона. На рис. 2 изображена такая клетка. В непосредственной близости от ядра располагается скопление мембран и полостей эндоплазматического ретикулума, своеобразный функциональный центр синтеза белка клетки.

У 6-дневных эмбрионов внешняя и внутренняя мембраны ядерной оболочки клеток хондрогенной зоны покрыты рибосомами, подобно мембранам эндоплазматического ретикулума (рис. 3). Через 7 суток наблюдается та же картина. Появление рибосом на мембранах ядерной оболочки связано, по нашему мнению, с тем, что именно на 6-е сутки развития эмбриона курицы мезенхимные клетки хондрогенной зоны дифференцируются в хрящевые.

Известно, что ядерная оболочка имеет большое морфологическое сходство с мембранами эндоплазматического ретикулума. Ядерная оболочка, покрытая рибонуклеопротеидными гранулами, вероятно, выполняет те же функции, что и эндоплазматический ретикулум, т. е. на ней так же происходит синтез специфических белков клетки.

То же явление мы наблюдали, изучая интерфазные ядра клеток эктодермы поздней гаструлы и нейрулы тритона (рис. 4).

Ядрышко изучаемых нами клеток неправильной формы, довольно рыхлое, что говорит о его большой активности, имеет зернисто-нитчатую структуру. Составляющие нити гранулы по своим размерам соответствуют размерам рибосом, покрывающих мембраны эндоплазматического ретикулума. Особенно хорошо такое строение ядрышка наблюдается на срезах, окрашенных раствором уранилацетата (см. рис. 4).

Нами было показано, что в клетках эктодермы тритона ядрышко появляется лишь на стадии поздней гаструлы. Оно также состоит из гранул, сходных с гранулами эндоплазматического ретикулума, что соответствует данным Карасаки [8], полученным на другом виде тритона.

Сходное строение имеют ядрышки в сперматоцитах аргазовых клещей [9] и в ооцитах эмбрионов крысы [10]. В процессе дифференцировки клетки ядрышко активно функционирует, претерпевая ряд изменений. Было показано, что в клетках земноводных [8] и в клетках надпочечников хомячка, морской свинки и кошки [11] ядрышко в определенные моменты жизнедеятельности клетки подходит к ядерной оболочке и как бы тает, при этом составляющие его гранулы мигрируют через поры в цитоплазму. В это время внешняя сторона ядерной оболочки, особенно на уровне ядрышка, покрыта рибонуклеопротеидными гранулами, сходными с гранулами, составляющими ядрышко. С той стороны, куда подходит ядрышко, находятся митохондрии, которые нередко контактируют с ядерной оболочкой. Такое расположение митохондрий объясняется тем, что переход веществ из ядра в цитоплазму нуждается в больших количествах энергии, которую, видимо, поставляют митохондрии. В исследуемых нами объектах митохондрии располагаются в непосредственной близости от ядра, часто лежат в его углублениях.

Все остальное пространство интерфазного ядра занимают перерезанные в разных направлениях слабо спирализованные элементарные фибриллы хромосомы. Их диаметр около 200 Å; по всей вероятности, они состоят из двух элементарных морфологических единиц диаметром по 100 Å. На рис. 4 (а и б) стрелками показаны отдельные участки элемен-

тарных фибрилл хромосом с несколькими витками спирали. Можно наблюдать также непосредственный контакт элементарных фибрилл с зернисто-нитчатой структурой ядрышка. Эти данные согласуются, в частности, с гипотезой о наличии в интерфазных ядрах нуклеомы — единой нитевидной структуры ядрышка и хроматина [12].

Необходимо отметить, что элементарные фибриллы хромосом и их связь с ядрышком особенно четко наблюдается на срезах, окрашенных раствором уранилацетата.

Об активных процессах жизнедеятельности ядра на ранних стадиях дифференцировки клеток животных свидетельствует наблюдаемая нами инвагинация ядерной оболочки внутрь ядра, иногда достигающая значительных размеров, с последующим захватом цитоплазмы, содержащей митохондрии и другие органеллы клетки. Об этом же говорит и образование значительных, часто ветвистых перинуклеарных пространств между внешней и внутренней мембранами ядерной оболочки. Кроме образования больших перинуклеарных пространств, наблюдается образование на поверхности ядра пузырьков и дальнейший их переход в цитоплазму.

На рис. 3 и 5 изображены соответственно ядро соединительнотканной клетки 6-дневного эмбриона курицы и ядро эктодермальной клетки поздней гаструлы тритона. И на том и на другом снимке видно образование больших перинуклеарных пространств, образованных расслоением внешней и внутренней мембран ядерной оболочки. Внутри перинуклеарного пространства наблюдается какое-то вещество (см. рис. 3). Поверхность такого ядра неровная, ядерная оболочка усеяна рибосомами. Образование перинуклеарных пространств между ядерными мембранами, пузырьков на поверхности ядра и появление рибосом на ядерной оболочке отмечается нами на 6-й день развития эмбриона, когда, как уже указывалось выше, наступают резкие изменения в мезенхимной закладке скелета в сторону образования хряща.

В перинуклеарных пространствах ядер эктодермальных клеток поздней гаструлы тритона электронномикроскопически плотного материала мы не наблюдали. Появление перинуклеарного пространства в этих клетках связано, вероятно, с подготовкой к закладке нервной трубки зародыша тритона, т. е. с началом дифференцировки. Перинуклеарное пространство сохраняется до стадии хвостовой почки, на более поздних стадиях развития отслаивания внешней ядерной мембраны не наблюдается. По данным Карасаки [8], расслоение ядерных мембран начинается на стадии нейрулы и сохраняется до стадии хвостовой почки.

Образование перинуклеарных пространств наблюдали многие исследователи на разных объектах. Так, Легман [13], изучавший взаимоотношения ядра и цитоплазмы у амебы, считает возможным перенос веществ из ядрышка в цитоплазму в виде ядерных пузырьков и участие их в образовании рибонуклеопротеидных гранул эндоплазматического ретикулюма.

Кларк при изучении секреторных клеток поджелудочной железы крыс наблюдал образование ядерных пузырьков на поверхности ядра [14]. Пузырьки имеют тонкогранулированное содержимое, морфологически сходное с материалом ядрышка и кариоплазмы. Автор предполагает, что ядерные пузырьки отрываются от ядра и переходят в цитоплазму. Это подтверждается тем, что в цитоплазме обнаруживаются такие пузырьки.

Сходные картины образования ядерных пузырьков были получены также при изучении ядер слюнных желез дрозофилы [15] и сперматоцитов рака [3].

При изучении ядер слюнных желез дрозофилы было показано, что в ядерные пузырьки заходят гетерохроматиновые участки хромосом. Это дает основание автору считать, что хромосомы активно передают свой материал в цитоплазму и играют важную роль в синтезе белка.

На основе данных перечисленных выше исследований, а также в результате наших наблюдений можно сделать вывод, что перинуклеарное пространство образуется в клетках, где идет активный синтез белков и нуклеиновых кислот, будь то клетки, находящиеся в процессе дифференцировки, или секреторные, функционирующие клетки.

ВЫВОДЫ

1. При изучении ультраструктуры интерфазных ядер было показано, что хромосомы сохраняются в метаболическом ядре в виде слабо спирализованных элементарных фибрилл диаметром около 200 Å.

2. Процессы дифференцировки мезенхимных клеток хондрогенной зоны зачатка конечностей куриного эмбриона начинаются с развития мембран эндоплазматического ретикулюма (4-дневный эмбрион) и образования в ряде случаев своеобразного функционального центра синтеза белка в клетке (5-дневный эмбрион). Через 6 суток ядерная оболочка, покрываясь рибосомами, начинает выполнять, вероятно, функции эндоплазматического ретикулюма.

3. На 6-е сутки развития эмбриона курицы, когда мезенхимные клетки дифференцируются в хрящевые и в клетке протекают интенсивные процессы синтеза нуклеиновых кислот и белков, передача субстратов, осуществляющих информацию, из ядра в цитоплазму идет не только через ядерные поры, но и, вероятно, через перинуклеарное пространство, образованное вследствие расслоения мембран ядерной оболочки.

4. Перинуклеарное пространство образуется также в эктодермальных клетках поздней гаструлы тритона.

Институт цитологии и генетики
Сибирского отделения АН СССР.
Новосибирск

Поступила в редакцию
2/VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Ris, Die Feinstruktur des Kerns während der Spermiogenese. Chem. d. Genetik, Berlin—Gottingen—Heidelberg, 1959.
2. A. E. Mirsky and S. Osawa. The interphase nucleus. Cell, 2, 10, 677—770, N. Y., 1961.
3. M. J. Moses, Spermiogenesis in the crayfish (*Procambarus clarkii*). J. Biophys. and Biochem. Cytol., 10, 3, 301—333, 1961.
4. А. А. Прокофьева-Бельговская. Строение хромосомы. Итоги науки т. 3, Ионизирующие излучения и наследственность, 1960.
5. П. В. Макаров. Электронная микроскопия клеточного ядра и хромосом. Успехи совр. биологии, 50, 1(4), 1960.
6. Н. Б. Христолюбова. Ультраструктура хромосом. Изв. СО АН СССР, 2, 1961.
7. М. П. Горбунова. Ультраструктура мезенхимной клетки, ДАН, 140, 2, 461, 1961.
8. S. Karasaki, Changes in fine structure of the nucleus during early development of the Triturus embryo. Embriologia, 4, 3, 273—282, 1959.
9. Ю. Л. Горощенко, В. Ф. Машанский и Т. Н. Мосевич. Электронномикроскопическое исследование структур ядрышка у аргазовых клещей. Тез. докл. координационного совещ. по проблеме «Узловые вопросы цитологии», Л., 1959.
10. J. R. Sotelo. An electron microscope study on the cytoplasmic and nuclear components of rat primary oocytes. Z. Zellforsch., 50, 6, 749—765, 1959.

11. G. Cotte. Observations au microscope electronique d'appareils nucleolaires dans la surrenale du cobaye, du hamster et du chat. Z. Zellforsch., 50, 232—237, 1959.
12. Г. П. Георгиев и Ю. С. Ченцов. О структуре клеточного ядра. Экспериментальное электронномикроскопическое исследование изолированных ядер. ДАН, 132, 1, 199—202, 1960.
13. F. E. Lehmann. Functional aspects of submicroscopic nuclear structures in *Amoeba proteus*, and of the mitotic apparatus of *Tubifex* embryos. Exptl. Cell Res., 6, suppl., 1—16, 1959.
14. W. H. Clark. Electron microscope studies of nuclear extrusions in pancreatic acinar cells of the rat. J. Biophys. and Biochem Cytology, 7, 2, 345—352, 1960.
15. H. Gay. Nuclear control of the cell. Scient. Amer., 202, 1, 126—234, 1960.

И. И. БРЕХМАН, Т. Л. БЫХОВЦОВА, Б. Н. РАТИМОВ,
Н. И. СУПРУНОВ, Б. Т. ФЕДОРОВ

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ПРЕПАРАТОВ ЭЛЕУТЕРОКОККА КОЛЮЧЕГО В ЗВЕРОВОДСТВЕ, ПТИЦЕВОДСТВЕ И ПЧЕЛОВОДСТВЕ*

Результатом комплексных исследований дальневосточных видов семейства аралиевых, проводившихся лабораторией фармакологии ДВ филиала СО АН СССР, явилось новое лекарственное растение — элеутерококк колючий (*Eleutherococcus senticosus* Rupr. et Maxim.), которое обладает весьма сходным действием с женьшенем [1]. Дальнейшие исследования жидкого экстракта корней элеутерококка показали большие возможности использования тонизирующих и лечебных свойств данного лекарственного средства в медицине [2, 3].

Малая токсичность препаратов элеутерококка, стимулирующие и тонизирующие свойства, гонадотропное действие (более раннее половое созревание), влияние на углеводный обмен (повышенная утилизация углеводов), а также повышение сопротивляемости организма различного рода неблагоприятным воздействиям, при учете больших запасов элеутерококка, делали перспективным испытание его для повышения продуктивности некоторых сельскохозяйственных животных.

Специально поставленные опыты подтвердили наблюдавшееся ранее неоднократно исключительное влияние элеутерококка на аппетит животных. По данным Л. Д. Шуляевой, Т. М. Смолиной и К. И. Степановой, однократная дача жидкого экстракта элеутерококка по сравнению с контролем в 3,7 раза увеличивает поедаемость белыми крысами обычного корма и в 2,7 раза поглощение 10%-ного раствора глюкозы. В результате месячной дачи препарата средний вес подопытных крыс увеличился на 47%. Испытываемые параллельно извлечения из женьшеня, аралии маньчжурской, лимонника китайского и левзеи сафлоровидной не оказывали подобного действия. Корень женьшеня, правда, несколько увеличил аппетит животных, но это почти не сказалось на их весе.

В нашей серии опытов на молодых кроликах за 30 дней вес контрольных животных увеличился на 59%, получавших ежедневно по 1 мл/кг жидкого экстракта корней элеутерококка — на 74%, а в женьшениевой группе — только на 54%. Опыты были проведены ранним летом, когда действие женьшеня ослаблено или отсутствует. Элеутерококку в меньшей степени свойственна сезонность действия, являющаяся отрицательной чертой женьшеня.

* Доложено на XIX расширенном заседании Комитета по изучению женьшеня и других лекарственных растений Дальнего Востока при Президиуме ДВ филиала СО АН СССР 11 декабря 1961 г.

Наличие указанных выше данных дало нам основание провести более широкие наблюдения на сельскохозяйственных животных.

Норки являются весьма удобным объектом для подобного рода наблюдений, так как содержание и кормление их строго регламентировано. Опыт проводился на базе зверосовхоза «Седанка» в окрестностях г. Владивостока. Подопытные норки в возрасте четырех месяцев с 3 сентября 1961 г. получали ежедневно с молоком по 1 мл/кг жидкого экстракта корней элеутерококка. Контрольные норки получали равное количество молока без препарата. В день забоя (28 ноября 1961 г.) средний вес самцов оказался на 92 г (8,1%), а самок на 57 г (7,1%) больше, чем в контроле. В подопытной группе соответственно большим оказался и привес за весь период наблюдения (табл. 1). Полученные данные в высокой степени достоверны ($P < 0,05$). Всего получало элеутерококк 200 голов, из которых погибло всего 3 норки (1,5%), тогда как за это же время из 200 контрольных погибло 13 норок (6,5%). Из 123 забитых на шкурку подопытных норок было получено шкурок: крупных 57,4%, средних 31,4% и мелких 11,4%. Из 104 контрольных шкурок было крупных 48%, средних 28,8% и мелких 23,2%. Соответственно этому при оценке стоимость шкурок подопытных норок оказалась на 5,3% выше, чем в контроле.

Таблица 1

Влияние жидкого экстракта корней элеутерококка на вес норок

Пол	Условия опыта	Количество норок	Средний вес, г		
			исходный 3.IX.61	перед забоем 28.XI.61	привес за время опыта
Самцы	Экстракт корней элеутерококка 1 мл/кг ежедневно	57	865 ± 13,0	1135 ± 12,2	270 ± 9,3
	Контроль	59	857 ± 12,6	1043 ± 12,7	186 ± 6,4
	Разница			92 ($P=0,000$)	84 ($P=0,000$)
Самки	Экстракт корней элеутерококка 1 мл/кг ежедневно	41	640 ± 12,5	800 ± 12,8	160 ± 7,5
	Контроль	41	637 ± 14,1	743 ± 14,2	106 ± 5,1
	Разница			57 ($P=0,003$)	54 ($P=0,000$)

Только эта прибыль трижды покрыла расходы на препарат. Еще большую прибыль дали сохраненные живыми дополнительно 10 норок.

Во время забоя на 20 норках (10 контрольных и 10 подопытных) были проделаны некоторые биохимические исследования. Оказалось, что под влиянием элеутерококка увеличивается содержание гликогена в печени и мышцах, увеличивается концентрация общего белка сыворотки крови. Электрофоретическое определение белковых фракций сыворотки крови показало относительное увеличение процентного содержания глобулинов (главным образом за счет α -глобулинов), что приводит к снижению альбумино-глобулинового коэффициента с 1,55 (в контроле) до 1,40. Полученные данные можно трактовать в пользу белково-анаболического действия элеутерококка.

Дальнейшие испытания жидкого экстракта корней элеутерококка проводились на норках, больных «подмоканием», приносящим большой экономический ущерб звероводческим хозяйствам. При этом заболевании моча раздражает кожу в паховой области и задних участках туловища. Мех становится мокрым, свалянным. В запущенных случаях на пораженных участках кожи образуются язвочки и абсцессы. Звери становятся вялыми, плохо поедают корм и погибают при явлениях резкого истощения. Этиология этого заболевания не установлена. Предполагается, что подмокание возникает в результате функционального расстройства центральной нервной системы и эндокринных желез. Нами было проведено лечение больных подмоканием норок жидким экстрактом корней элеутерококка. Под наблюдением находилось 45 норок, из них 7 с запущенным заболеванием, с множественными абсцессами в паховой области. Норки получали препарат элеутерококка ежедневно по 1 мл/кг. В первые же дни после дач препарата у 38 норок наблюдалось повышение аппетита, подсыхание пораженных участков кожи, значительное улучшение общего состояния. Спустя три-пять дней после начала лечения подмокание прекратилось. Только у одной норки наблюдались рецидивы. 7 норок с множественными абсцессами пали на 1—5-й день.

Цыплята, получаемые хозяйствами с инкубаторных станций, в первые дни жизни подвержены различным заболеваниям и нередко 40—50% их гибнет. Среди полученных ГТС ДВ филиала СО АН СССР для опыта 120 цыплят уже к четвертому дню 15% были явно больны, а состояние остальных также вызывало опасения. Вместо воды цыплята стали получать 1%-ный раствор жидкого экстракта листьев элеутерококка. На второй-третий день начало сказываться действие препарата. Резко уменьшилось количество больных цыплят, поправились даже те, которым препарат спаивался принудительно. В итоге из 60 цыплят породы русская белая погибло 6 и выжили все 60 цыплят породы род-айланд. Затем была выделена контрольная группа, по сравнению с которой была отчетливо видна разница в действии экстракта от 0,5 до 2,0%-ной концентрации. Под влиянием элеутерококка наблюдалось резкое увеличение аппетита, большая подвижность и активность цыплят, раньше появлялось оперение и отрастали гребешки у пегушков.

Дальнейшие наблюдения были проведены в совхозе Приморский краевой сельскохозяйственной опытной станции на 250 курах-молодках породы русская белая, половина которых получала утром с кормом по 1 мл/кг жидкого экстракта корней элеутерококка. Как видно из сопоставления кривых рисунка 1, исходный вес подопытной группы был на 125 г меньше, чем контрольной. Тем не менее подопытные птицы догнали в весе контрольных, а со второй половины декабря даже перегнали их.

На данной группе кур-молодок нельзя было выяснить влияние препарата на яйценоскость, так как она, по сути дела, еще не началась. Можно говорить только о ходе процесса полового созревания, о котором можно было судить косвенно по началу яйценоскости. Из сопоставления величины столбиков на рис. 1 видно, что в сентябре и октябре в подопытной группе начало нестись несколько меньшее количество кур, чем в контрольной (в общей сложности количество яиц оказалось на 34% меньше). В ноябре — декабре с наступлением холодов (опыт проводился в колониальных домиках) резко снизилась яйценоскость в контрольной группе (в 10 раз по сравнению с максимумом во второй половине октября). В подопытной группе количество яиц с похолоданием также не сколько уменьшилось, но в итоге за вторые два месяца оно оказалось в 2,2 раза большим, чем в контроле. Полученные данные — еще одно

доказательство свойства элеутерококка повышать сопротивляемость организма к неблагоприятным воздействиям.

В предварительном опыте на взрослых курах-несушках, проведенном на ГТС с 1 февраля по 1 октября, установлено, что в результате ежедневной дачи с кормом 1 мл/кг жидкого экстракта корней элеутерококка подопытные куры начинают нестись более чем на месяц раньше и несутся более регулярно. За все время опыта разница в количестве яиц составила 17,2%, а средний вес одного яйца в опыте был больше на 13,5%.

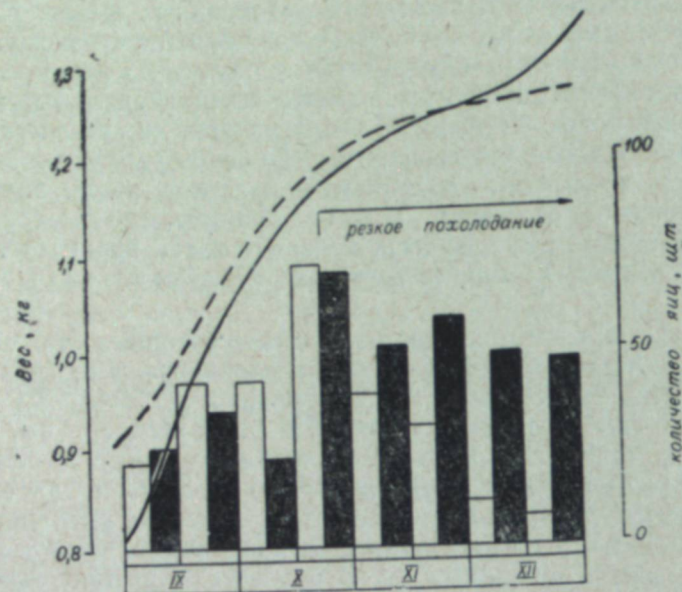


Рис. 1. Влияние жидкого экстракта корней элеутерококка (1 мл/кг) на вес и яйценоскость кур-молодок породы русская белая. Опыт — сплошная линия и черные столбики (125 голов); контроль — прерывистая линия и белые столбики (125 голов).

Пчелы также подвергались воздействию препаратами элеутерококка на сахарном сиропе, которые давались в подкормке. В опыте на 70 пчелосемьях было установлено, что жидкие экстракты корней женьшеня и элеутерококка по-разному влияют на развитие пчелиной семьи. По сравнению с контролем (сахарный сироп без препарата), 2%-ный раствор экстракта корней элеутерококка дает более быстрое нарастание количества пчел до 24 рамок (рис. 2). В контрольной группе такие пчелосемьи начали появляться к середине июня и до конца месяца их оказалось 8 из 10. Под влиянием элеутерококка первая пчелосемья достигла большого развития 2 июня и к 25 июня все 10 подопытных пчелосемей достигли мушности в 24 рамки. Элеутерококк в меньшей концентрации (0,5 и 1%) оказал более слабое действие. Пчелы, подкармливаемые элеутерококком, были более активны, чем контрольные, раньше делали первые вылеты из ульев, летали в неблагоприятную погоду и позже прекращали лет. Никаких отклонений от нормального рабочего состояния пчел не отмечалось.

Жидкий экстракт корней женьшеня в 2%-ной концентрации несколько замедлил развитие пчелосемей по сравнению с контролем. Под влиянием женьшеня пчелы были чрезмерно возбуждены, появлялось много

новых маток, частыми были случаи роения, что отрицательно сказывалось на рабочем состоянии пчел. Меньшие концентрации оказывали менее выраженное характерное для женьшеня действие.

Разница в действии различных доз элеутерококка сказалась также и на медосборе. Лучшей оказалась подкормка с 2%-ным экстрактом, которая, по предварительным данным, увеличивала количество производимого пчелами меда на 20–30%. Женьшень в силу выраженного гонадотропного действия, отмеченного на пчелах и ранее [4], а также высокой его стоимости вряд ли перспективен для воздействия на пчел в период медосбора. Однако представляется интересным испытание его для воспроизводства пчелиных маток и получения лечебного пчелиного молочка.

Действие препаратов элеутерококка на пчел было проверено в условиях полупроизводственных опытов. На пасеке колхоза «Коммунар» Славянского района Приморского края в период главного медосбора (период цветения липы) подкормка пчел 2%-ным экстрактом корней элеутерококка дала увеличение количества меда по сравнению с контролем (без какой-либо подкормки) на 60% (табл. 2, а). Аналогичная по дозе продолжительностью в 20 дней подкормка пчел сиропом с экстрактом листьев элеутерококка на пасеке Кировского пчелосовхоза Приморского края дала увеличение медосбора на 19% (табл. 2, б), а по сравнению с пчелосемьями, не получавшими сироп, продуктивность увеличилась на 35%. Одновременно с медосбором шло более быстрое развитие пчелы. По сравнению с контролем (сахарный сироп) матки червили больше на 30–35%, а по сравнению со всеми остальными пчелосемьями — на 50%.

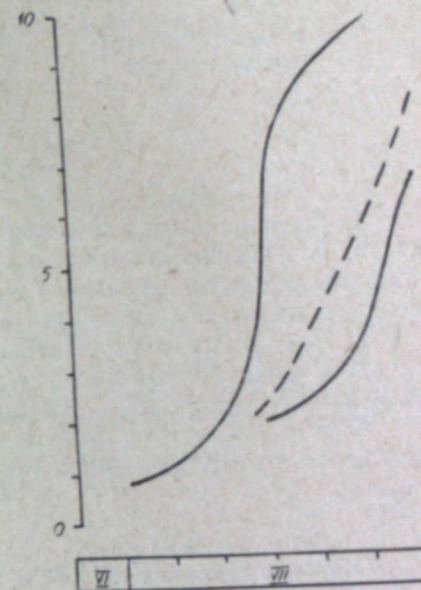


Рис. 2. Влияние элеутерококка и женьшеня на развитие пчелосемьи. По вертикальной оси — количество пчелосемей мушностью в 24 рамки. Сплошная широкая линия — 2%-ный экстракт корней элеутерококка в сахарном сиропе; сплошная узкая линия — 2%-ный экстракт корней женьшеня в сахарном сиропе; прерывистая линия — сахарный сироп (контроль).

Таблица 2

Влияние препаратов элеутерококка на продуктивность пчел в период главного медосбора

а) корни элеутерококка

Условия опыта	Количество пчелосемей	Количество откачанного меда, кг				Всего	
		6.VII	11.VII	15.VII	19.VII	кг	%
Контроль	30	171	257	278	147	853	100
2%-ный жидкий экстракт корней в сахарном сиропе	30	342	427	428	171	1368	160

б) листья элеутерококка

Условия опыта	Количество пчелосемей	Количество откачанного меда, кг				Всего	
		3.VII	6.VII	9.VII	12.VII	кг	%
Контроль (сахарный сироп)	20	329	411	443	480	1663	100
2%-ный жидкий экстракт листьев в сахарном сиропе	20	387	493	560	543	1983	119

ВЫВОДЫ

1. Влияние препаратов элеутерококка на обмен веществ способствует повышению аппетита и увеличению веса животных. Повышается сопротивляемость организма животных к неблагоприятным внешним воздействиям и заболеваниям.

2. Препараты элеутерококка увеличивают выживаемость молодняка (норки, цыплята), яйценоскость кур, способствуют более быстрому наращиванию пчелосемей и повышают продуктивность пчел.

3. Полученные результаты дают основания для дальнейших исследований и производственной проверки в некоторых отраслях животноводства.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения АН СССР,
Владивосток

Поступила в редакцию
20/II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Брехман, Новое лекарственное растение из семейства аралиевых — элеутерококк колючий. Изв. СО АН СССР, № 9, 1960.
2. Материалы научной конференции по фармакологии и лекарственному применению элеутерококка колючего. Л., 1961.
3. И. И. Брехман, Конференция по фармакологии и лекарственному применению элеутерококка колючего. Изв. СО АН СССР, № 10, 1961.
4. Н. П. Иойриш, Лечебные свойства меда и пчелиного яда. Медгиз, М., 1954.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

В. Ф. ГОРЯЧЕВ

К ВОПРОСУ О СВЕТОВОМ ДАВЛЕНИИ ПРИ ФОТОЭФФЕКТЕ

Давление света на поверхность тела

$$P_1 = N \frac{h\nu}{c} (1 + R), \quad (1)$$

где R — коэффициент отражения, N — число падающих квантов. Если облучение поверхности тела сопровождается фотоэффектом, то давление на тело может существенно измениться за счет отдачи вылетающих электронов*.

$$P_2 = N_e m v \overline{\cos Q}, \quad (2)$$

$m \overline{\cos Q}$ — среднее значение нормального импульса электронов,

N_e — число испущенных электронов.

Так как при одинаковых энергиях импульс электрона больше импульса кванта в $\frac{c}{v}$ раз, то P_2 может быть существенно больше P_1 . Распределение по скоростям между вылетевшими фотоэлектронами [1]

$$W(v^2) = \frac{6}{v_m^2} \left[\left(\frac{v^2}{v_m^2} \right) - \left(\frac{v^2}{v_m^2} \right)^2 \right], \quad (3)$$

откуда

$$\bar{v} = \int_0^{v_m} v W(v^2) dv^2 \approx 0,7 v_m, \quad (4)$$

v_m — максимальная скорость испускания:

$$\frac{m v_m^2}{2} = h\nu - h\nu_0, \quad (5)$$

ν_0 — «красная граница» фотоэффекта.

Угловое распределение вылетевших электронов определяется законом Ламберта [1]:

$$V(Q) d\Omega = \frac{1}{\pi} \cos Q d\Omega, \quad (6)$$

откуда

$$|\overline{\cos Q}| = \frac{2}{3}. \quad (7)$$

* Мы считаем фотокатод заземленным. В этом случае на катоде не образуется заряд, препятствующий вылету электронов.

Используя (1), (2), (4) и (7), найдем, что

$$\frac{P_2}{P_1} \approx 0,5 \frac{cN_e \sqrt{2m(h\nu - h\nu_0)}}{h\nu N(1+R)} \quad (8)$$

Произведем оценочный расчет для конкретных случаев.

1. Для лития при $R = 80-90\%$ и $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ приблизительно 10^3 падающих квантов приходится на один испущенный электрон, «красная граница» $\lambda_0 = 5000 \text{ \AA}$ [2], тогда

$$\frac{P_2}{P_1} \approx 0,08.$$

2. Для сурьмяно-цезиевого катода при $\lambda = 3000-4200 \text{ \AA}$ на 16 падающих квантов приходится один испущенный электрон, «красная граница» $\lambda_0 = 7000 \text{ \AA}$, R равно $\frac{13}{16}$ [2], тогда

$$\frac{P_2}{P_1} \approx 7.$$

Как видно из (9), фотоэлектроны могут давать существенный вклад в световое давление.

Выражаем благодарность Г. И. Будкеру и В. Н. Ораевскому за помощь в работе.

Новосибирский
государственный университет

Поступила в редакцию
9/V 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Юз, Л. А. Дюбридж. Фотоэлектрические явления. ОНТИ, 1936.
2. Н. О. Чечик, С. М. Файнштейн, Т. М. Лифшиц. Электронные умножители. ГИТТЛ, 1954.

А. И. ИЛЬЕНКОВ

НАКОПЛЕНИЕ НЕОСНОВНЫХ НОСИТЕЛЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ДИОДАХ

Введение

Как известно, инерционность полупроводниковых диодов, особенно при использовании их в быстродействующих схемах, в значительной мере определяется накоплением неосновных носителей заряда в базе диода. Процесс накопления неосновных носителей при протекании прямого тока рассматривается в ряде работ [1, 2]. Авторы предполагают, что через диод пропускается прямоугольный импульс тока идеальной формы. Такое предположение справедливо, если длительность переднего фронта импульса много меньше времени жизни неосновных носителей в базе диода.

Стремление улучшить характеристики диодов, предназначенных для работы в быстродействующих схемах, привело к разработке приборов с малым временем жизни неосновных носителей. В этом случае идеализирование формы импульса приведет, по-видимому, к существенной погрешности, особенно при коротких импульсах тока.

В настоящей работе рассматривается процесс накопления неосновных носителей заряда в базе диода с учетом длительности переднего фронта импульса прямого тока.

Основные предположения и уравнения

Простейшей моделью диода, пригодной для решения поставленной задачи, является модель, в которой прямой ток переносится исключительно дырками, инжектируемыми из p -области, проводимость которой значительно превышает проводимость n -области (базы диода). Переход от p - к n -области предполагается плоским и резким, n -область однородна, и ее толщина во много раз больше L_p (диффузионной длины дырок). Не учитываются ни толщина обедненного слоя, который имеется в переходе и, следовательно, вносит некоторые вариации в положение плоскости, принимаемой здесь как плоскость при $x=0$, ни емкость, обусловленная этим слоем. Уровень инжекции предполагается малым, а время жизни дырок в базе — постоянным.

Для решения поставленной задачи используем уравнение непрерывности для дырок в области базы диода [3]

$$\frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{p - p_{n0}}{\tau_p} \quad (1)$$

где p — текущая концентрация инжектированных дырок;
 D_p — коэффициент диффузии дырок;

τ_p — время жизни дырок;

p_{n0} — равновесная концентрация дырок в базе.

Как и в работе [1], пренебрегаем p_{n0} по сравнению с p , вводим безразмерные переменные времени $T_1 = t/\tau_p$ и расстояния $X = x/L_p$ и используем замену переменных $p = e^{-T_1} U$. После преобразований уравнение непрерывности принимает вид

$$\frac{\partial U}{\partial T_1} = \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} \quad (2)$$

Отметим также, что плотность тока через $p-n$ -переход равна

$$j = - \frac{qD_p}{L_p} \frac{\partial p(X, T_1)}{\partial X} \Big|_{X=0} \quad (3)$$

и для установившегося процесса справедливо

$$j_0 = \frac{qD_p}{L_p} p_0, \quad p_0 = p_{n0} e^{\frac{qU_{уст}}{kT}} \quad (4)$$

где q — заряд электрона;

$U_{уст}$ — установившееся напряжение на $p-n$ -переходе;

k — постоянная Больцмана;

T — абсолютная температура;

p_0 — концентрация дырок вблизи $p-n$ -перехода при установившемся состоянии.

Как показано в работах [1, 2], текущее распределение дырок в базе описывается выражением

$$p(X, T_1) = \frac{p_0}{2} \left[e^{-X} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} - \sqrt{T_1} \right) - e^X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} + \sqrt{T_1} \right) \right] \quad (5)$$

а накопленный заряд в базе

$$Q = Q_n (1 - e^{-T_1}) \quad (6)$$

Выражения (5) и (6) справедливы для случая идеальной формы импульса прямого тока, т. е. когда длительность переднего фронта импульса равна нулю.

Распределение дырок с учетом длительности переднего фронта импульса прямого тока

Рассмотрим случай, когда импульс тока имеет линейно возрастающий передний фронт. Вполне очевидно, что его можно представить в виде разности двух бесконечно возрастающих импульсов, причем начало вычитаемого импульса сдвинуто на время.

равное длительности фронта (рис. 1). Такое представление позволяет применить для решения поставленной задачи метод суперпозиции.

Найдем текущее распределение инжектированных дырок для бесконечно возрастающего тока, интегрируя уравнения (2). Из рис. 1 ясно, что

$$j(T_1) = j_0 \frac{t}{t_{фр}} = j_0 \frac{T_1}{T_0}, \quad (7)$$

где $T_0 = t_{фр}/\tau_p$. Отсюда легко получить граничное условие

$$\frac{\partial U}{\partial X} \Big|_{X=0} = -p_0 \frac{T_1}{T_0}. \quad (8)$$

При $T_1=0$ инжектированных дырок в базе нет, поэтому начальным условием является

$$U(x, 0) = 0. \quad (9)$$

Используя (2, 8, 9) и учитывая замену переменных, получаем с помощью двухмерного преобразования Лапласа—Карсона [4] текущее распределение дырок при бесконечно возрастающем прямом токе:

$$p(X, T_0, T_1) = \frac{p_0}{2T_0} \left[\left(T_1 - \frac{X+1}{2} \right) e^{-X} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} - \sqrt{T_1} \right) - \left(T_1 + \frac{X-1}{2} \right) e^X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} + \sqrt{T_1} \right) + 2\sqrt{\frac{T_1}{\pi}} e^{-\frac{X^2}{4T_1} - T_1} \right]. \quad (10)$$

Учитывая разложение рассматриваемого импульса на составляющие (рис. 1), получаем окончательное решение поставленной задачи в виде

$$p(X, T_0, T_1) = \frac{p_0}{2T_0} \left[\left(T_1 - \frac{X+1}{2} \right) e^{-X} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} - \sqrt{T_1} \right) - \left(T_1 + \frac{X-1}{2} \right) e^X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} + \sqrt{T_1} \right) + 2\sqrt{\frac{T_1}{\pi}} e^{-\frac{X^2}{4T_1} - T_1} \right] - \frac{p_0}{2T_0} \left[\left(T_2 - \frac{X+1}{2} \right) e^{-X} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_2}} - \sqrt{T_2} \right) - \left(T_2 + \frac{X-1}{2} \right) e^X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_2}} + \sqrt{T_2} \right) + 2\sqrt{\frac{T_2}{\pi}} e^{-\frac{X^2}{4T_2} - T_2} \right], \quad (11)$$

где

$$T_2 = \begin{cases} 0 & \text{при } T_1 < T_0 \\ T_1 - T_0 & \text{при } T_1 > T_0. \end{cases}$$

Накопленный заряд дырок, отнесенный к единице площади $p-n$ -перехода, получим, интегрируя выражение (11) по объему базы, приходящемуся также на единицу площади $p-n$ -перехода.

$$Q(T_1) = Q_n \left(\frac{T_1 + e^{-T_1}}{T_0} - \frac{T_2 + e^{-T_2}}{T_0} \right), \quad (12)$$

где $Q_n = qp_0 L_p$ (накопленный заряд при $T_1 \rightarrow \infty$).

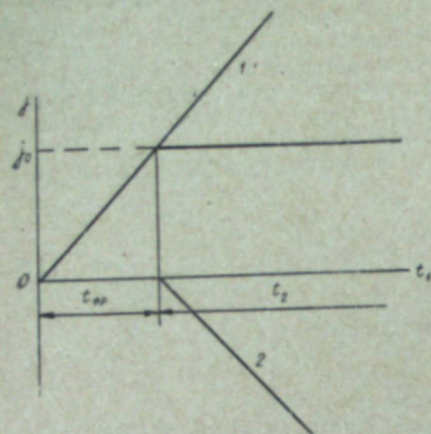


Рис. 1. Разложение импульса тока на составляющие.

На рис. 2 показан процесс накопления заряда при различных длительностях переднего фронта импульса тока. Штриховая линия соединяет точки, соответствующие окончанию фронта. Из рис. 2 ясно, что наличие переднего фронта особенно резко проявляется при коротких импульсах тока. Очевидно также, что влиянием фронта можно пренебречь, если длительность вершины импульса превышает $2\tau_p$, т. е. $T_2 > 2$.

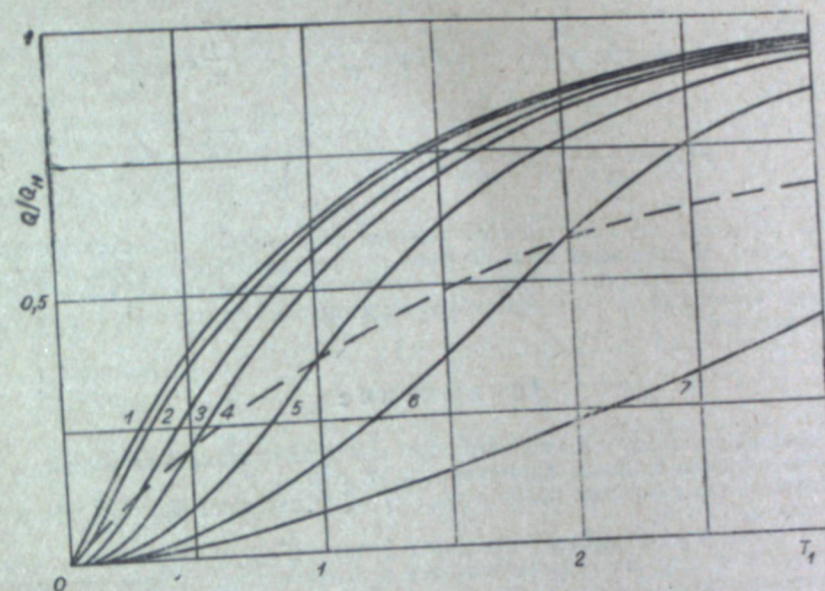


Рис. 2. Накопление заряда в базе диода при различных длительностях переднего фронта импульса прямого тока.

1 — $T_0=0$; 2 — $T_0=0.1$; 3 — $T_0=0.3$; 4 — $T_0=0.5$; 5 — $T_0=1.0$; 6 — $T_0=2.0$; 7 — $T_0=5.0$.

Если не пренебрегать величиной p_{n0} по сравнению с p и считать, что p_{n0} не зависит от x (это допустимо, так как в рассматриваемой модели диода не учитывается толщина обедненного слоя), то выражение (11) принимает вид

$$p(X, T_0, T_1) = p_{n0} + \frac{p_0}{2T_0} \left[\left(T_1 - \frac{X+1}{2} \right) e^{-X} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} - \sqrt{T_1} \right) - \left(T_1 + \frac{X-1}{2} \right) e^X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_1}} + \sqrt{T_1} \right) + 2\sqrt{\frac{T_1}{\pi}} e^{-\frac{X^2}{4T_1} - T_1} \right] - \frac{p_0}{2T_0} \left[\left(T_2 - \frac{X+1}{2} \right) e^{-X} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_2}} - \sqrt{T_2} \right) - \left(T_2 + \frac{X-1}{2} \right) e^X \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{T_2}} + \sqrt{T_2} \right) + 2\sqrt{\frac{T_2}{\pi}} e^{-\frac{X^2}{4T_2} - T_2} \right]. \quad (13)$$

Рассмотрим теперь процесс нарастания напряжения на $p-n$ -переходе. Из выражения (13) следует, что

$$p_{x=0} = p_{n0} + \frac{p_0}{2T_0} \left[(2T_1 - 1) \operatorname{erf} \sqrt{T_1} + 2\sqrt{\frac{T_1}{\pi}} e^{-T_1} \right] - \frac{p_0}{2T_0} \left[(2T_2 - 1) \operatorname{erf} \sqrt{T_2} + 2\sqrt{\frac{T_2}{\pi}} e^{-T_2} \right]. \quad (14)$$

Следовательно, напряжение на $p-n$ -переходе в любой момент времени равно

$$U(T_0, T_1) = \frac{kT}{q} \ln \left\{ 1 + e^{\frac{qU_{уст}}{kT}} f(T_1) - f(T_2) \right\}, \quad (15)$$

где

$$f(T_1) = \frac{1}{2T_0} \left[(2T_1 - 1) \operatorname{erf} \sqrt{T_1} + 2 \sqrt{\frac{T_1}{\pi}} e^{-T_1} \right],$$

$$f(T_2) = \frac{1}{2T_0} \left[(2T_2 - 1) \operatorname{erf} \sqrt{T_2} + 2 \sqrt{\frac{T_2}{\pi}} e^{-T_2} \right].$$

Легко убедиться, что нарастание напряжения на $p-n$ -переходе практически следует за нарастанием тока через диод. Поэтому при анализе осциллограмм напряжения на диоде фактически невозможно выявить переходный процесс установления напряжения. Следует иметь в виду, что это замечание справедливо только для случая малого уровня инжекции.

Заключение

1. Передний фронт импульса прямого тока можно не принимать во внимание, если длительность вершины импульса превышает $2\tau_p$, т. е. $T_2 > 2$.
2. При коротких импульсах прямого тока ($T_1 < 1$) передним фронтом можно пренебречь, если $T_0/T_1 < 0,2$.
3. При больших длительностях переднего фронта ($T_0 > 3$) накопление заряда в базе практически следует за нарастанием тока и влияние длительности вершины импульса уменьшается.
4. При импульсе прямого тока с передним фронтом напряжение на $p-n$ -переходе практически следует за фронтом импульса.

Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
17/IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Р. Носов. Радиотехника и электроника, VI, 2, 313, 1961.
2. W. H. Ko. IRE Trans. on Electron Devices, ED-8, N 2, p. 123, 1961.
3. Полупроводники в науке и технике, т. 1. Изд. АН СССР, 1957.
4. В. А. Диткин, А. П. Прудников, Операционное исчисление по двум переменным и его приложения. Физматгиз, 1958.

В. М. ГЕЛЛЕР, Е. И. МАШАРСКИЙ, М. Э. СЕНДЕРЗОН

К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ ОДНОПОЛОСНОГО СИГНАЛА ДЛЯ ТЕЛЕМЕТРИИ

В настоящее время формирование АМ сигнала с ОБП является актуальной проблемой. Существующий фазокомпенсационный метод обладает известными недостатками, главный из которых — трудность создания широкополосных низкочастотных фазовращателей [1].

В работе [2] описана система формирования АМ колебаний с ОБП при последовательной передаче сигналов, различающихся по частотному признаку. В этой системе в отличие от обычных фазокомпенсационных систем, содержащих линейные фазовращатели типа RC либо LC , для создания многофазных НЧ напряжений применены два противофазно запускаемых триггера, работающих в режиме деления частоты. Запуск

триггеров осуществляется следующим образом. Модулирующее напряжение синусоидальной формы подвергается глубокому двухстороннему ограничению в усилительном каскаде с парафазным выходом. Напряжения, снимаемые с парафазного усилителя-ограничителя, дифференцируются и используются для запуска триггеров. При этом мгновенные напряжения на анодах ламп триггеров образуют четырехфазную систему.

Фазовый сдвиг между данными напряжениями равен $\frac{\pi}{2}$ и является практически частотнонезависимым. Затем сигналы, снимаемые с триггеров, интегрируются и при помощи диодно-реостатных функциональных преобразователей превращаются в почти синусоидальные.

Однако описанная система при хорошем спектральном составе ОП сигнала громоздка (рис. 1). Поэтому представляет интерес количественный анализ внеполосных излучений при отказе от применения функционального преобразователя. Модулирующий сигнал, полученный после интегрирования, имеет форму симметричной пилы.

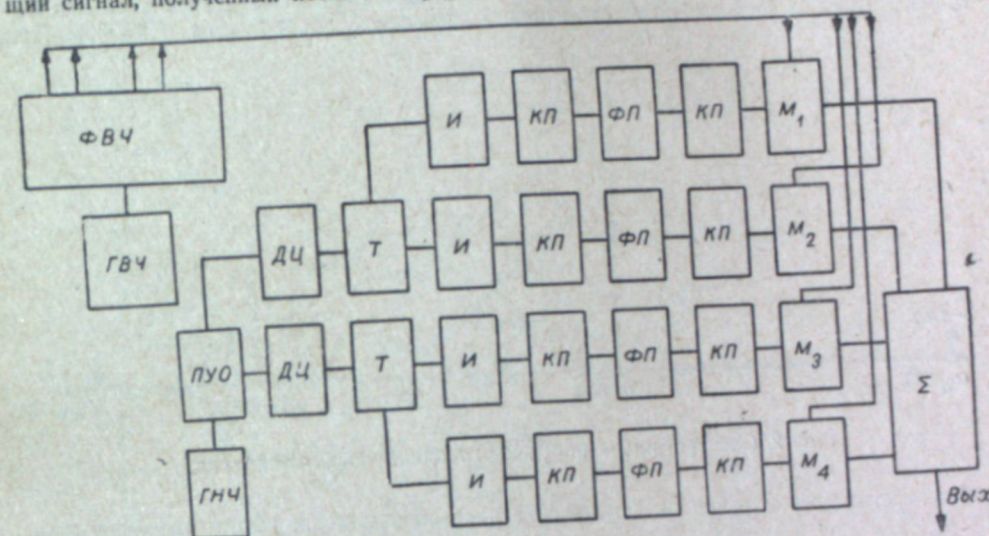


Рис. 1. Блок-схема устройства для формирования однополосного сигнала (в первоначальном виде).

ГВЧ — генератор ВЧ; ФВЧ — фазовращатель ВЧ; ГНЧ — генератор НЧ; ПУО — парафазный усилитель-ограничитель; Т — триггер; И — интегратор; КП — катодный повторитель; ФП — функциональный преобразователь; М — модулятор; Σ — сумматор; ДЦ — дифф. цепь.

Рассмотрим количественные соотношения для выходного сигнала. Выражение для АМ колебания имеет вид

$$I_{mod} = I_0 [1 + Mf(t)] \cos(\omega_0 t + \varphi_0),$$

где $f(t)$ — симметричная пила.
Разложение $f(t)$ в ряд Фурье дает

$$f(t) = \frac{\pi}{2} - \frac{2}{\pi} \left[\cos \Omega t + \frac{\cos 3\Omega t}{9} + \frac{\cos 5\Omega t}{25} + \dots \right].$$

Ограничиваясь тремя членами разложения, суммируем модулированные сигналы, полученные для следующих четырех случаев:

- а) начальная фаза модулирующего колебания $\varphi_0 = 0$;
начальная фаза модулируемого колебания $\varphi_1 = \frac{\pi}{2}$;
- б) начальная фаза модулирующего колебания $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$;
начальная фаза модулируемого колебания $\varphi_1 = \frac{\pi}{2}$;
- в) начальная фаза модулирующего колебания $\varphi_0 = \pi$;
начальная фаза модулируемого колебания $\varphi_1 = \pi$;

г) начальная фаза модулирующего колебания $\varphi_m = -\frac{\pi}{2}$,

начальная фаза модулируемого колебания $\varphi_n = -\frac{\pi}{2}$.

Результирующий сигнал может быть представлен в следующем виде:

$$\frac{I_{mod}}{I_0} = M \frac{8}{\pi} \left[\cos(\omega_0 - \Omega)t + \frac{\cos(\omega_0 + 3\Omega)t}{9} + \frac{\cos(\omega_0 - 5\Omega)t}{25} \right].$$

Нетрудно видеть, что наиболее интенсивная третья гармоника отстоит на четыре интервала от суммарного бокового колебания, что позволяет ограничиться селективной нагрузкой для выделения требуемого сигнала.

Изложенные соображения были проверены экспериментально. Для снятия спектрограммы (рис. 2) использовался селективный указатель уровня типа ИУУ-300. Вид

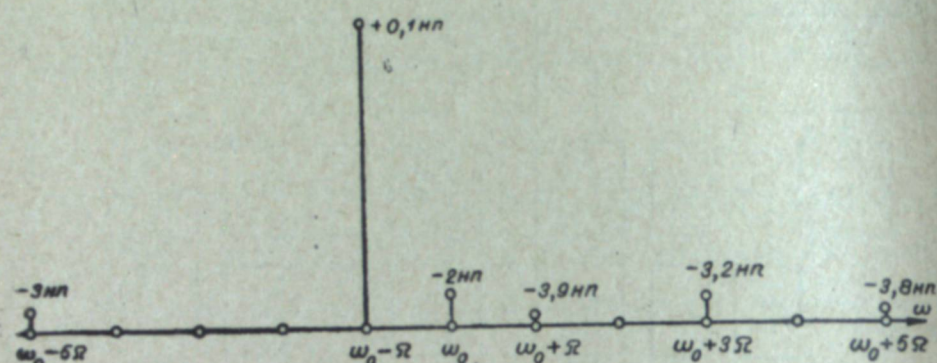


Рис. 2. Спектрограмма полученного однополосного сигнала.

спектрограммы существенно не изменился в диапазоне модулирующих частот от 5 до 10 кГц.

Полученные результаты дают основание рекомендовать данную систему для использования в телеметрии.

Новосибирский
электротехнический институт

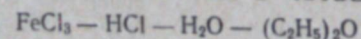
Поступила в редакцию
25/IV 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Б. Штейн, Н. А. Черняк, Однополосная модуляция с помощью фазовых систем.
2. В. М. Геллер, Е. И. Машарский, Метод формирования однополосного сигнала. Тр. учеб. ин-тов связи (в печати).

А. В. НИКОЛАЕВ, М. П. МИХАЙЛОВА

ЭКСТРАКЦИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В ЧЕТВЕРНОЙ СИСТЕМЕ



В предыдущем сообщении [1] нами была рассмотрена экстракция FeCl_3 в четверной системе $\text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ методом лучей экстракции. Было также показано [2], что доминирующей формой извлечения FeCl_3 в эфирную фазу в большей части поля составов водной фазы является $\text{HFeCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В связи с этим было инте-

ресно выяснить, в какой мере образование этого соединения отражается на экстракционном поведении соляной кислоты.

Форма поверхности $K_{расп}$ для HCl в рассматриваемой четверной системе характеризуется изображенной на рис. 1 совокупностью изолиний. Эта поверхность существенно отличается от поверхности $K_{расп}$ для FeCl_3 , однако, как будет показано ниже, между ними имеется полное соответствие. На рис. 1 изолинии $K_{расп}^{\text{HCl}}$ исходят приблизительно из одной точки, лежащей вблизи оси концентраций FeCl_3 и соответствующей

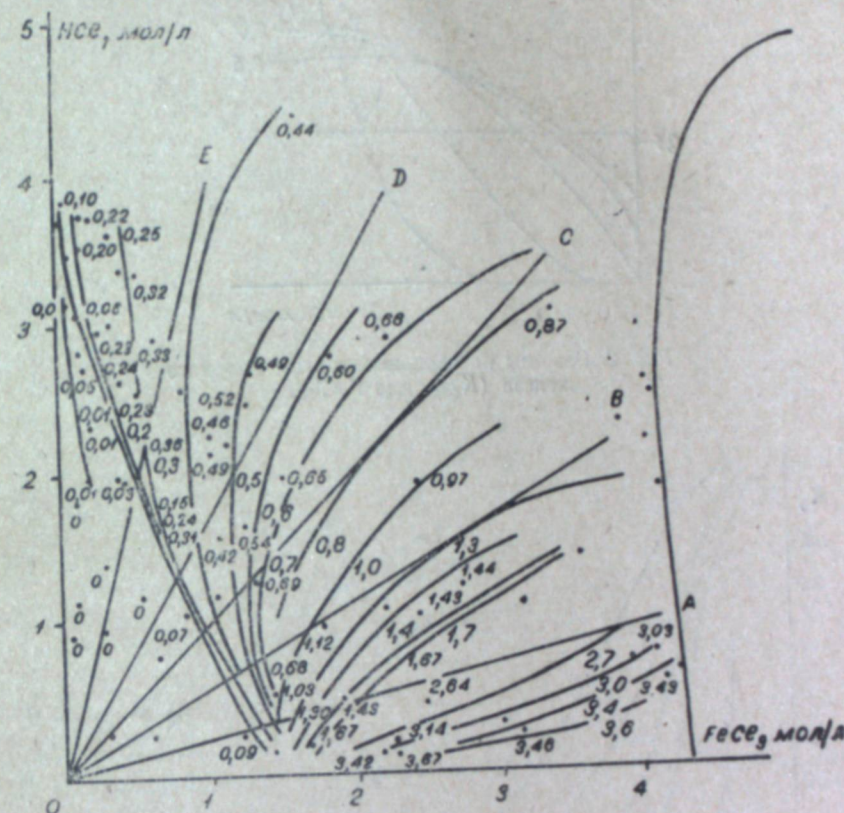


Рис. 1. Изолинии $K_{расп}$ соляной кислоты в системе $\text{FeCl}_3 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

щей началу экстракции FeCl_3 из водной фазы, не содержащей HCl . При малых концентрациях FeCl_3 и HCl оба компонента практически не экстрагируются (зона малого извлечения). В присутствии FeCl_3 диэтиловый эфир почти совсем не извлекает HCl из ее водных растворов во всем изученном нами интервале концентраций от 0 до 20 вес. % HCl (содержание HCl в эфирной фазе не превышает 0,7 вес. %). Таким образом, соляная кислота в заметных количествах извлекается в эфирную фазу только совместно с хлорным железом, что согласуется с отмеченным выше фактом образования $\text{HFeCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в эфирной фазе (см. также [1]).

Для более детальной характеристики поверхности $K_{расп}^{\text{HCl}}$ рассмотрим ее сечения вертикальными (изоконцентраты по FeCl_3) и горизонтальными (изоконцентраты по HCl) плоскостями и сопоставим форму полученных сечений с соответствующими разрезами поверхности $K_{расп}$ для FeCl_3 .

Сечения по изоконцентрам FeCl_3 изображены на рис. 2 и 3. При низких концентрациях FeCl_3 заметная экстракция FeCl_3 и HCl начинается при приблизительно одинаковых концентрациях HCl . Так, при концентрации FeCl_3 1 мол/л экстракция FeCl_3 и HCl начинается при 0,5—0,7 М HCl . Однако при более высоких концентрациях FeCl_3 вследствие самовысаливающего действия FeCl_3 для его извлечения в эфирную фазу уже не требуется наличие HCl . Эффект самовысаливания для HCl выражен очень слабо, поэтому HCl практически не извлекается эфиром без FeCl_3 . Очень интересным является горизонтальный ход $K_{расп}$ для FeCl_3 (рис. 2) для изоконцентраты по FeCl_3

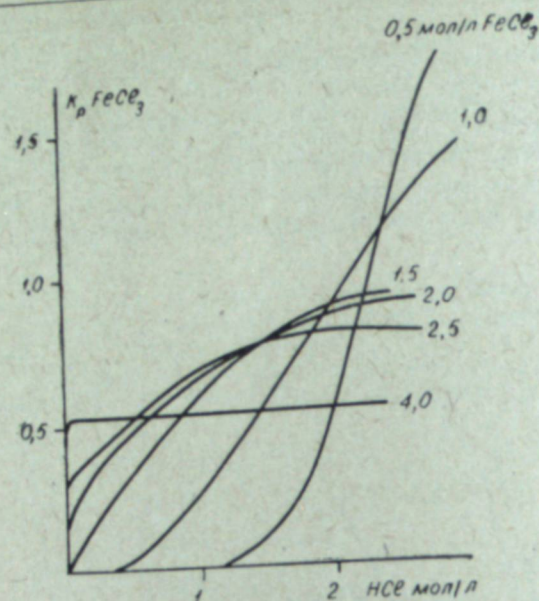


Рис. 2. Разрезы по изоконцентрам хлорного железа ($K_{расп}$ для $FeCl_3$).

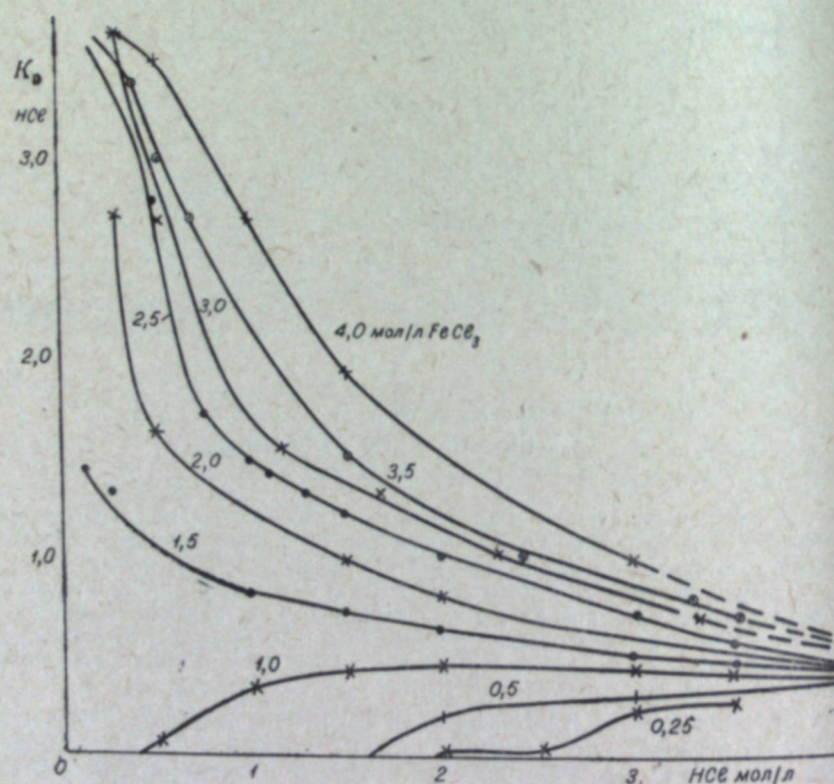


Рис. 3. Разрезы по изоконцентрам хлорного железа ($K_{расп}$ для HCl).

$= 4,0$ мол/л, что показывает независимость его величины от концентрации HCl . Это можно принять за показатель того, что лимитирующим извлечением компонентом является HCl .

Сечения по изоконцентрам HCl изображены на рис. 4 для $K_{расп}$ и ранее приведены в работе [1, рис. 4]. Оба сечения подобны в том смысле, что с увеличением концентрации HCl снижается концентрация $FeCl_3$, отвечающая началу экстракции $FeCl_3$ и HCl в эфирную фазу. При заданной концентрации HCl экстракция как $FeCl_3$, так и HCl начинается при одной и той же концентрации $FeCl_3$.

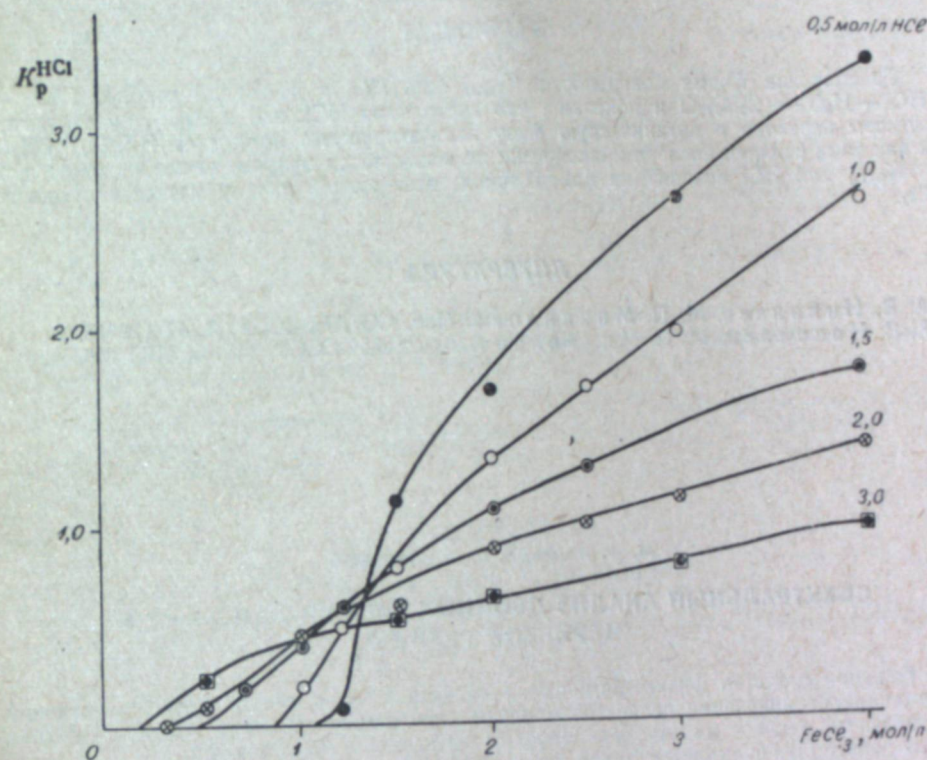


Рис. 4. Разрезы по изоконцентрам кислоты ($K_{расп}$ для HCl).

Таким образом, экстракция соляной кислоты, самостоятельно не извлекающейся в эфирную фазу, оказывается сопряженной с экстракцией $FeCl_3$. Это явление можно рассматривать как соэкстрагирование HCl с $FeCl_3$, однако фактически оно является отражением единого процесса экстракции комплекса $HFeCl_4 \cdot 6H_2O$, управляющего поведением всех составных его частей.

В соответствии с установленным механизмом экстракции концентрации $FeCl_3$ и HCl в органической фазе в большей части поля составов водных фаз равны между собой. Если исключить области малых концентраций HCl и $FeCl_3$, где сравнительная самостоятельная экстракция компонентов значительна, среднее отклонение отношения $C_{орг}^{FeCl_3}/C_{орг}^{HCl}$ от единицы составит всего 4%. Из условия $C_{орг}^{FeCl_3}/C_{орг}^{HCl} = 1$ следует, что

$$\frac{K_p^{FeCl_3}}{K_p^{HCl}} = \frac{C_{водн}^{HCl}}{C_{водн}^{FeCl_3}}.$$

При постоянной концентрации $FeCl_3$ это уравнение обращается в

$$\frac{K_p^{FeCl_3}}{K_p^{HCl}} \sim C_{водн}^{HCl}.$$

а для изоконцентрат по HCl в

$$\frac{K_p^{\text{FeCl}_3}}{K_p^{\text{HCl}}} \sim \frac{1}{C_{\text{воли}}^{\text{FeCl}_3}}$$

Детальная проверка этих соотношений была бы излишней. Однако, рассматривая попарно рис. 2 и 3, 4 и рис. 4 из статьи [1], легко убедиться, что формы поверхностей K_p для FeCl_3 и HCl находятся в соответствии с ними.

ВЫВОДЫ

Рассмотрена форма поверхности $K_{\text{расп}}$ для HCl в четверной системе FeCl_3 — HCl — H_2O — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и показано, что экстракция HCl, как и FeCl_3 , определяется процессом перехода в органическую фазу экстрагируемого комплекса $\text{HFeCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Так как сама соляная кислота практически не извлекается эфиром, то все изоконцентраты $K_{\text{расп}}$ для HCl исходят из одной точки, отвечающей началу извлечения одного FeCl_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Николаев, М. П. Михайлова. Изв. СО АН СССР, 3, 47 (1961).
2. А. В. Николаев, М. П. Михайлова. Докл. АН СССР, 136, 5, 1102 (1961).

М. Ф. ПЫРЬЕВ, С. С. БАЦАНОВ

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ ЛАНТАНИДОВ ЦЕРНИЕВОЙ ГРУППЫ

Большое сходство физико-химических свойств РЗЭ, а также близость значений их потенциалов ионизации делает возможным применение одной и той же методики спектрального анализа их смесей в широком интервале концентраций.

В работе [1] описывается метод определения различных индивидуальных лантанидов в их смеси с применением в качестве внутреннего стандарта Sr. Способ, описанный в другой работе [2], основан на возбуждении смесей окислов РЗЭ с угольным порошком в дуге постоянного тока без применения специально вводимого внутреннего стандарта.

В настоящей статье приводятся данные по спектральному анализу двойных смесей лантанидов La — Nd, Nd — Sm и Pr — Nd, в которых концентрация одного элемента колеблется в пределах 1—50%.

Съемка спектров производилась на призмном стеклянном спектрографе ИСП-67, собранном в автоколлимационном варианте (линейная дисперсия для $\lambda=3800 \text{ Å}$ равняется $0,67 \text{ Å/мм}$). Источником возбуждения служила дуга переменного тока, питаемая от генератора. Сила тока 5 а. Время экспозиции 1 мин. Фотопластинки «Спектральные, тип 2». В работе использовался интервал длин волн от 3800 до 4500 Å.

Вещество в источник возбуждения вносилось в виде хлоридов. Угольный электрод пропитывался 5%-ным раствором хлоридов редких земель, причем капля наносилась на плоский торец цилиндрического электрода при нагревании. При этом раствор впитывался в электрод с быстрым последующим испарением воды. Для предотвращения испарения с боковых стенок электрода на его верхний конец надевалось резиновое кольцо, которое после высушивания снималось.

При нанесении вещества на электрод таким способом обеспечивается более равномерное испарение пробы по сравнению с нанесением капли раствора на электрод, покрытый пленкой полистирола [3].

Анализ проводился по методу трех эталонов, внутренний стандарт не применялся. Строился график зависимости ΔS от $\lg \frac{c_1}{c_2} 100\%$, где $\frac{c_1}{c_2}$ — отношение концентраций

двух элементов в пробе, выраженное в процентах, ΔS — разность почернений двух линий. В тех случаях, когда почернения выходили за пределы прямолинейного участка характеристической кривой фотопластинки, производилось преобразование почернений в логарифмы интенсивностей. Расчет концентраций производился по схеме, описанной в работе [2]. При построении графиков точки укладывались на прямую с отклонениями, не превышающими в большинстве случаев 5%.

При анализе смеси лантанидов можно пользоваться многими линиями достаточной интенсивности, свободными от самообращения и от наложения линий основы (когда анализируются примеси). Используемые нами аналитические пары линий приведены в таблице.

Аналитические линии, Å	Интервалы концентраций	Аналитические линии, Å	Интервалы концентраций
Pr 4351,85 Nd 4358,17	20—60% Pr в Nd	La 4333,74 Nd 4327,93	1—5% La в Nd
Nd 4303,57 Sm 4299,34	1—5% Nd в Sm	La 4322,50 Nd 4327,93	1—10% La в Nd
Sm 4420,53 Nd 4416,87	1—10% Sm в Nd	La 4383,55 Nd 4382,74	10—50% La в Nd

Точность результатов наших анализов оценивалась путем многократной съемки одинаковых образцов. В указанных выше концентрационных пределах средняя арифметическая ошибка анализа равняется 4—5%.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
20/1 1962

ЛИТЕРАТУРА

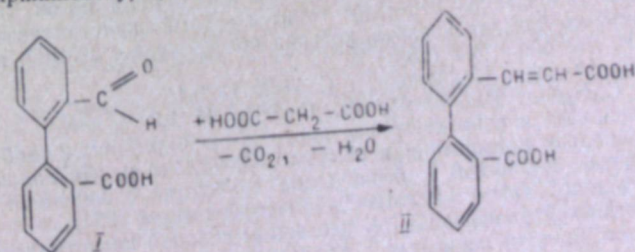
1. J. Norris, C. Pepper. Anal. Chem. 26, 1399 (1952).
2. Р. Р. Швангирадзе. ЖАХ, 14, 562 (1959).
3. Т. И. Гришина. В сб. «Редкоземельные элементы». Изд. АН СССР, 1958, стр. 266.

Л. П. КУЛЕВ, Ж. В. ЧУГУНОВА

СИНТЕЗ β -ДИФЕНИЛ-(2-КАРБОКСИ)-АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Среди продуктов озонолиза фенантрена, которые находят весьма широкое применение [1—4], особый интерес представляет 2'-формилдифенил-2-карбоновая кислота (альдегидокислота). Благодаря наличию двух реакционноспособных групп она может участвовать во многих реакциях конденсации и тем самым быть исходным продуктом для синтеза разнообразных производных.

В настоящей работе была использована способность альдегидокислоты (I) конденсироваться с малоновой кислотой и давать при этом β -дифенил-(2-карбокси)-акриловую кислоту (акрилкислоту) (II):



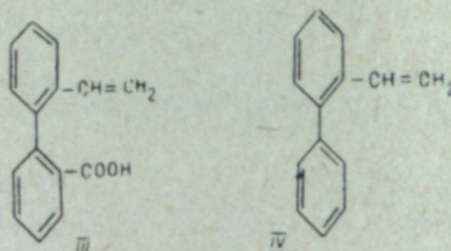
Альдегидокислота была получена озонолизом технического фенантрена, который извлекался из сырого антрацена (отхода Кемеровского коксохимического завода), содержащего до 20% фенантрена.

Извлечение технического фенантрена — обогащение сырого антрацена — проводили ксилолом или толуолом, перегоняли раствор, отбирая фракцию 320—340° как наиболее богатую фенантеном, дважды сульфировали и снова перегоняли, отбирая фракции, кипящие в пределах температур 290—320°, 320—340°, 340—360°.

Основное вещество во всех фракциях определялось по способу Хмелевского и Левина [5]. Все фракции технического фенантрена подвергались озонолизу по способу Бейли [6]. Диметоксипероксид (3,8-диметокси-4, 5, 6, 7-дibenzo-1, 2-диоксициклооктан) гидролизвали спиртовым раствором щелочи и получали таким образом альдегидокислоту. Конденсацию альдегидокислоты с малоновой кислотой проводили по способу Кноэвенагеля — Дёбнера [7, 8].

Нам представлялось интересным провести декарбоксилирование акриликислоты с целью получения ее винилпроизводных, способных к полимеризации.

Декарбоксилирование в обычных условиях [9—12] приводит к получению двух продуктов: продукта неполного декарбоксилирования — 2'-винилдифенил-2-карбоновой кислоты (III), нового не описанного в литературе соединения и продукта полного декарбоксилирования — о-фенилстирола (IV), полученного ранее дегидратацией 1-(2-бифенил)-этанола [13, 14].



Никаких указаний на способность о-фенилстирола к полимеризации в литературе нам не удалось найти. Проведение нами этой реакции в обычных условиях блочной полимеризации привело к получению твердого прозрачного полимера.

Экспериментальная часть

β-дифенил-(2-карбокси)-акриловая кислота

Смесь 22,6 г (0,1 M) 2-формилдифенил-2-карбоновой кислоты в 15,6 г (0,15 M) малоновой кислоты в 83,6 мл пиридина с 3 мл пиперидина нагревают в колбе, снабженной термометром и обратным холодильником, на воздушной бане в течение 3 ч при температуре 95—100° и 1 ч при 115°. По окончании реакции охлажденную льдом смесь нейтрализуют 3,5 N раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго.

Выпавший белый мелкокристаллический осадок акрилкислоты отфильтровывают, промывают водой и сушат при 100°. Выход 26 г (97%). Т. пл. 226—228°. Эквивалент нейтрализации 135 (теоретический 134).

Декарбоксилирование β-дифенил-(2-карбокси)-акриловой кислоты

15 г β-дифенил-(2-карбокси)-акриловой кислоты растворяют в 45 мл хинолина, прибавляют 1,5 г порошка меди и 1 г гидрохинона. Смесь нагревают в реакционной колбе, соединенной с прямым холодильником, на металлической бане.

При температуре 230—235° гонится слегка желтоватый погон хинолина и о-фенилстирола. При температуре 310—340° гонится белый кристаллический продукт — 2'-винилдифенил-2-карбоновая кислота, которая обесцвечивает KMnO₄ и бромную воду. Т. пл. 100—101°. Вес около 3 г (25%).

Результаты анализа. Найдено, %: C 78,9; H 5,44.

C₁₅H₁₂O₁₁. Вычислено, %: C 80,3; H 5,3.

УФ-спектр бензольного и спиртового растворов 2'-винилдифенил-2-карбоновой кислоты имеет широкую полосу поглощения в области 270—300 мμ, что характерно для карбоксильной группы, связанной с бензольным кольцом. Эквивалент нейтрализации 2'-винилдифенил-2-карбоновой кислоты 225 (теоретический 224).

Жидкий погон нейтрализуют 3,5 N раствором соляной кислоты до кислой реакции на конго, при этом хинолин переходит в водорастворимый хлоргидрат, а о-фенилстирол

собирается в виде желтоватого масла в верхнем слое. Его отделяют и дважды перегоняют под вакуумом. Выход 65%.

О-фенилстирол — жидкость желтоватого цвета с запахом, напоминающим запах стирола. Т. кип. 135—140° (10 мм рт. ст.), n_D^{19} 1,6082. По литературным данным [13, 14]: т. кип. 127—130° (5 мм рт. ст.), n_D^{25} 1,6168, n_D^{18} 1,6190.

Результаты анализа. Найдено, %: C 93,48; H 6,97.

C₁₄H₁₂. Вычислено, %: C 93,3; H 6,66.

УФ-спектр бензольного и спиртового растворов о-фенилстирола не имеет той широкой полосы поглощения, которая есть у продукта неполного декарбоксилирования, что подтверждает его строение.

Полимеризация о-фенилстирола

Полимеризацию о-фенилстирола проводят в присутствии перекиси бензоила как инициатора при нагревании в ампулах на кипящей водяной бане. В опытах использованы разные количества перекиси бензоила (1, 2, 3% от веса мономера). Быстрее всего (2,5 ч) проходит полимеризация о-фенилстирола с 3% перекиси бензоила. Получается твердый прозрачный хрупкий полимер, сохраняющий цвет и запах мономера. Температура размягчения 90—105°. Полимер хорошо растворяется в бензоле, давая слегка желтоватый прозрачный раствор. Из бензольного раствора метанол осаждает белый мелкокристаллический осадок полимера, который разлагается при нагревании выше 230°.

Выводы

1. Получена β-дифенил-(2-карбокси)-акриловая кислота конденсацией 2'-формилдифенил-2-карбоновой кислоты с малоновой кислотой.
2. Декарбоксилированием β-дифенил-(2-карбокси)-акриловой кислоты получен о-фенилстирол и проведена полимеризация последнего.

Томский
политехнический институт

Поступила в редакцию
2/II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Кулев, Р. Н. Гирева, А. М. Иттенберг, Е. С. Белослудцева. Изв. ТПИ, III, 26 (1961).
2. Л. П. Кулев, Г. М. Степнова. Изв. ТПИ, III, 16 (1961).
3. Л. Д. Глузман, Кокс и химия, 2, 39 (1959).
4. Л. П. Кулев. Тез. докл. на Всесоюз. межвуз. конф. по химии и технологии мономеров, МИТХТ, 93 (1960).
5. В. И. Хмелевский, И. С. Левин. ПОХ, VII, 4—5 (1940).
6. P. S. Bailey, J. Am. Chem. Soc., 78, 3811 (1950).
7. E. Knoevenagel. Ber., 31, 2596 (1898).
8. O. Doebner, Ber., 33, 2140 (1900).
9. B. C. Walling, K. B. Wolfstirn. J. Am. Chem. Soc., 69, 852 (1947).
10. Препаративная органическая химия, ред. Вульфсон. ГХИ, 1959.
11. Г. С. Колесников. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М., Изд-во АН СССР, 1960.
12. П. Вацулик. Химия мономеров, т. I. М., ИЛ, 1960.
13. B. C. Ch. K. Bradsher, R. W. Wert. J. Am. Chem. Soc., 62, 2806 (1940).
14. B. W. F. Huber, M. Renoll, A. G. Rossow, D. T. Mowry. J. Am. Chem. Soc., 68, 1109 (1946).

Б. И. ПЕШЕВИЦКИЙ, Б. В. ПТИЦЫН, Н. М. ЛЕСКОВА

ГИДРОЛИЗ ТЕТРАХЛОРОПЛАТОАТ-ИОНА

Диссоциация [PtCl₄]²⁻ в водном растворе с отщеплением 1-го хлора была исследована А. А. Гринбергом и Г. А. Шагисултановой [1], а также американскими авторами [2], которые оценили константу кислотной ионизации трихлороаквоплатоат-иона. Можно было ожидать, что при подходящих концентрациях Pt и Cl⁻ удастся провести замещение всех 4 хлоров на гидроксил.

Техника эксперимента состояла в потенциометрическом титровании раствора $K_2[PtCl_4]$, содержащего известный избыток $NaCl$, едкой щелочью. Исследуемый раствор помещался в герметический сосуд из полиэтилена. Добавлялась порция щелочи. Время от времени сосуд открывался и производился замер pH среды pH -метром ЛП-58. По достижении равновесия добавлялась следующая порция щелочи. Опыт проводился в водяном термостате $U-8$ при 25° в атмосфере азота и длился от 10 до 20 дней.

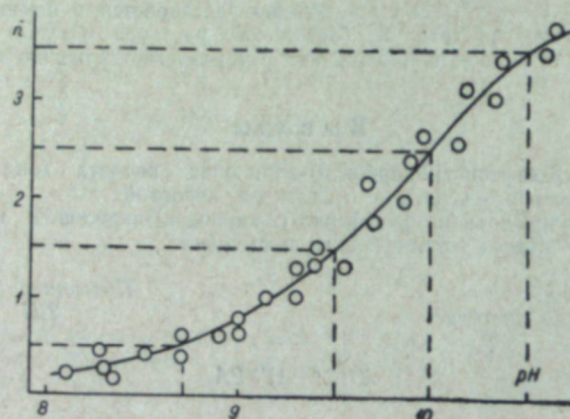
Предварительные эксперименты показали, что избежать образования осадка гидроксида (или основной соли) в процессе медленного титрования $[PtCl_4]^{2-}$ щелочью можно только при $C_{Cl} = 1$ моль/л и концентрации платины $< 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На основании опытных данных была рассчитана функция образования

$$\bar{n} = \frac{C_{OH} - \Delta H - [OH]}{C_{Pt}},$$

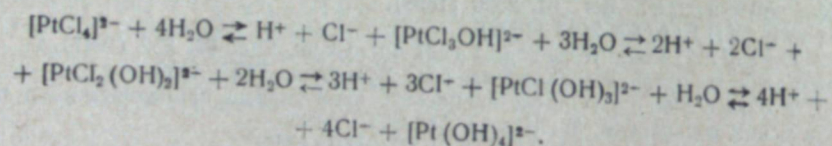
где C_{OH} — создаваемая щелочью аналитическая концентрация гидроксильных ионов в рабочем растворе; ΔH — изменение концентрации водородных ионов — количество щелочи, связанное в воду в точках равновесия; $[OH]$ — равновесная концентрация гидроксильных ионов; C_{Pt} — аналитическая концентрация платины.

Результаты представлены на рисунке.



Функция образования хлоридно-гидроксо-комплексных ионов платины в зависимости от pH раствора при концентрации хлорида 1 моль/л и 25° .

Иными словами, мы находили среднее координационное число по гидроксиду для следующего равновесия:



В такой интерпретации не учитывается возможность существования аква-форм, однако при высоких концентрациях Cl (1 моль/л) это не должно вносить существенной ошибки. Так, исходя из константы диссоциации 1-го хлора, равной округленно

Константы гидролиза

Степень гидролиза	Равновесные формы	Константа гидролиза
1	$[PtCl_4]^{2-} - [PtCl_3OH]^{2-}$	$k_1 = 2,2 \cdot 10^{-9}$
2	$[PtCl_3OH]^{2-} - [PtCl_2(OH)_2]^{2-}$	$k_2 = 3 \cdot 10^{-10}$
3	$[PtCl_2(OH)_2]^{2-} - [PtCl(OH)_3]^{2-}$	$k_3 \approx 1 \cdot 10^{-10}$
4	$[PtCl(OH)_3]^{2-} - [Pt(OH)_4]^{2-}$	$k_4 \sim 3 \cdot 10^{-11}$

$2 \cdot 10^{-2}$ [1, 2], легко найти, что доля $[PtCl_3H_2O]^-$ будет составлять $< 2\%$. В щелочной области она должна быть еще меньше. Вероятно, сказанное будет справедливо и для других ступеней равновесия, ибо кислотные функции иона возрастают по мере последовательного отщепления ионов хлора.

Найденные графически ступенчатые константы гидролиза $[PtCl_4]^{2-}$ приведены в таблице. Концентрация Cl^- считалась неизменной, равной 1 моль/л.

Из данных американских авторов [2] вытекает, что первая константа гидролиза имеет величину $\sim 10^{-9}$. Полученное нами значение очень хорошо согласуется с этой величиной. Что же касается третьей и четвертой констант, то их следует рассматривать как чисто ориентировочные данные. Причина заключается в необходимости применения сильнощелочных сред, а также в возможности образования многоядерных форм, что не принималось нами во внимание при расчете. Некоторым оправданием этому служит сравнительно малая (10^{-3}) концентрация платины.

Полная константа гидролиза

$$K_r = \frac{[Pt(OH)_4]^{2-} \cdot [Cl^-]^4 \cdot [H^+]^4}{[PtCl_4]^{2-}} \approx 2 \cdot 10^{-39}.$$

Эта величина более чем на восемь порядков меньше соответствующей величины для $[AuCl_4]^-$ [3], что свидетельствует о значительно меньшем поляризующем действии платины-II по сравнению с золотом-III.

В расчетах ионное произведение воды принималось равным $0,68 \cdot 10^{-14}$ [4]. В соответствии с этим полная константа замещения хлор-ионов на гидроксил будет равна

$$K_{зм} = \frac{[Pt(OH)_4]^{2-} \cdot [Cl^-]^4}{[PtCl_4]^{2-} \cdot [OH^-]^4} \approx 1 \cdot 10^{18},$$

откуда вытекает, что нормальный электродный потенциал тетрагидроксоплатоната-иона $\sim$ на 0,54 в меньше потенциала $[PtCl_4]^{2-}$.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
1/XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг, Г. А. Шагисултанова. ЖНХ, 5, 280 (1960).
2. L. F. Gautham, P. S. Elleman, D. S. Martin. J. Am. Chem. Soc., 77, 2965 (1955).
3. N. Bjerrum. Bull. Soc. chim. Belges, 57, 432 (1948).
4. Справочник химика, т. 3, ГХИ, 1952, стр. 491.

В. П. МАМАЕВ, М. А. МИХАЛЕВА

СИНТЕЗ α -АРИЛОКСИ- β -АЛАНИНОВ

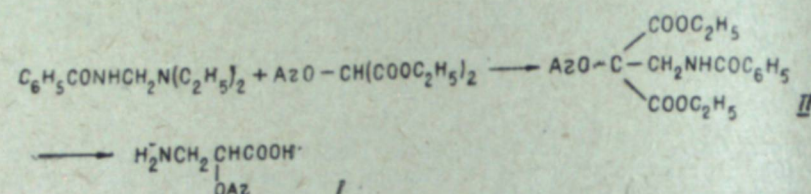
α -Арилоксиалканкарбоновые кислоты и их многочисленные производные хорошо известны как гербициды и стимуляторы роста растений. Особенно эффективными гербицидами оказались 2,4-дихлор-, 2-метил-4-хлор- и 2, 4, 5-трихлорфеноксиуксусные кислоты [1]. Можно было ожидать, что аминокислоты с группировками галоидфеноксиуксусных кислот также будут обладать интересными биологическими свойствами.

Единственными соединениями, содержащими группировку α -арилоксикарбоновой кислоты и аминокислоты, являются полученные Крюсомом и Вудом [2] 2,4-дихлорфеноксиацетильные производные различных аминокислот. Эти соединения проявляют за-

метную биологическую активность (как регуляторы роста растений, репелленты, противораковые средства и др.), но они являются, по существу, замещенными амидами 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и, естественно, не обладают аминокислотным характером.

Простейшими аминокислотами, содержащими биологически активную α -арилокси-группу, являются α -арилокси- β -аминопропионовые кислоты (α -арилокси- β -аланины) (1), так как они еще содержат атом водорода в α -положении к карбоксилу, необходимый для проявления рострегулирующего действия [3].

В поисках путей синтеза α -арилокси- β -аланинов мы предприняли попытки их получения заменой брома в α -бром- β -фталимидопропионовой кислоте и ее эфире на арил-оксигруппу, а также аминотетилированием феноксималоновой кислоты по аналогии с реакцией Манниха для замещенных малоновых кислот [4]. Обе эти попытки не привели к получению α -арилокси- β -аланинов. Поэтому для синтеза этих соединений мы использовали следующий путь:



Взятый в качестве аминотетилирующего агента диэтиламинотетилбензамид легко получается аминотетилированием бензамида [5]. Арилоксималоновые эфиры, использованные нами в качестве исходных веществ (табл. 1), были получены взаимодействием хлормалонового эфира с фенолятами по видоизмененному методу Нидерля и Роса [6].

Таблица 1

ArOCH(COOC ₂ H ₅) ₂		
ArO-	Т. пл., °С	Выход, %
Феноксис-	53—54	72
п-хлорфеноксис-	43—44	40
2, 4, 5-трихлорфеноксис-	58—60	47

α -Арилокси- β -аланины — высокоплавкие бесцветные мелкокристаллические порошки, плохо растворимые в воде, спирте, эфире, ацетоне (табл. 3).

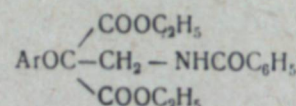


Таблица 2

ArO-	Т. пл., °С	Выход, %	Формула	С, %		Н, %		N, %	
				выч.	найд.	выч.	найд.	выч.	найд.
Феноксис-	93—94	76	C ₂₁ H ₂₃ NO ₆	65,42	65,34	6,01	6,04	3,63	3,85
п-хлорфеноксис-	105—106	71	C ₂₁ H ₂₁ NO ₆ Cl	60,08	60,45	5,28	5,42	3,34	3,74
2, 4, 5-трихлорфеноксис-	87—87,5	39	C ₂₁ H ₁₉ NO ₆ Cl ₃	51,59	52,08	4,12	4,22		3,75

Таблица 3

ArO-	Т. пл., °С*	Выход, %	Формула	N, %		R ²² _f
				выч.	найд.	
Феноксис-	253—254	64	C ₉ H ₁₁ NO ₃	7,73	7,73	0,56
п-хлорфеноксис-	257—259	44	C ₉ H ₁₀ NO ₃ Cl	6,49	6,41	0,60
2, 4, 5-трихлорфеноксис-	241—242	11	C ₉ H ₈ NO ₃ Cl ₃	4,92	4,78	0,77

* Из 50%-ного спирта.

** Система Н-бутанол — уксусная кислота — вода (12 : 3 : 5); восходящая хроматография на бумаге «Ленинградская быстрая».

Экспериментальная часть

Хлормалоновый эфир получали по описанной методике [8] с выходом 99,5%. Т. кип. 104—105°/7 мм, $n_D^{19,5}$ 1,4325. Литературные данные: т. кип. 222°, n_D^{20} 1,4327.

Феноксималоновый эфир. 5,68 г (0,247 м) натрия растворяли в 150 мл абсолютного спирта, прибавляли 23,5 г (0,247 м) фенола и 59 г (0,302 м) хлормалонового эфира. Нагревали при постоянном перемешивании в течение 1,5—2 ч и оставляли стоять 2 суток при комнатной температуре. Отфильтровывали осадок хлористого натрия, промывали его спиртом, из соединенных спиртовых растворов отгоняли спирт, остаток разбавляли эфиром и промывали водой, разбавленным раствором щелочи и снова водой. Эфирный раствор сушили CaCl₂, отгоняли эфир и остаток перегоняли в вакууме. Т. кип. 155—157°/5 мм. Выход 44,62 г (72% теор.). При растворении в горячем метиловом спирте и последующем охлаждении образовывались кристаллы с т. пл. 53—54°. По литературным данным [6] т. пл. 52—53°. Т. кип. 154—156°/4 мм. Аналогичным образом получены остальные арилоксималоновые эфиры.

Арилокси-(бензоиламинометил)-малоновые эфиры получали по методике, описанной Хельманом [7] для синтеза алкил-(бензоиламинометил)-малоновых эфиров. Константы полученных соединений приведены в табл. 2.

α -Феноксис- β -аланин. 1,9 г феноксис-(бензоиламинометил)-малонового эфира кипятили с 60 мл 20%-ной HCl в течение 4 ч. После охлаждения отфильтровывали выпавшую бензойную кислоту, прозрачный раствор пропускали через колонку с катионитом КУ-2 (H⁺-форма). Колонку промывали водой, ацетоном и снова водой до нейтральной реакции. Аминокислоту вымывали 2н NH₄OH.

Фракции, дававшие реакцию с нингидрином, упаривали досуха на ротационной выпарке, и сухой остаток перекристаллизовывали из 50%-ного спирта.

Т. пл. 253—254°. Выход 0,34 г (64% теор.).

Найдено, %: С 59,24; 59,43; Н 6,14; 6,27; N 7,73; 7,84.

C₉H₁₁NO₃. Вычислено, %: С 59,65; Н 6,12; N 7,73.

Аналогично получены все остальные аминокислоты (см. табл. 3).

Выводы

Разработан метод получения α -арилокси- β -аминопропионовых кислот (α -арилокси- β -аланинов).

Новосибирский институт органической химии
Сибирского отделения
АН СССР

Поступила в редакцию
27/III 1962

ЛИТЕРАТУРА

- Н. Н. Мельников, Ю. А. Баскаков, К. С. Бокарев. Химия гербицидов и стимуляторов роста растений. М., Госхимиздат, 1954.
- C. F. Krewson, J. W. Wood. J. Org. Chem., 25, 143 (1960).

3. R. L. Weintraub, J. Agric. Food, **1**, 250 (1953).
4. C. Mannich, M. Bauroth, Ber., **55**, 3504 (1922).
5. H. Hellmann, Y. Haas, Ber., **90**, 50 (1957).
6. J. Niederl, R. Roth, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1154 (1940).
7. H. Hellmann, J. Haas, Ber., **90**, 1357 (1957).
8. J. Conrad, C. A. Bishoff, Ber., **13**, 600 (1880).

И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ,
Л. И. ВЕРЕЩАГИН, О. Г. ЯШИНА

ПИРИДИЛАЦЕТИЛЕНЬ

Сообщение II

СИНТЕЗ ПИРИДИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ ПО ФАВОРСКОМУ

В предыдущем сообщении [1] мы описали синтез ряда пиридилацетиленовых спиртов конденсацией 2-метил-5-этинилпиридина с альдегидами и кетонами по методу Иочица. Выходы пиридилацетиленовых спиртов по этому методу были, как правило, невысокими. Они составляли 12—20%, в редких случаях достигая 39—44%. Это объясняется, по-видимому, тем, что пиридилацетилен с этилмагнийбромидом образует комплекс, мало растворимый в эфире. В связи с этим мы синтезировали аналогичные спирты конденсацией 2-метил-5-этинилпиридина с альдегидами и кетонами по реакции Фаворского. В результате был получен ряд пиридилацетиленовых карбинолов с выходами, значительно превышающими выходы тех же спиртов при получении их по методу Иочица.

Особенностью конденсации 2-метил-5-этинилпиридина с альдегидами и кетонами по Фаворскому является значительное повышение выхода целевых продуктов при предварительном (перед введением карбонильного соединения) перемешивании исходного пиридилацетилена со щелочью в течение 2 ч. Так, при введении ацетона через 10 мин после прибавления 2-метил-5-этинилпиридина выход ацетиленового спирта составил 30—35%, а при внесении ацетона через 2,5 ч выход этого спирта достиг 67%. Следует отметить, что по Фаворскому удалось сконденсировать 2-метил-5-этинилпиридин с ацетофеноном и бензофеноном, тогда как по Иочицу эта конденсация практически не пошла.

В последние годы обратная реакция Фаворского (т. е. разложение ацетиленовых спиртов под действием щелочных агентов) приобрела синтетическое значение [2]. Нами изучена зависимость легкости разложения полученных пиридилацетиленовых спиртов от их строения. Оказалось, что те ацетиленовые спирты, которые образуются по Фаворскому с высоким выходом, дают при разложении наибольший выход 2-метил-5-этинилпиридина, исключение составляет 1-(2'-метилпиридил-5')-3,5-дифенилпропин-1-ол-3. Разложение велось нагреванием с концентрированным водным раствором едкого кали, результаты оценивались по количеству выделившегося 2-метил-5-этинилпиридина. Для сравнения проведено разложение диметилфенилэтинилкарбинола, который в тех же условиях образует фенилацетилен с более низким выходом.

Экспериментальная часть

Конденсация 2-метил-5-этинилпиридина с ацетоном

К 15,60 г (0,28 моля) порошкообразного едкого кали в 75 мл эфира добавляют при 0° 10 г (0,094 моля) 2-метил-5-этинилпиридина и при этой температуре продолжают перемешивание 2,5 ч. После внесения 8 г (0,138 моля) ацетона реакционную массу перемешивают при 0° 12—14 ч. Разлагают водой, эфирный слой насыщают углекислотой и после сушки поташом перегоняют в вакууме. Получают 1-(2'-метилпиридил-5')-3-метилбутин-1-ол-3, выход 67%.

Аналогично получают остальные пиридилацетиленовые спирты. Условия конденсации, выход и константы спиртов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Формула вещества	Количество, г			Т. введения кетона	Продолжительность реакции, ч	Т. кип./P, мм	n _D ²⁰	Т. пл. карбинола	Т. пл. пикрата	Анализ	
	ацетиленовое соединение	кетона или альдегида	KOH							%N карбинола	%N пикрата
R = —CH ₃ ; R' = —CH ₃	67	10	10	16	14,5	0	15—61	147—148/2	—	—	103—104,5 150—150,5°
R = —CH ₃ ; R' = —C ₂ H ₅	50	10	10	12,4	14,5	180	8—10	175—185/7	—	—	150
R = —H; R' = —н-С ₆ H ₇	39	15	15	18,5	21,5	0	12	154—157/1	1,5190	—	120—121
R — R' = —(CH ₂) ₆ —	87	10	10	16,7	14,5	0	15—16	170—172/1	—	—	145
R = —CH ₃ ; R' = —трет. C ₄ H ₉	75,2	15	15	25,6	21,5	—12	15—16	138—140/1	—	—	147
R = —CH ₃ ; R' = —н-С ₄ H ₉	58,5	15	15	25,6	21,5	0	15—16	156—160/4	25,5 n _D ²⁰	—	139,5—140
R = —CH ₃ ; R' = —C ₆ H ₅	37,4	15	15	30,8	21,5	0	6—8	195—197/1	1,5320	—	121—122
R = R' = —C ₆ H ₅	7,2	15	15	46,5	21,5	—12	12	—	—	теоретич. 12,01, найдено 12,15	теоретич. 10,60, найдено 10,71

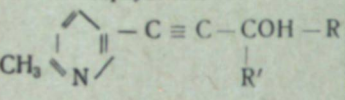
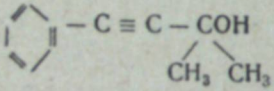
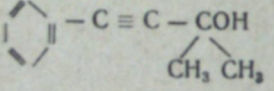
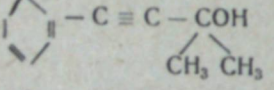
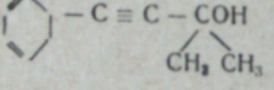
Разложение 1-(2'-метилпиридил-5')-3-метилбутин-1-ола-3

0,2 г (0,001 моля) ацетиленового спирта смешивают с 1 г (0,018 моля) порошкообразного едкого кали и 0,5 мл воды. Смесь нагревают 20 мин на бане с температурой 120—140°, разбавляют водой и экстрагируют эфиром. После удаления эфира остаток растворяют на 2 мл этанола и этот раствор смешивают с избытком раствора аммиачной окиси серебра, приготовленного прибавлением разбавленного аммиака к раствору азотнокислого серебра до исчезновения выпадающего вначале осадка. Образующийся пиридилацетиленид серебра отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, промывают дистиллированной водой и на фильтре высушивают до постоянного веса при 80—90°. По весу полученного ацетилениды серебра 2-метил-5-этилпиридина рассчитывают выход пиридилацетилена при разложении.

Аналогично проведено разложение всех полученных ацетиленовых спиртов. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Разложение карбинолов по Фаворскому

Формула вещества 	Колич. карбинола		Колич. щелочи		Колич. воды, мл	Время реак-ции, мин	Выход %
	г	мол	г	мол			
R = —CH ₃ ; R' = —CH ₃	0,2	0,001	1	0,018	0,5	20	39,1
R = —CH ₃ ; R' = —C ₂ H ₅	0,2	0,001	1	0,018	0,5	20	54,85
R = —H; R' = —н-С ₃ H ₇	0,2	0,001	1	0,018	0,5	20	30,41
R = R' = —(CH ₂) ₅ —	0,2	0,0009	1	0,018	0,5	20	67,3
R = —CH ₃ ; R' = —трет. C ₄ H ₉	0,2	0,0009	1	0,018	0,5	20	87,38
R = —CH ₃ ; R' = —н-С ₄ H ₉	0,2	0,0009	1	0,018	0,5	20	48,54
R = —CH ₃ ; R' = —C ₆ H ₅	0,2	0,0008	1	0,018	0,5	20	26,45
R = R' = —C ₆ H ₅	0,2	0,0007	1	0,018	0,5	20	60
	0,2	0,001	1	0,018	0,5	20	25
	0,2	0,001	1	0,018	0,5	15	25
	0,2	0,001	1	0,018	0,5	10	20,2
	0,2	0,001	1	0,018	0,5	5	17,85

Выводы

1. Показано, что для синтеза пиридилацетиленовых спиртов реакция Фаворского более пригодна, чем реакция Ионича.
2. Изучено разложение пиридилацетиленовых спиртов на исходные ацетиленовые и карбинольные соединения под действием щелочи.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск

Поступила в редакцию
23/III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский, Л. И. Верещагин, О. Г. Яшина, Е. К. Васильев, Ю. М. Фаерштейн. Изв. СО АН СССР, № 9, 1962.
2. W. Chodkiewicz. Ann. Chim. [13], 2, 819, 1957.

В. В. Виноградов, С. З. Фрадкин

О «СКРЫТОЙ» МЕТАХРОМАЗИИ НЕКОТОРЫХ ЭПИТЕЛИАЛЬНЫХ МУЦИНОВ

Для гистохимического выявления кислых мукополисахаридов широко используется реакция метакромазии. Показано [1], что степень метакромазии прямо пропорциональна числу и константе диссоциации кислотных групп полимера. Как правило, все структуры, которые окрашиваются при использовании других методов выявления кислых мукополисахаридов, характеризуются той или иной степенью метакромазии. Своеобразным исключением из этого правила являются бокаловидные клетки слизистой кишечника. Муцин этих клеток интенсивно окрашивается алциановым синим и по методу Хэйла, но не дает или почти не дает метакроматической окраски ни с толуидиновым синим, ни с азуром А [2—3]. Представлялось неясным, почему карбоксильные группы муцина, связывающие значительные количества алцианового синего, не реагируют с толуидиновым синим или азуром.

При окраске препаратов тонкого и толстого кишечника белой крысы, белой мыши и собаки в разведенных растворах толуидинового синего (концентрация от 1 : 2000 до 1 : 5000) при различных значениях pH (от 2,2 до 5,0) мы наблюдали иногда метакроматическое окрашивание бокаловидных клеток при инкубации препаратов в растворах со значениями pH 2,5—3,0. Но на препаратах, окрашенных в растворах с большими значениями pH, метакромазия муцина не обнаруживалась. Эти наблюдения не соответствуют общепринятым представлениям о механизме развития метакроматической окраски.

Можно было предположить, что анионные группы муцина бокаловидных клеток блокированы какими-то другими соединениями. При сравнительно низких значениях pH они деблокируются и получают возможность связывать толуидиновый синий, обуславливая развитие метакроматической окраски. В таком случае представлялось целесообразным попытаться расчлнить этот процесс во времени: сначала деблокировать анионные группы путем инкубации препаратов в кислой среде, а затем уже окрасить препараты в растворе красителя с более высокими значениями pH. Однако поставленные опыты дали негативный результат: предварительная инкубация препаратов в буферных растворах с pH=2,0—3,0 не изменила тинкториальных свойств муцина. И все-таки появление метакроматической окраски в препаратах, окрашенных при сравнительно низких значениях pH, наиболее логично было связать с каким-то специфическим воздействием на муцин (или на процесс связывания муцином молекул красителя) именно кислотных свойств среды.

С этой целью препарат, окрашенный в растворе толуидинового синего с pH=4,6, был обработан 0,2 М лимонной кислотой (входящей в состав буфера, на котором приготавливались растворы красителя). Результат оказался совершенно неожиданным: уже через несколько секунд бокаловидные клетки, бывшие до этого бесцветными, начинали окрашиваться в интенсивный розово-красный цвет, который затем, по мере общего раскрашивания структур в кислой среде, постепенно бледнел и, наконец, полностью исчезал.

Результаты этих наблюдений могли быть истолкованы двояко. С одной стороны, можно было думать, что в кислой среде происходит «перераспределение» связанного красителя: он теряется другими базофильными структурами и связывается муцином. С другой стороны, необычайно быстро наступающая окраска муцина при добавлении кислоты наводила на мысль, что краситель уже был связан бокаловидными клетками, но связан в форме обесцвеченного соединения (типа лейкобазы метиленового синего). Воздействие кислоты возвратило его в первоначальную окрашенную форму. Первое предположение, по-видимому, маловероятно, тем более, что окрашенный муцин в кислой среде ведет себя так же, как и остальные базофильные структуры: его окраска постепенно бледнеет и исчезает.

Таким образом, есть известные основания говорить о новом, своеобразном явлении «скрытой» метакромазии некоторых эпителиальных муцинов, которая обусловлена способностью муцина переводить связанный краситель в бесцветное соединение и может быть выявлена при условии обработки свежеекрасочного препарата растворами некоторых кислот.

Наши наблюдения показали, что во всех случаях «отсутствия» окраски бокаловидных клеток на препаратах, окрашенных в растворах со значениями pH выше 2,6, речь идет о «скрытой» метакромазии, так как добавление кислоты неизменно приводит к «проявлению» четкой метакроматической окраски (с максимумом поглощения при λ = 536 мμ). Лишь на препаратах, окрашенных при более низких значениях pH, добавление кислоты не вызывает эффекта (табл. 1). Изменение оптической плотности комплекса «муцин — краситель» в бокаловидных клетках, окрашенных толуидиновым синим и обработанных затем 0,2 М лимонной кислотой, было нами зарегистрировано с помощью МУФ-5 при λ = 536 мμ (см. рисунок).

«Проявляющее» действие на скрытую метахромию муцина оказывает не только лимонная кислота, но и ряд других кислот: по нашим наблюдениям, подобным действием обладают уксусная, фосфорно-вольфрамовая и фосфорно-молибденовая кислоты. По-видимому, основным в процессе «проявления» является не химическая природа кислот, а концентрация водородных ионов в среде, хотя химическое строение кислот также влияет на «проявление» окраски, определяя скорость ее появления, тональность, плотность и длительность сохранения.

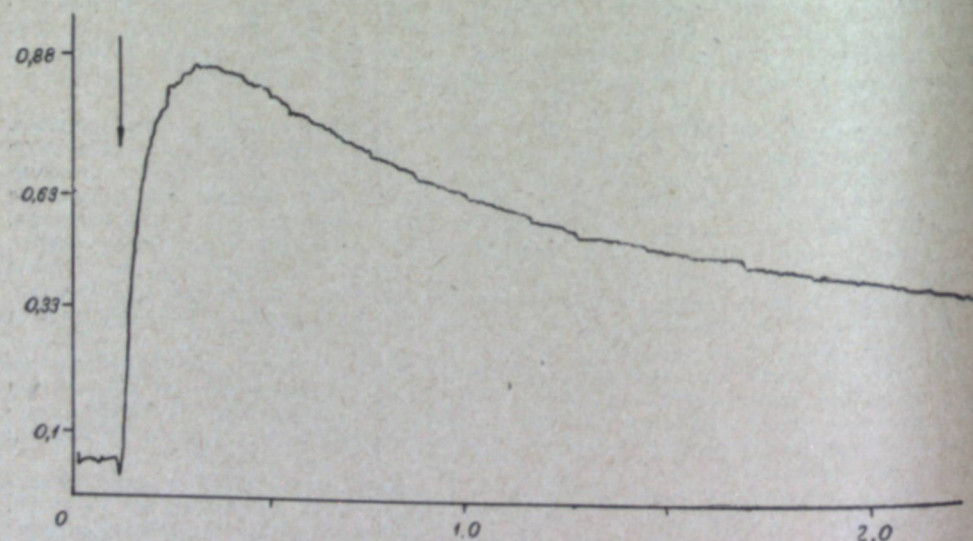
Таблица 1

Окраска бокаловидных клеток толуидиновым синим
(без обработки срезов 0,2 М лимонной кислотой и после нее)

Объект	Обработка	Значения pH растворов толуидинового синего						
		2,2	2,6	3,0	3,4	3,8	4,2	4,6
Тонкая кишка белой мыши	Без обработки	—	—	—	—	—	—	—
	После обработки	—	—+	++	++	++	+++	+++
Тонкая кишка белой крысы	Без обработки	—	—	—	—	—	—	—
	После обработки	—	—+	++	++	++	---	+++

Обозначения: — отсутствие окраски, —+слабая и непостоянная метахромия, ++четкая метахромия, +++интенсивная метахромия.

Сопоставление окраски бокаловидных клеток в контрольных препаратах после метилирования и после метилирования с последующим омылением (табл. 2) позволяет полагать, что феномен «скрытой» метахромии муцина обусловлен соединениями типа кислых мукополисахаридов, близких по своим свойствам к сиаловой кислоте. Еще неясно, почему эти кислые полисахариды муцина переводят связываемые молекулы толуидинового синего в бесцветное соединение. Однако можно допустить, что связанный карбоксильными группами краситель реагирует дополнительно с какими-то другими



Изменение оптической плотности комплекса «муцин — краситель» в бокаловидной клетке тонкого кишечника белой крысы, окрашенного толуидиновым синим $\lambda = 536$ мμ.

На оси ординат — значение плотности в единицах плотности, на оси абсцисс — время в мин. Стрелкой обозначен момент нанесения на срез капли 0,2 М лимонной кислоты

Таблица 2
Влияние метилирования и омыления на окраску бокаловидных клеток

Объект	Контроль			Метилирование			Метилирование + омыление		
	аланиновый синий	по методу Хэйла	толуидиновый синий	аланиновый синий	по методу Хэйла	толуидиновый синий	аланиновый синий	по методу Хэйла	толуидиновый синий
Тонкая кишка белой мыши	+++	++	Без обработки кислотой — После обработки +++	—	—	—	++	++	—
Тонкая кишка белой крысы	+++	++	Без обработки кислотой — После обработки	—	—	—	++	++	—

Обозначения: — отсутствие окраски, ++умеренная окраска, +++интенсивная окраска. Для окраски толуидиновым синим обозначения те же, что и в табл. 1.

группами полисахарида (или иных соединений, входящих в состав муцина), в результате чего переводится в лейкобазу (возможно, по типу образования лейкобаз метиленового синего). Эти дополнительные связи оказываются, как позволяют думать приводимые данные, менее прочными, чем связи с карбоксильными (или в некоторой мере с сульфатными) группами. Поэтому при повышении кислотности среды они разрушаются в первую очередь, что и приводит к восстановлению цвета еще связанного красителя.

Выяснение характера этих дополнительных связей является целью дальнейших исследований «скрытой» метахромии некоторых эпителиальных муцинов.

Институт
экспериментальной биологии и медицины
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
19/V 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Walton, C. R. Ricketts. Investigation of the histochemical basis of metachromasia. Brit. J. Exptl. Pathol., 35, 3, 227, 1954.
2. H. Fullmer. Effect of peracetic acid on the enzymatic digestion of various mucopolysaccharides: reversal of the PAS-staining reaction of mucin. J. Histochem. Cytochem., 8, 2, 113, 1960.
3. S. S. Spicer. A correlative study of the histochemical properties of rodent acid mucopolysaccharides. J. Histochem. Cytochem., 8, 1, 18, 1960.

Л. В. БАРДУНОВ

ДВА НОВЫХ ДЛЯ БРИОФЛОРЫ СССР ВИДА МХОВ

При обработке наших сборов мхов из Восточных Саян был выявлен ряд видов с интересным географическим распространением. Два вида из этого числа — *Bartramia deciduaefolia* Broth. et Yasuda и *Mielichhoferia macrocarpa* (Drumm.) Br. et Sch. — ранее не были известны с территории СССР.

Ниже приводятся описания указанных видов.

Bartramia deciduaefolia Broth. et Yasuda (сем. Bartramiaceae)

Дерновники довольно рыхлые, сизовато-зеленые, светлые, от хорошо заметных в верхней части стебля беловатых влагалищ листьев, внутри желто-бурые, до 4—5 см высоты. Стебель прямостоячий, ветвящийся, красно-бурый, в нижней части с бурым, нежно папиллозным ризоидным войлоком. На поперечном срезе стебель округло-мно-

ценными извилистыми стенками. Крышечка маленькая, очень слабо выпуклая, почти плоская. Колечко хорошо выражено, из двух рядов клеток, около 100 мк шириной. Перистом простой (эндостом), состоит из 16 бледных, почти бесцветных, линейных, непиллосных отростков на низкой основной перепонке; отростки около 220 мк длины, часто неправильной формы. Споры около 16 мк в диаметре, округлые, зернистые. Двудомный; архегонии и антеридии на верхушках коротких боковых веточек (рис. 2, 3).

Mielichhoferia macrocarpa хорошо отличается от более распространенной в Восточных Саянах *Mielichhoferia mielichhoferiana* (Funck) Loeske цельнокрайними листьями и бледными непиллосными отростками перистомы.

Экземпляры. Восточные Саяны, хребет Тункинский, верховья реки Хубыты, нижняя часть гольцовского пояса, 2000 м над ур. м., прибрежные сырые скалы, в расщелинах, 4/VIII 60 г., Л. Бардунов. С многочисленными зелеными и прошлогодними пустыми коробочками.

Mielichhoferia macrocarpa была известна с острова Диско (у западного побережья Гренландии) и из Северной Америки, где она произрастает главным образом в арктической части и проникает по скалистым горам на юг до Колорадо [6].

Распространение *Mielichhoferia macrocarpa* во многом сходно с распространением *Trichostomum cuspidatissimum* Card. et Thér., который до недавнего времени тоже был известен лишь из арктической части Северной Америки. В 1949 г. Ан. А. Федоровым и Ал. А. Федоровым этот вид был собран в Восточных Саянах, в бассейне верховьев р. Агула, и вскоре же был выявлен в старых сборах из советского сектора Арктики, из низовьев р. Лены [7, 8]. Исходя из этого сходства в распространении обоих названных видов, можно достаточно уверенно предполагать, что и *Mielichhoferia macrocarpa* также будет обнаружена в арктической части СССР, скорее всего на севере Восточной Сибири.

В определении *Bartramia deciduefolia* и *Mielichhoferia macrocarpa*, производившемся в Ботаническом институте АН СССР, большую помощь нам оказала Л. И. Савич-Любичкая. Автор приносит ей свою искреннюю благодарность.

Восточно-Сибирский биологический
институт Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск.

Поступила в редакцию
20/III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Z. Iwatsuki. Bryological miscellanies. Iurn. Hattori Bot. Lab., 15, 1955.
2. V. F. Brotherus. Musci. Bryales. In. Engler und Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Ed. 2, Bd. 10, 1924.
3. W. Kabisers. Studien über die ostasiatischen Arten einiger Laubmoosfamilien, II (Rhizogoniaceae, Bartramiaceae, Aulacomniaceae, Meesiaceae). Hedwigia, Bd. 77, 1938.
4. A. Yasuda. Eine neue Art von Bartramia. Bot. Magaz., Tokyo, vol. XXIX, 1915.
5. K. Sakurai. Muscologia japonica. Tokyo, 1954.
6. A. I. Grout. Moss Flora of North America north of Mexico, vol. II, part 3, Newfane, Vermont, 1935.
7. Л. И. Савич-Любичкая. *Trichostomum cuspidatissimum* Card. et Thér — новый вид для бриофлоры СССР. Бот. матер. Отд. споровых раст. БИН АН СССР, т. XI, 1956.
8. Л. И. Савич-Любичкая. Заметка о *Barbula gigantea* Funck и *Trichostomum cuspidatissimum* Card. et Thér. Бот. матер. Отд. споровых раст. БИН АН СССР, т. XIV, 1961.

ХРОНИКА

АНАТОЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ НИКОЛАЕВ

(к 60-летию со дня рождения)



27 ноября 1962 г. исполняется 60 лет директору Института неорганической химии Сибирского отделения АН СССР члену-корреспонденту Академии наук СССР Анатолию Васильевичу Николаеву.

Ученик академиков Н. С. Курнакова, В. И. Вернадского и А. Е. Ферсмана, А. В. Николаев сразу же по окончании Ленинградского университета оказался вовлеченным в круг вопросов, имеющих капитальное народнохозяйственное значение.

Начав в 1927 г. по инициативе Казахстанского совнархоза изучение озер Кулундинской степи, А. В. Николаев развил концепцию существования в природе насыщенных рассолов и твердых фаз, находящихся между собой в своего рода «кинетическом равновесии». Открытие залежей гранатки в ряде «обедненных» озер позволило создать в Кулунде крупные механизированные предприятия с годовой производительностью 500 000 т соли. Таким образом, была решена проблема обеспечения солью всей Сибири, а в годы войны — почти всего Советского Союза.

Изучение сульфатных озер Кулунды, проведенное под руководством А. В. Николаева, было завершено проектом ныне осуществленного сульфатного комбината на оз. Кучук.

Весьма плодотворной оказалась гипотеза возникновения озер Кулунды, согласно которой основные солевые богатства этого района привнесены реками. Развитие этой гипотезы привело к теории речного сульфатного накопления, а далее — к открытию крупнейших залежей сульфата в озерах Ажбулат, Кургальжин-тепиза (порядка 0,6 млрд. т Na_2SO_4). Сульфатное речное накопление является частным случаем механизма диффузионного накопления и рассеяния элементов. Другие следствия упомянутого построения оказались весьма многообразными; в частности, было объяснено накопление лития в рассолах и, напротив, обеднение их калием и тяжелыми щелочными металлами, что связывалось автором с неодинаковой тенденцией к гидратации упомянутых ионов и, как следствие, с различной скоростью их диффузии.

Основные идеи этого большого комплекса работ нашли выражение в опубликованных А. В. Николаевым монографиях: «Иртышский соляной район» (1931 г.), «Кулундинские соляные озера и пути их использования» (1934 г.).

К середине 30-х годов относится проведенная А. В. Николаевым совместно с акад. Н. С. Курнаковым капитальная работа «Физико-химическое исследование системы $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ », имевшая важное значение для раскрытия закономерностей формирования солей в перекопской группе озер. А. В. Николаевым была установлена неизменность годового хода состава рапы за предшествующие исследованию 80 лет.

Идейно примыкают к перечисленным выше проведенные А. В. Николаевым исследования в области кинетики растворения монокристаллов солей. Этот цикл работ привел к открытию соляных защитных пленок, препятствующих растворению. В 1944 г. серия работ, посвященных этому вопросу, была объединена в книгу «Защитные пленки на солях».

Наблюдаемые автором закономерности при образовании защитных пленок нашли остроумное практическое применение: был найден эффективный способ придания грунтам водонепроницаемости и сооружены хранилища, в частности, для бензина.

Вторым направлением работ А. В. Николаева являются обширные исследования природных и синтетических боратов, начатые им в 1934 г. Здесь уместно напомнить слова Вант-Гоффа о том, что синтез боратов «превосходит обычные границы терпения химиков». Действительно, одной из характерных особенностей образования многих представителей этого класса соединений является крайне медленная их кристаллизация, длящаяся иногда годами. А. В. Николаевым был синтезирован ряд боратов кальция, магния, калия и натрия (в том числе семь впервые) и изучены соответствующие системы по растворимости. Было показано, что наименее растворимые соли борных кислот встречаются в природе в качестве минералов. Термографическое исследование позволило обнаружить у боратов экзотермический эффект, аналогичный каолиновому. Опыты по обезвоживанию последних, как и многостороннее химическое и физико-химическое изучение боратов натрия, калия, кальция и магния, позволили А. В. Николаеву развить и обосновать ныне общепризнанную теорию генезиса индерских боратов, согласно которой образование этих солей рассматривается как результат размыва борсодержащей калийной залежи.

Эти работы составили содержание докторской диссертации А. В. Николаева (1940 г.) и монографии «Физико-химическое изучение природных боратов», удостоенной в 1947 г. первого присуждения премии имени В. И. Вернадского. В 1944 г. А. В. Николаев в соавторстве с группой сотрудников ИОНХ АН СССР напечатал книгу «Термография» — фундаментальное пособие по термическому анализу, широко известное среди химиков.

Последовательный пропагандист идей и методов созданного акад. Н. С. Курнаковым физико-химического анализа, А. В. Николаев успешно применил термографию к изучению комплексных соединений. Верный традиционному сотрудничеству представителей школы Чугаева и Курнакова, А. В. Николаев в совместных работах с А. М. Рубинштейном исследовал термическую устойчивость более сорока аммиакатов платины и показал, что большая часть их термодинамически неравновесна. Эти соединения в твердом состоянии претерпевают экзотермические превращения в соответствии с закономерностью трансвращения акад. И. И. Черняева. Была не только показана изомеризация цис-диамминов в трансформу и доказана термодинамическая устойчивость последней, но и составлены ряды устойчивости в твердом состоянии амминов. Из многочисленных работ, в которых широко использовался термографический метод исследования, заслуживает особого упоминания исследование поведения платиновой черни, позволившее обнаружить вызванный рекристаллизацией экзотермический эффект при 350°, совпадающий и связанный с резким снижением каталитической активности металла.

Значительное место в исследованиях А. В. Николаева занимают работы, посвященные решению аналитических и смежных с ними задач. Мы ограничимся упоминанием серии статей, в которых автор впервые ввел необходимые понятия и применил метод характеристики осадков по измеримым свойствам (коэффициент фильтрации, скорость оседания, толщина конечного слоя осадка и т. д.). Применение этих идей в технологии привело к предположению так называемого «буферного» метода получения хорошо образованных и легко отфильтровываемых осадков.

Термографическое изучение весовых форм аналитических осадков позволило обнаружить в ряде случаев экзотермические эффекты, связанные с рекристаллизацией и в связи с этим установить нижний температурный порог прокаливания осадков, за которым подавляется захват ими влаги, углекислоты, аммиака и др. Из аналитических работ сороковых годов заслуживает пристального внимания разработанный А. В. Николаевым совместно с А. А. Сорокиной метод колориметрического определения лития с применением торола. Эта работа нашла отклик у нас и за рубежом.

А. В. Николаев был пионером в области применения полумикрометодов в аналитической химии. Предпринятый им в этом направлении смелый педагогический эксперимент (в Институте цветных металлов и золота, где А. В. Николаев в течение 15 лет заведовал кафедрой) увенчался полным успехом.

В 1946 г. А. В. Николаев приступил к работам по радиохимии и по разделению редкоземельных элементов, имея конечной целью получение их соединений в состоянии высокой чистоты. С методической стороны эти работы характеризуются широким использованием экстракционных приемов. На основе изучения многочисленных систем, содержащих бор, церий, лантан, празеодим, неодим, иттрий, самарий, лутеций и прочие редкоземельные элементы, а также уран, торий, рутений, железо и некоторые другие, А. В. Николаевым был вскрыт ряд общих закономерностей, управляющих процессами экстракции. Так, было экспериментально установлено существование четырех типов экстракционного извлечения. Первый из них характеризуется наличием четырех типов экстракционной среды и от концентрации высаливателя; второй — слабо выраженной зависимостью извлечения от кислотности и быстрым возрастанием его с повыше-

нием концентрации высаливателя; для третьего типа, наоборот, наблюдается возрастание извлечения с увеличением концентрации кислоты и незначительное влияние концентрации высаливателя. Наконец, совместное влияние обоих факторов является отличительной особенностью четвертого типа экстракционного извлечения.

Одним из наиболее ярких результатов работ А. В. Николаева в области экстракции является впервые обнаруженное им взаимное влияние р. з. э.: дальние лантаниды и церий (IV) вытесняют ближние. Таким образом, задача экстракционного разделения редких земель может быть существенно упрощена за счет предварительного извлечения дальних р. з. э. в отдельную фракцию. Взаимное влияние лантанидов было доказано как для весовых, так и для индикаторных количеств. Это обстоятельство, естественно, свидетельствует о том, что из коэффициентов распределения для отдельных представителей р. з. э. нельзя делать априорные заключения о разделении их смесей.

Развитие физико-химического аспекта исследования экстракционных процессов привело А. В. Николаева к обнаружению ряда новых явлений и введению некоторых принципиальных понятий (концентрационный порог извлечения, луч экстракции и др.), необходимых для строгой интерпретации экстракции.

Широкое использование метода меченых атомов облегчило А. В. Николаеву задачу исследования многих содержащих р. з. э. систем, обычное аналитическое изучение которых было бы сопряжено с непреодолимыми трудностями.

В результате работ по аналитической и физической химии экстракционных процессов, изучавшихся А. В. Николаевым главным образом на примерах 4f- и 5f-элементов, был получен ряд веществ в состоянии высокой чистоты: спектрально чистые препараты окиси церия, лантана, тория, свободного от $M\text{sThI}$ и $M\text{sThII}$, радиохимически чистые Ce^{147} и Pr^{147} и др.

Из исследований в области актинидов необходимо назвать прежде всего цикл работ по химии протактиния. В этих работах были описаны весьма интересные явления, в частности захват Ра салицилатом и хроматом тория, экстрагируемость салицилата протактиния ацетоном и т. д. А. В. Николаев совершенствовал процесс захвата Ра осадками двуокиси марганца. Изучая в этом аспекте условия беспримесного выделения некоторых веществ, А. В. Николаев обнаружил неожиданные и трудно объяснимые явления, например захват весовых количеств цезия пероксидом урана, настоятельно требующие ревизии простых взглядов на соосаждение.

Исходя из представлений о неразрывной связи комплексообразования и экстракции, А. В. Николаев подробно исследовал обширный класс производных фосфорной кислоты и фосфинов (от средних эфиров H_3PO_4 до окисей триалкилфосфинов), как лигандов. При этом было обнаружено (для уранила, плутония (IV), рутения) закономерное возрастание извлечения по мере замены эфирных групп в $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$ на алкильные. Анализ ИК-спектров поглощения комплексных соединений уранилнитрата с ТБФ, БЭДФ (дибутилового эфира бутилфосфиновой кислоты) и ТБФО (трибутилфосфиноксидом) однозначно показал, что комплексообразование осуществляется в основном по связи $\text{P}=\text{O}$ (А. В. Николаев и С. М. Шубина).

Стоящие несколько особняком работы А. В. Николаева по растворению мочевых камней весьма перспективны с практической, медицинской точки зрения. Теоретическая основа этих исследований заключается в удалении из организма сложных Са- и Mg-содержащих образований, какими являются камни, путем их обработки веществами, образующими растворимые внутрикомплексные соли. Наиболее обнадеживающие результаты были получены при использовании широко распространенной этилендиаминтетрауксусной кислоты и в самое последнее время — комплексона IV.

Краткое перечисление исследований, широких по диапазону и строгих по своему научному содержанию и методическим приемам, которые почти 40 лет ведет А. В. Николаев, отнюдь не является исчерпывающим. Всего им опубликовано более 150 работ, среди них семь монографий. Одна из последних монографий посвящена защите от радиоактивных излучений.

Лаборант аккумуляторного завода, неудачливый начальник отдела труда и заработной платы Аккумуляторного треста, сотрудник, а затем руководитель экспедиций КЕПС АН, старейший работник ИОНХ АН СССР, ассистент, затем доцент и, наконец, профессор Института цветных металлов и золота, лауреат академической премии, кавалер орденов Советского Союза, исследователь или технолог — смотря по тому, на каком поприще нужен его труд, один из первых ученых — «покорителей Сибири», основатель и первый директор Института неорганической химии СО АН СССР, профессор — пионер молодого Новосибирского университета, неизменно полный неиссякаемого энтузиазма, — Анатолий Васильевич Николаев пришел к своему шестидесятилетнему юбилею много совершившим и готовым еще многое совершить молодым ученым, добрым товарищем и обаятельным человеком.

ОСВОЕНИЕ НОВЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ УСКОРЕННЫМИ ТЕМПАМИ — КРУПНЫЙ РЕЗЕРВ ПРОИЗВОДСТВА

Как известно, 40% капитальных вложений, предусмотренных планом развития народного хозяйства в течение 1959—1965 гг., направляются в восточные районы страны. Четверть капитальных вложений в хозяйство РСФСР приходится на долю Сибири. Это обязывает усилить внимание к экономике новых предприятий.

Быстрое достижение новыми предприятиями проектных показателей объема производства, ассортимента продукции, ее себестоимости, рентабельности и фондоемкости, а также повышение производительности труда — все это имеет большое государственное значение.

Расчеты Института экономики и организации промышленного производства СО АН СССР, по данным более 600 новых предприятий, свидетельствуют о том, что отклонение фактических показателей этих предприятий от проектных равнозначно примерно $\frac{1}{4}$ и $\frac{1}{2}$ капитальных вложений на их сооружение. В ряде случаев это отклонение доходило до 70—80% цены всех основных фондов нового предприятия.

Многие новые предприятия длительное время не выполняют плановых заданий. Так, из общего количества новых предприятий Новосибирского, Красноярского и Алтайского совнархозов в 1961 г. не выполнили государственный план 57 новых предприятий, т. е. 43,2%. Они недодали продукции на 38,6 млн. руб., что составляет 44,2% всей суммы недоданной государству продукции по трем совнархозам.

Из 127 новых предприятий, по которым был установлен план снижения себестоимости, не выполнили этот план в 1961 г. 64 предприятия, или 50,4%. Убытки превысили плановые расчеты в 15,5 раза и составили за год около 27 млн. руб.

Почти половина новых предприятий (47,8%) не выполнила план повышения производительности труда. На их долю приходится 46,7% недоданной продукции по указанным трем совнархозам. На новых предприятиях велики потери от брака — примерно 64% всех потерь от брака по промышленности трех совнархозов.

Чем объяснить такие крупные недостатки в освоении новых предприятий? Что можно сделать для их устранения? Эти вопросы обсуждали участники научной конференции, подготовленной Институтом экономики и организации промышленного производства СО АН СССР совместно с Красноярским совнархозом (июль 1961 г., Красноярск). В ней приняли участие экономисты, научные и практические работники, представляющие Институт экономики АН СССР, Госэкономсовет СССР, ряд проектных и исследовательских институтов, совнархозы Сибири, финансовые органы, предприятия, партийные и профсоюзные организации. Поднятые на конференции вопросы вызвали живой интерес. Они были подробно обсуждены на пленарных заседаниях и на трех секциях в 52 докладах и сообщениях, а также в выступлениях участников конференции.

С основным докладом «Проблема экономического освоения новых предприятий» выступил д-р экон. наук В. С. Соминский. Заместитель председателя Красноярского совнархоза Н. Т. Глушков говорил об опыте борьбы за повышение рентабельности горнорудной и горнометаллургической промышленности Красноярского совнархоза. С докладом о влиянии новых предприятий на экономику совнархоза выступил В. И. Пандаков (Институт экономики СО АН СССР).

Учету фактора времени в оценке сравнительной эффективности капитальных вложений были посвящены доклады В. И. Выборнова, В. Я. Ионова (Институт экономики АН СССР), Ф. И. Пролая, Ю. С. Анужина, К. С. Шмонова (ВНИИГидроуголь).

Участники конференции обсудили несколько докладов об освоении новых предприятий отраслей народного хозяйства: угольной (И. М. Будничкий — Институт экономики АН СССР, П. И. Потемкин, П. М. Сизиков, Л. В. Шеметов — Институт экономики СО АН СССР); цементной промышленности (В. А. Первущин, Л. П. Денисова — Институт экономики СО АН СССР); промышленности сборного железобетона (Г. С. Девятков — Институт экономики СО АН СССР), целлюлозно-бумажной (Г. М. Иоффе — Красноярский целлюлозно-бумажный комбинат) и деревообрабатывающей промышленности (П. М. Верхунов — ВСНИПИЛЛЭдрев, А. П. Путакова — Красноярский совнархоз). О резервах экономического освоения леспромпхозов доложил В. Н. Лушников (Институт экономики СО АН СССР).

В. С. Соминский, Л. П. Курова, Н. Н. Перова (Институт экономики СО АН СССР) рассказали о методике анализа себестоимости новых предприятий. Доклад З. П. Коровиной (Институт экономики СО АН СССР) был посвящен применению показателя трудоемкости для оценки экономического уровня новых предприятий.

В работе конференции нашли отражение исследования уровня механизации и автоматизации новых предприятий. Этим вопросам были посвящены доклады С. А. Меккель, В. И. Рубанова (Институт экономики СО АН СССР) и С. К. Хусановой (Институт экономики АН СССР).

Об особенностях использования рабочей силы и фонда рабочего времени на новых предприятиях доложил В. Д. Патрушев (Институт экономики СО АН СССР).

Вопросы обеспечения новых предприятий квалифицированными кадрами были поставлены в докладах П. В. Белоногова, А. И. Алямовского (Красноярский совнархоз), Л. Л. Калачева (Институт экономики СО АН СССР) выступила с докладом о влиянии условий труда на экономику новых шахт. Об эффективности реконструкций предприятий целлюлозно-бумажной промышленности доложили Э. В. Кондратова, Н. И. Чуткина (Институт экономики СО АН СССР).

На конференции были обсуждены теоретические, методические и технико-экономические вопросы, связанные с освоением новых предприятий.

Было рассмотрено понятие «новое предприятие», его освоение, уделено внимание методам сравнения фактических показателей их работы с проектными, использованию показателя трудоемкости, уровня механизации труда и производства в планировании и оценке результатов хозяйствования. Участники конференции подняли вопросы, связанные с организацией планирования работы предприятий в первый период после сдачи их в эксплуатацию. Большое внимание было уделено технико-экономическому анализу работы новых предприятий.

На конференции отмечены следующие причины отклонения фактических показателей работы от проектных.

1. Часто проекты предприятий горнодобывающей промышленности разрабатывают на основе далеко не точных данных о горногеологических условиях. Так, по 13 рассмотренным шахтам Кузбасса среднестатистическая вынимаемая мощность угольного пласта отклоняется от проектной вниз (1 шахта) до 0,30 и вверх (9 шахт) до 1,16 м. И это в условиях, когда самая большая проектная мощность пласта — 2,30 м, а фактическая — 2,55 м.

Еще подобный пример. На шахте «Березовская-1» (сдана в эксплуатацию в 1958 г.) пришлось отказаться от выемки угля из 3 верхних лав пласта № 24, так как лава неожиданно оказалась в сложных горногеологических условиях. В результате было потеряно примерно 270 м очистного фронта, что при подвигании его по 2,00 м в сутки означает уменьшение мощности шахты на 700 т. Кроме того, оставлены выработки, которые были пройдены для подготовки этих лав к выемке угля. Их цена 420 473 руб.

На этой же шахте пласт № 21 по проекту имеет мощность 2,5 м. В действительности же оказалось, что он разделен пропластом породы от 0,5 до 1,5 м. Понятно, что это не только меняет представление о запасах угля, мощности лав, но и вынуждает изменить технику и технологию его добычи.

Аналогичные примеры наблюдаются и на других предприятиях района (разрез № 7—8 шахты «Бирюлинская-3», «Зиминка 3—4» и др.).

2. Нередко плохо выполняют технико-экономическое обоснование сырьевой базы предприятий. Так, неправильная оценка сырьевой базы Красноярского целлюлозно-бумажного комбината привела к тому, что после его ввода в эксплуатацию были вынуждены законсервировать лесную биржу, специально построенную для приема сплавной древесины, и перейти на доставку ее по железной дороге. Это обусловило значительное удорожание древесины.

Цемент Ангарского завода стоит дороже, чем тождественная продукция старых сибирских заводов, в значительной мере потому, что неправильно выбрана сырьевая база. Аналогичные факты установлены по ряду предприятий строительной индустрии Новосибирского совнархоза.

3. Наблюдаются отклонения от графика сооружения кооперирующихся предприятий. Из-за несогласованности в сроках сооружения Красноярского целлюлозно-бумажного комбината и Красноярского завода искусственного волокна последний вынужден получать необходимую ему целлюлозу из Приозерска, а также из крайних точек Востока и Запада СССР, что резко удорожает продукцию.

Цементные заводы Красноярска доставляют необходимые им бардяные концентраты с заводов Урала, хотя они могли бы получать их на Красноярском ЦБГК из отходов производства.

4. Экономическая часть проектов должна быть значительно улучшена. Судя по ознакомлению с большим числом проектов предприятий химической, лесной, угольной и цементной промышленности, проектов реконструкции машиностроительных предприятий и т. д., экономическая часть проектов не содержит обоснования затрат на освоение и пуско-наладочные работы. Экономические отделы проектных организаций освоение и нерешительно вмешиваются в расчеты технологов. До настоящего времени не узаконены государственные требования к экономической части проектов, вследствие чего наблюдаются крупные различия в их объеме и содержании. Необходимо продолжить разработку научно обоснованных методов оценки экономической эффективности новых предприятий.

Серьезные недостатки в экономической части проектов не позволяют сделать их базой для государственного планирования работы новых предприятий в первый период эксплуатации. В результате зачастую устанавливают необоснованные планы, существенно затрудняющие борьбу за экономическое освоение, за достижение высоких технико-экономических показателей.

5. Очень часто сдают в эксплуатацию объекты с крупными недоделками. Характерные примеры могут быть приведены по Красноярскому целлюлозно-бумажному комбинату. Он был введен в эксплуатацию первоначально (в 1960 г.) без необходимых мощностей по древесной массе. Из-за этого себестоимость газетной бумаги оказалась примерно в 3 раза выше установленной цены. До настоящего времени на этом предприятии не построен цех химической очистки воды, что не позволяет организовать производство вискозной целлюлозы — основной продукции комбината. Не построен здесь цех переработки отходов щелоков, которые приходится сливать в Енисей и платить ежегодно 500 тыс. руб. штрафа. Между тем из щелоков можно было бы получить ценнейшие для сельского хозяйства кормовые дрожжи на сумму около 1,6 млн. руб. в год, а также бардачные концентраты, необходимые цементным заводам.

Важнейшие агрегаты и коммуникации на этом предприятии установлены с крупными дефектами, что ведет к значительным потерям и частым остановкам. Пресмотренные проектом автоматические устройства установлены не все. Штат рабочих на этом комбинате намного больше, чем на других давно работающих аналогичных предприятиях. По подсчетам предприятий, ущерб, возникший в результате недоделок, оставленных строителями, составил за 1960—1962 гг. не менее 21 млн. руб.

6. Работа предприятий в решающей мере зависит от культурно-технического уровня рабочих, инженерно-технических работников, от материального стимулирования за трудовые усилия. К сожалению, и в этом отношении новые предприятия находятся в трудном положении. В настоящее время основным источником формирования кадров нового предприятия является индивидуальное и бригадное обучение. Так, по 5 новым заводам Красноярска подготовлено на месте 90% рабочих, а на других предприятиях и в школах ФЗО — 10%. Такая система подготовки кадров создает серьезные трудности в формировании новых коллективов.

В практике планирования плохо учитывают особенности работы новых предприятий в первый период после сдачи их в эксплуатацию. В силу этого рабочие, ИТР этих предприятий имеют заработную плату ниже, чем на аналогичных, но уже освоенных фабриках, заводах, шахтах. Так, ИТР годами не получают премий. Например, на красноярских заводах (целлюлозно-бумажном, медицинских препаратов, шинном заводе и т. д.) инженерно-технические работники с начала работы этих предприятий либо вовсе не получали премий, либо получали их 1—3 раза.

Все это порождает высокую текучесть кадров. На Красноярском шинном заводе текучесть составила в 1961 г. 40,5%, тогда как на уже освоенном Ярославском заводе она была лишь 11,6%. На Красноярском заводе искусственного волокна текучесть составляла 23,3%, а на Калининском — 4,8%. Текучесть ИТР достигает 30—40%. В какой-то мере здесь сказываются региональные особенности, но не они являются главными.

По примерным расчетам, частая смена рабочих и высокий удельный вес работающих менее года вызвали в 1961 г. недовыработку продукции по четырем красноярским заводам на сумму 2280 тыс. руб.

Обсуждение экономических вопросов освоения новых предприятий показало, что эта проблема имеет большое государственное значение. Уже первые предварительные результаты исследования дали возможность представить доклад в центральные руководящие органы, в котором изложены предложения, направленные на повышение экономической эффективности новых предприятий.

Институт экономики и организации промышленного производства СО АН СССР будет продолжать исследование экономических вопросов освоения новых предприятий и в ближайшее время подготовит ряд работ, обобщающих результаты этих исследований.

П. И. Потемкин

Художественный редактор В. И. Желнин
Технический редактор Т. К. Овчинникова
Корректоры Н. И. Созина, Л. И. Коршунова

Подписано в печать 24/XI 1962 г. МН 01873. Бумага 70×108/16. 10,5 печ. л. = 14,1 усл. печ. л. + 2 зкл. 15,2 уч.-изд. л. Тираж 2300.

Издательство Сибирского отделения Академии наук СССР. Новосибирск, Советская, 20. Зак. № 308
Типография № 1 Полиграфиздата. Новосибирск, Красный проспект, 20. Цена 70 коп.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Примечание: в журнал статьи должны входить только новые, еще не опубликованные работы. Статьи научных исследований, в конце работы должны содержаться в приложении.

1. На основании представленных в редакцию материалов требуется письменное заключение редакционной комиссии по результатам проведенной работы.

ВНЕШНЕ-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ СССР С 1945 ПО НАСТОЯЩЕЕ ВРЕМЯ

[illegible]

5. The presence of a single, well-defined, sharp peak at $2\theta = 20.2^\circ$ is characteristic of the α -form of polyethylene, which is the most common crystalline form of this polymer.

(continued)

Одобрено: _____

.....

1. The first part of the document is a letter from the author to the editor, dated 1954. It discusses the author's interest in the subject of the book and the reasons for writing it. The author mentions that he has been working on this subject for some time and that he has found it to be a very interesting and important one. He also mentions that he has been able to gather a great deal of information on the subject and that he is now ready to write the book. The letter ends with a request for the editor to accept the book for publication.

... ..

ALL INFORMATION CONTAINED HEREIN IS UNCLASSIFIED DATE 08-14-2001 BY 60322 UCBAW

1. The first step in the process is to identify the problem or issue that needs to be addressed. This involves gathering information and understanding the context of the problem.

[Faint, illegible text]

Цена 70 коп.

ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА
на научный журнал
ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

В 1963 г. журнал выходит четырьмя сериями (общественные науки, техническая, химическая, биолого-медицинская), в течение года в каждой серии выйдет три номера объемом по 10 печ. л. Подписка принимается как по сериям, так и на журнал в целом.

В серии общественных наук будут публиковаться статьи по вопросам экономики комплексного развития и размещения народного хозяйства Сибири и Дальнего Востока, рационального использования трудовых ресурсов региональных особенностей организации труда и применения техники, экономики освоения новых предприятий и т. д., по вопросам истории, археологии и этнографии Сибири и Дальнего Востока; по вопросам филологии, в частности по проблемам языков народов Сибири.

В технической серии будут освещаться итоги научно-теоретических и экспериментальных исследований в области прикладной и теоретической механики, горного дела, энергетики и электротехники, металлургии, гидрофизики, радиоэлектроники, автоматики и электрометрии и др.

Серия химическая предназначена для публикации работ, выполненных в химических институтах СО АН СССР, по неорганической, органической и физической химии, за исключением областей, обеспечиваемых специальными журналами СО АН СССР «Структурная химия», «Кинетика и катализ».

Серия биолого-медицинская будет освещать результаты новейших исследований по ботанике, лесоведению, зоологии, почвоведению, цитологии и генетике, по вопросам экспериментальной медицины (имеющим общеприкладное значение).

В журнале будут печататься также статьи методического и обзорного характера, критико-библиографические материалы.

Читатель найдет в журнале разностороннюю информацию о жизни научных учреждений Сибири и Дальнего Востока.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА ЖУРНАЛА

Серия общественных наук (3 номера в год)—2 р. 10 к.

Серия техническая " " "

Серия химическая " " "

Серия биолого-медицинская " " "

Цена полного комплекта журнала (12 номеров в год)—8 р. 40 к.

Цена отдельного номера 70 коп.

Подписка принимается всеми отделениями Союзпечати и агентствами связи, а также магазинами «Академкнига».

Отдельные номера журнала могут быть высланы наложенным платежом. Заказы направлять в редакцию журнала (Новосибирск, Советская, 20, комн. 401).