

П-167/2
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

5

Летопись

НОВОСИБИРСК

1961

П-167/2

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

Л. В. Киренский, В. А. Буравихин, С. В. Кан, И. Ф. Дегтярев. Доменная структура тонких ферромагнитных пленок	3
Л. Н. Ганджа. Автоколебания в нелинейной системе генератор—двигатель	10
С. Е. Гречищев. О скорости ползучести мерзлых грунтов при сложном напряженном состоянии	34
М. П. Болштянский. Кратковременные напряжения в упрочненном грунте	41

ХИМИЯ

С. С. Бацанов, Л. Н. Мазалов. Влияние кристаллического поля на величины ионных рефракций	46
В. А. Михайлов. Растворимость неэлектролитов в смешанных растворителях	51
В. К. Вальцев, С. М. Артамонова, Л. Х. Кравченко. Осаждение элементов из расплавленных солей. Сообщение II	59
А. П. Самоделов. Сорбция скандия ионитами из растворов азотной, серной, соляной и хлорной кислот	66
Н. Е. Подклетнов. Применение метода газожидкостной хроматографии для углубленного изучения химического состава нефтей	70

БИОЛОГИЯ

Г. С. Комолова, М. С. Левинсон. Роль образующихся в озвученной воде химических веществ в поразжающем действии ультразвука на дрожжевые клетки	80
Полгайная. Об использовании пролина некоторыми дерма-	86

леса в горах южного Сихотэ-	100
.....	110

ФИЗИКА

ская, И. В. Калечин. О превращениях деструктивной гидродинамики редкоземельных элементов	115
.....	117
ного тока	119

отделения Академии наук СССР 123

ИЗВЕСТИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

5

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1961

1730991

Писать разборчиво

Шифр 17-167/2

Известия
отделения

Л. В. КИРЕНСКИЙ, В. А. БУРАВХИН, С. В. КАН, И. Ф. ДЕГТЯРЕВ

ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА ТОНКИХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПЛЕНОК

В последнее время проведен ряд теоретических и экспериментальных исследований доменной структуры и структуры стенок доменов в тонких ферромагнитных пленках [1—17].

Являясь, по существу, двухмерными, тонкие пленки сочетают в себе как макроскопические, так и микроскопические свойства вещества. Изучением тонких пленок открываются возможности применения хорошо разработанных макроскопических методов исследования к изучению микроскопических свойств вещества. Исследование ферромагнитных свойств тонких пленок может оказаться полезным в выяснении некоторых вопросов теории ферромагнетизма, которые трудно решить, располагая данными только для массивных ферромагнитных образцов.

Детальное изучение пространственного распределения самопроизвольной намагниченности в тонких ферромагнитных пленках является важным этапом на пути создания теории их технического намагничивания. Практически изучение свойств тонких ферромагнитных пленок позволяет создать наиболее совершенные элементы «памяти» в современных счетно-решающих устройствах. Благодаря относительной простоте их изготовления и большой скорости перемагничивания, они имеют важные преимущества перед ферритовыми сердечниками в запоминающих устройствах.

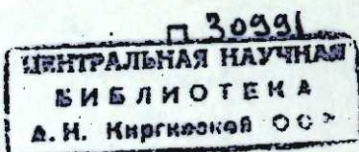
Изучая конфигурацию доменной структуры ферромагнитных пленок в зависимости от технологии их приготовления, химического состава и толщины, а также изменения доменной структуры в магнитном поле, можно сознательно подойти к выбору наиболее совершенных элементов «памяти» в счетно-решающих и управляющих системах.

Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению доменной структуры тонких ферромагнитных пленок, до сих пор слабо изучено влияние технологии получения пленок, их толщины на конфигурацию доменной структуры, а также изменение ее в процессе намагничивания и перемагничивания. В данной работе рассматривается влияние технологии получения и толщины пленок сплава 80% Ni, 17% Fe, 3% Mo на конфигурацию их доменной структуры. Исследовано изменение доменной структуры пленок этого сплава, а также сплава 50% Ni, 50% Fe в магнитном поле.

Экспериментальная часть

Для получения ферромагнитных пленок была собрана вакуумная установка, в которой в качестве диффузионного насоса использован вакуумный агрегат ВА-05-1.

Пленки получались распылением указанных выше сплавов из вольфрамовых тиглей. Сплав, закладываемый в тигли, каждый раз рас-



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. Киренский, д-р техн. наук К. Н. Коржавин, проф. В. А. Кротов, д-р биол. наук Г. В. Крылов, член-корр. А. В. Николаев, член-корр. И. И. Новиков, член-корр. Г. А. Пруденский, акад. С. Л. Соболев (главный редактор), д-р биол. наук К. А. Соболевская.

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

пылялся полностью. Пленки осаждались на оптически полированные стекла, имеющие форму прямоугольника, размерами 10×40 мм, 8×36 мм, а также на диски от 2 до 8 мм диаметром. Пленки получались в магнитном поле, которое создавалось парой катушек Гельмгольца. Направление поля совпало с плоскостью пленки. Пленки сплава Fe—Ni—Mo были получены:

а) при температуре подложек 350°C в магнитном поле 125, 100, 75, 50, 25, и 4 э;

б) при температуре подложек 420, 350, 150, 50°C в поле 100 э;

в) пленки сплава Fe—Ni—Mo разной толщины от 6150 \AA до 140 \AA , а также пленки сплава Fe—Ni получались на подложках, нагретых до 350°C в поле 100 э.

Пленки, полученные в магнитном поле, обладают одноосной анизотропией с осью легкого намагничивания, совпадающей с направлением поля. Толщина пленок измерялась на универсальном монохроматоре УМ-2 с помощью линий равного хроматического порядка [18]. Доменная структура исследовалась методом порошковых фигур при увеличении 280 на микроскопе МБИ-6, а также методом меридионального магнитооптического эффекта Керра [19].

Порошковый метод позволяет изучать доменную структуру при больших увеличениях, дает возможность исследовать детали границ и доменов, однако он обладает значительной инерционностью. Поэтому, исследуя изменения доменной структуры в быстроменяющихся полях, лучше применять безынерционный меридиональный магнитооптический эффект Керра, который, к сожалению, не дает возможности изучать доменную структуру при больших увеличениях.

При использовании этого метода на ферромагнитную пленку, нагретую до 250°C , напылялся в вакууме тонкий диэлектрический слой сернистого цинка. Чтобы уменьшить расстраивающее действие температуры на анизотропную пленку, во время напыления сернистого цинка прикладывалось магнитное поле напряженностью 70 э, параллельное тому направлению, вдоль которого прикладывалось поле при испарении металла. Слой диэлектрика значительно увеличивает угол поворота плоскости поляризации света, в результате чего контраст между смежными доменами настолько возрастает, что можно вести их визуальное наблюдение. При повторном исследовании образцов через три месяца изменений поведения доменов и слоя сернистого цинка обнаружено не было.

Влияние условий размагничивания на доменную структуру

Ферромагнитные пленки, полученные испарением в вакууме, в магнитном поле, совпадающем с плоскостью пленок, оказываются частично или полностью намагничены в зависимости от величины приложенного поля. Доменная структура на таких пленках в большинстве случаев не обнаруживается без предварительного их размагничивания.

На рис. 1 показаны порошковые фигуры, полученные на пленке Fe—Ni—Mo толщиной 1200 \AA в поле 100 э (температура подложки 350°C), при медленном размагничивании переменным полем, приложенным под углами $0, 30, 60, 90^\circ$ к оси легкого намагничивания. Из фотографий видно, что число границ увеличивается при увеличении угла между размагничивающим полем и осью легкого намагничивания, тогда как направление границ сохраняется, совпадая с направлением поля, наложенного при получении пленки.

На рис. 2 приведены фотографии доменной структуры пленки того

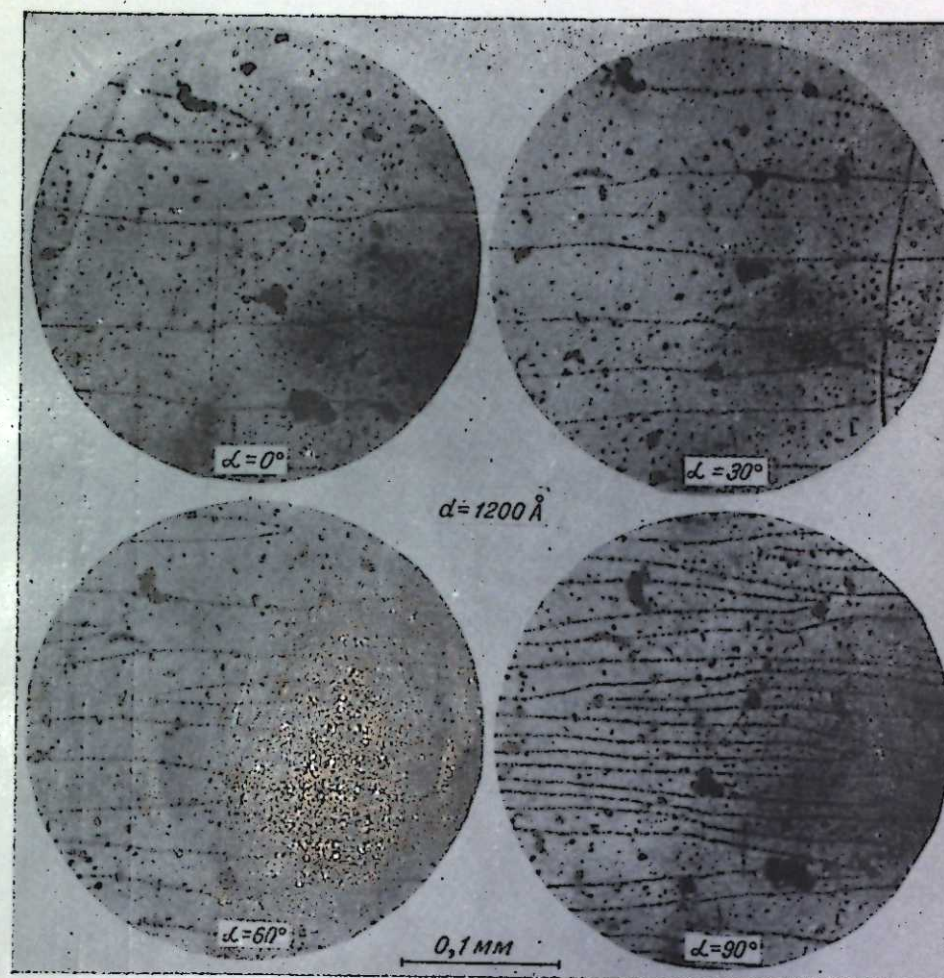


Рис. 1. Влияние направления размагничивающего поля на доменную структуру пленки Fe—Ni—Mo. Ось легкого намагничивания горизонтальная.

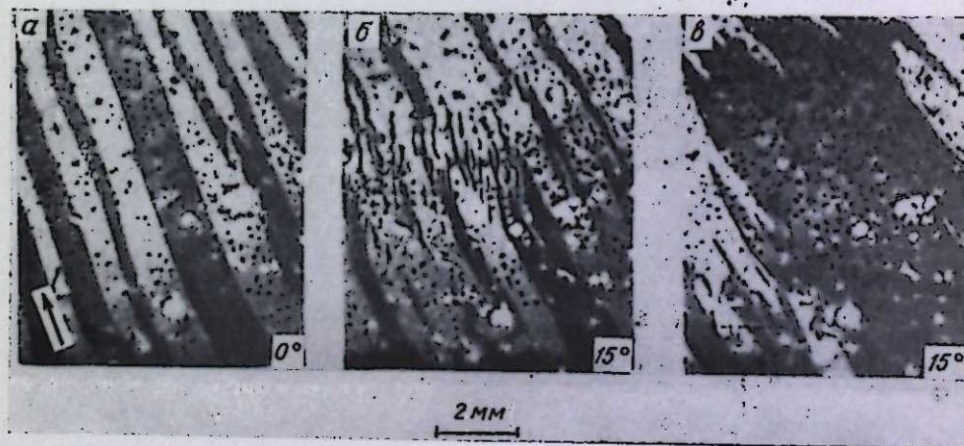


Рис. 2. Влияние направления и скорости размагничивающего поля на доменную структуру пленки Fe—Ni—Mo. Ось легкого намагничивания обозначена стрелкой на первой фотографии. Доменная структура выявлена магнитооптическим методом.

же сплава толщиной 1100 \AA , полученной в поле 100 э (температура подложки 350°C), после размагничивания под углами 0° и 15° к оси легкого намагничивания. Размагничивание под углом 15° проводилось при различных скоростях спада размагничивающего поля. Рис. 2, б соответствует размагничиванию со скоростью спада поля $0,6 \text{ э/сек}$, рис. 2, в — со скоростью 100 э/сек . Из рисунка видно, что при медленном размагничивании антипараллельные домены частично дробятся на более мелкие фигуры. При быстром размагничивании (случай 2, в) доменная структура становится беспорядочной и домены имеют значительно большие размеры.

Влияние магнитного поля, наложенного при получении пленок, на их доменную структуру

Влияние магнитного поля, наложенного при получении пленок, на конфигурацию доменов изучалось на пленках Fe—Ni—Mo примерно одинаковой толщины, напыленных на подложки, нагретые до 350°C , в полях различной напряженности. Из рис. 3 видно, что в пленке, полученной в поле 125 э , границы идут параллельно этому полю и только на краях пленки искривляются. В пленке, полученной в поле 100 э , заметно некоторое искривление границ, хотя нет слияния между ними на протяжении всей пленки. Относительная параллельность границ наблюдается также в пленках, полученных в полях 75 э и 50 э , но в этих случаях местами образуются разрывы на границах, появляются домены в виде клиньев. В пленке, полученной в поле 50 э , границы значительно искривлены. В пленке, полученной в поле 25 э , границы еще более искривлены и пересекаются друг с другом.

В пленке, полученной в отсутствие специального ориентирующего поля, также имеется направление легкого намагничивания, которое, по-видимому, вызвано полем, созданным нагревателем подложки и распылителями. Как показали измерения, это поле равно 4 э , и в пленке, полученной в нем, наблюдается наибольшее искривление и переплетение границ.

Влияние температуры подложек на доменную структуру

Пленки были получены в поле 100 э на подложках, нагретых до разных температур. Наблюдения и фотографии (рис. 4) показывают, что на пленках Fe—Ni—Mo, полученных на подложках, нагретых до температур 420 , 350 , 150 и 50°C , хорошо видна доменная структура, ориентированная вдоль поля, наложенного при получении пленок. Фотографирование доменной структуры каждой пленки проводилось через 1 час после ее получения. На пленках, полученных на подложках, нагретых ниже 100°C , обнаруживается сравнительно неустойчивая во времени доменная структура, а сами пленки механически непрочны. На пленках, нанесенных на подложки, нагретые выше 200°C , доменная структура устойчива во времени (при повторном наблюдении через 8 месяцев в ней не было обнаружено изменений), кроме того, эти пленки химически устойчивы и механически прочны.

Влияние толщины пленок на конфигурацию доменов

От толщины пленок в значительной степени зависят их ферромагнитные свойства и, в частности, конфигурация доменов. Порошковые фигуры наблюдались на пленках Fe—Ni—Mo толщиной от 6150 до 140 \AA . На

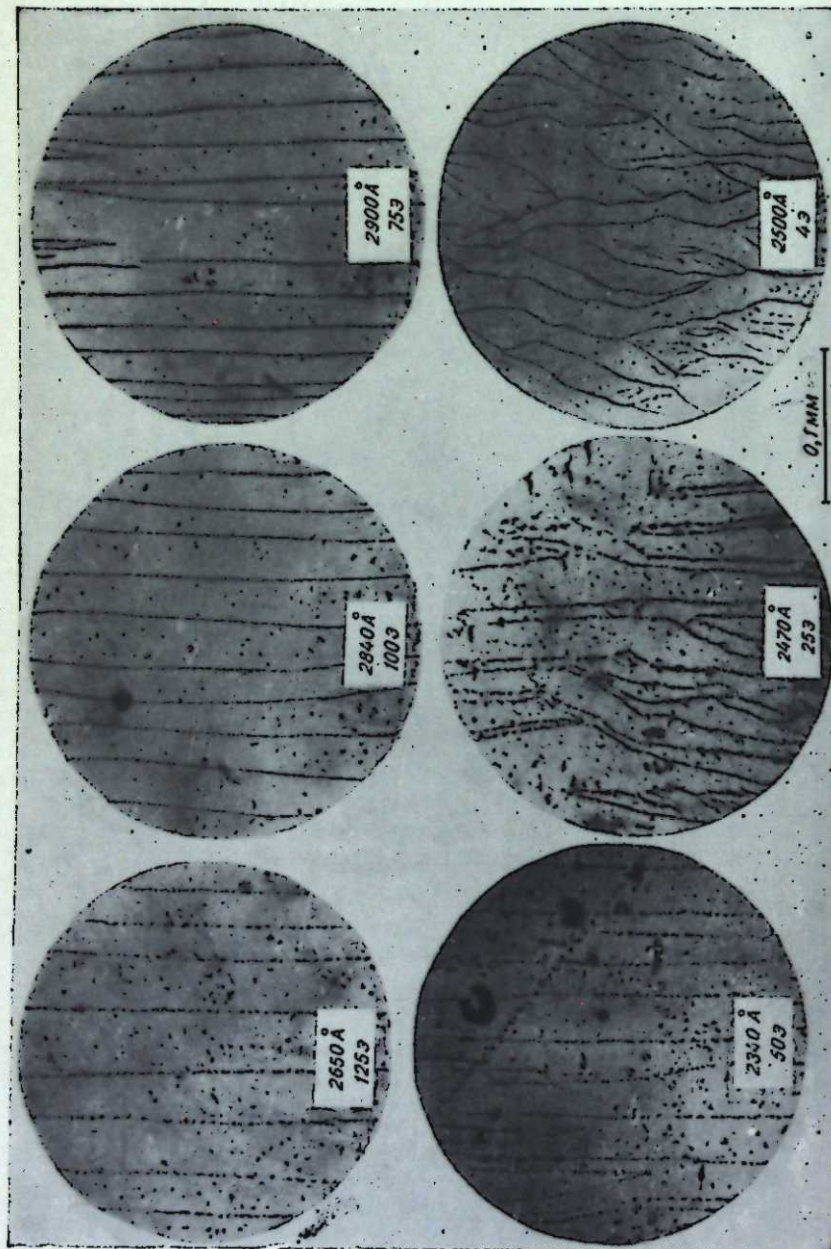


Рис. 3. Влияние магнитного поля, наложенного при получении пленок Fe—Ni—Mo, на их доменную структуру. Ось легкого намагничивания вертикальная. Доменная структура выявлена порошковым методом

фотографиях (рис. 5) показана доменная структура пленок разной толщины, полученных на подложках, нагретых до 350°C в поле 100 э . Из фотографий видно, что границы в пленках толщиной $6150\text{--}1340\text{ \AA}$ представляют собой почти параллельные линии, направленные вдоль оси легкого намагничивания. В пленках толщиной $1200\text{--}1800\text{ \AA}$ наряду с относительно параллельными границами наблюдаются изломанные, искривленные границы, домены принимают форму клиньев и петель. С уменьшением толщины пленки еще более искривляются.

Кроме того, при толщине примерно от 800 до 200 \AA на пленках данного сплава наблюдаются 180° -градусные границы [13—16], разделенные через определенные интервалы «короткими поперечными штрихами» со свободными концами. Период штрихов и их длина зависят от толщины пленки. Они повторяются чаще и становятся короче с уменьшением толщины пленок. В пленках $200\text{--}140\text{ \AA}$ границы сильно искривлены. В области этих толщин на пленках наблюдаются домены разных размеров и форм.

Изменение доменной структуры пленок Fe—Ni—Mo при намагничивании

На рис. 6 показан процесс намагничивания в направлении легкой оси пленки толщиной 580 \AA , полученной в поле 100 э (температура подложки 350°C). При возрастании поля доменная структура в широком интервале полей (от 0 до 6 э) не претерпевает никаких видимых изменений. При значении поля, несколько превышающем 6 э , домены, намагниченные вдоль поля (светлые фигуры), начинают мелкими скачками поглощать антипараллельные домены (темные фигуры). Этот процесс поглощения начинается у верхнего правого края пленки, и при достижении напряженности поля $6,4\text{ э}$ внезапным скачком перемагничивается значительная часть верхнего домена (рис. 6, б). При дальнейшем возрастании поля процесс скачкообразного перемагничивания доменов, намагниченных против поля, распространяется вниз (рис. 6, в—е), что, по-видимому, указывает на неоднородность пленки по толщине. На фотографии рис. 6, е в нижнем левом углу видны мелкие неперемагниченные островки, на которых границы доменов испытывают сильное торможение. Это, возможно, обусловлено наличием включений. Характерно, что на пленке не наблюдается видимых смещений границ.

На рис. 7 показан процесс намагничивания пленки толщиной 1100 \AA , полученной в поле 100 э (температура подложки 350°C). При размагничивании в легком направлении устанавливается структура из прямых антипараллельных доменов (рис. 7, а, д, и). Процесс намагничивания в направлениях, близких к легкой оси, осуществляется обычным плавным смещением границ в полях выше 2 э . При значениях угла, близких к 45° , процесс намагничивания носит совершенно иной характер. При постепенном возрастании поля темные полосы просветляются, причем просветление начинается внутри домена с середины и плавно распространяется к краям, в результате чего вместо темной полосы получают две темные линии, разделенные светлым промежутком (рис. 7, е). С увеличением поля этот процесс продолжается и линии становятся более тонкими (рис. 7, ж, з). При определенном значении поля H_c линии исчезают и при снятии поля не восстанавливаются. Следует отметить, что конфигурация доменов остается неизменной, а при изменении направления поля на противоположное наблюдается аналогичная картина со светлыми полосами.

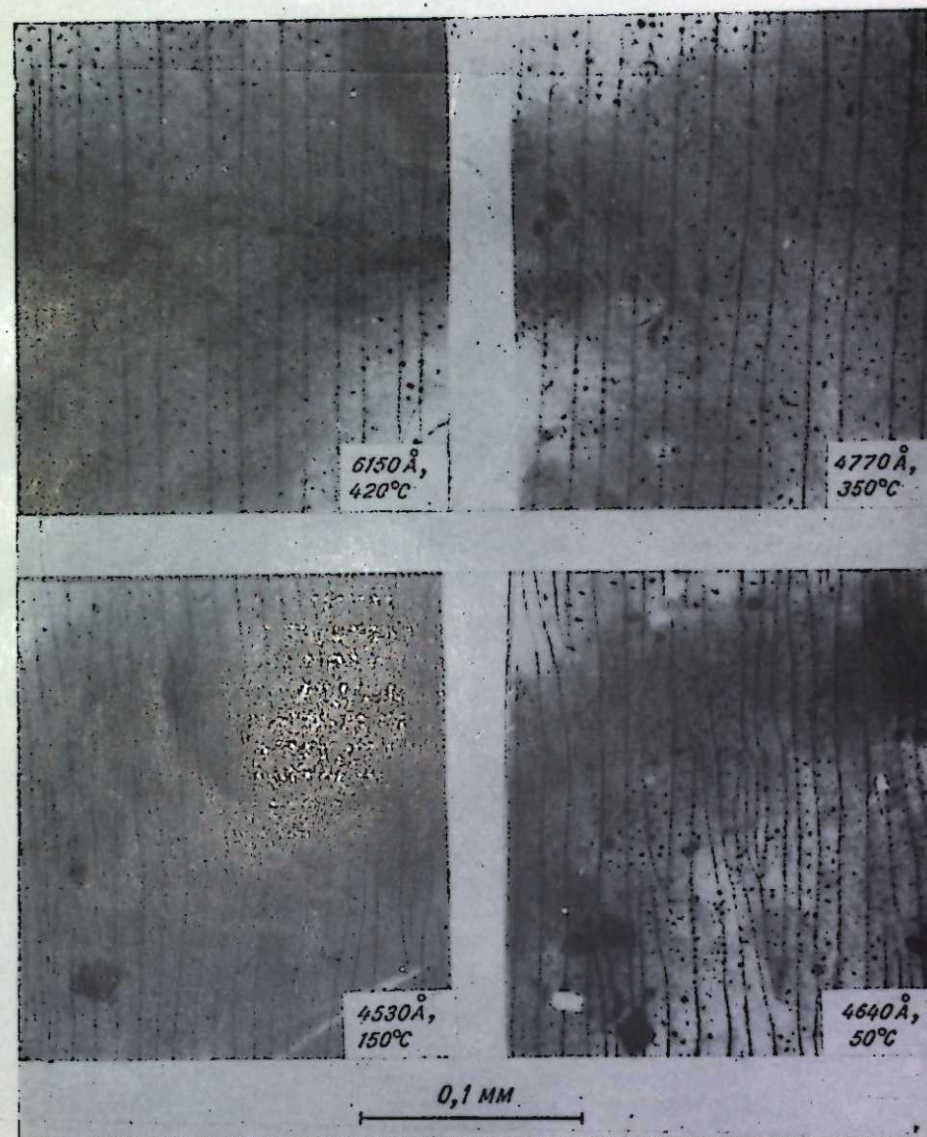


Рис. 4. Влияние температуры подложек на доменную структуру пленок Fe—Ni—Mo. Ось легкого намагничивания вертикальная. Доменная структура выявлена на порошковом методе.

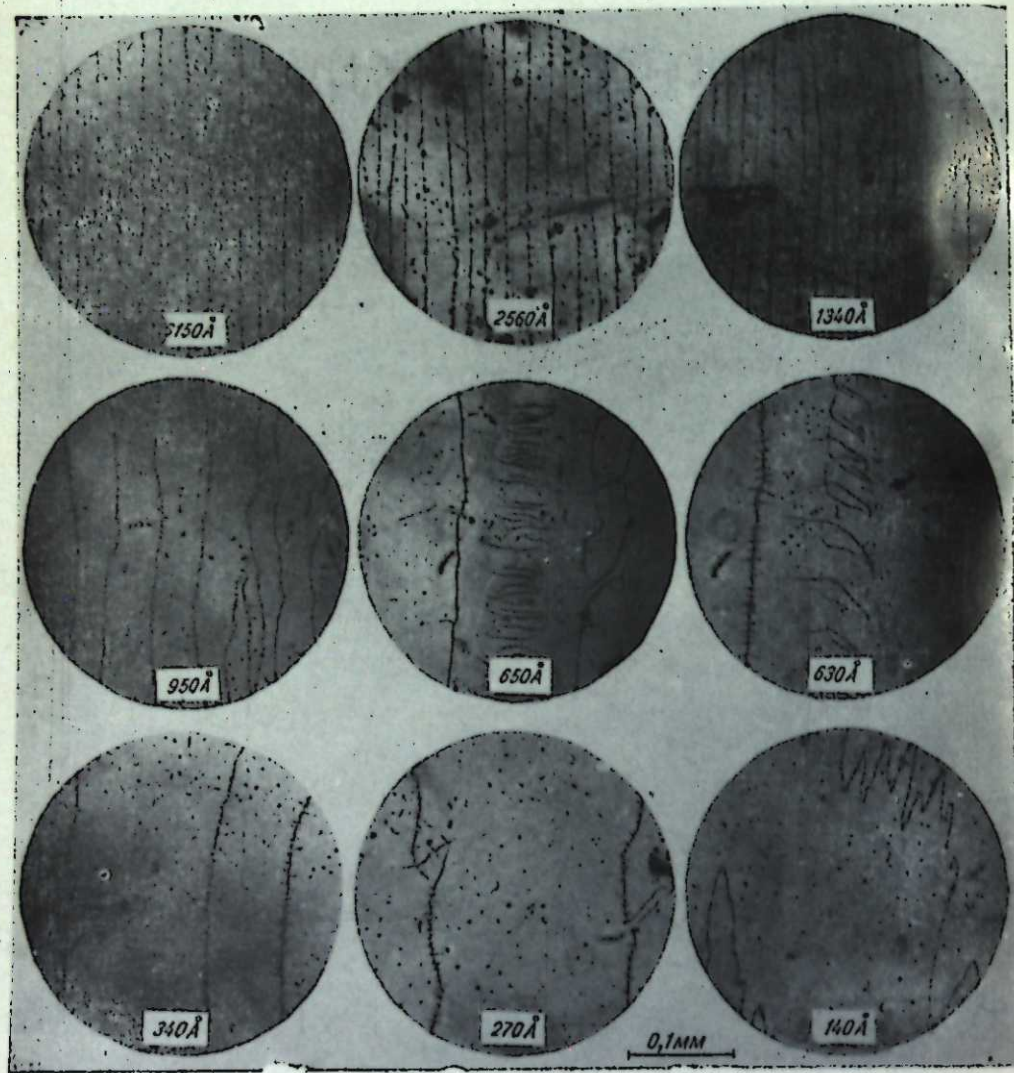


Рис. 5. Конфигурация доменов пленок Fe—Ni—Mo разной толщины. Ось легкого намагничивания вертикальная,

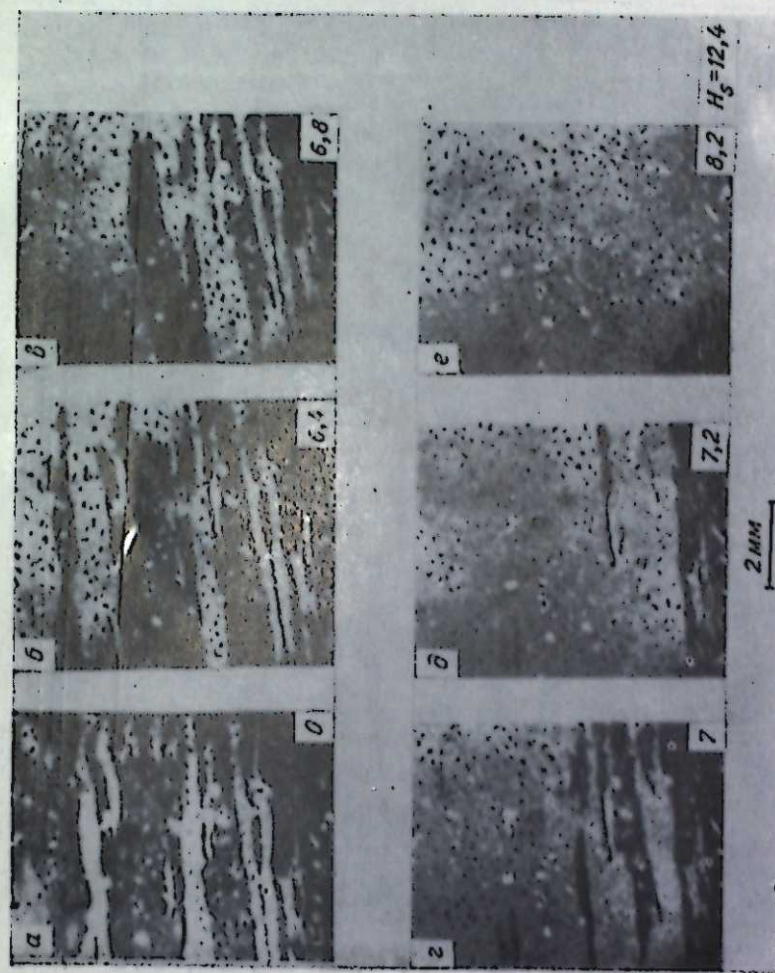


Рис. 6. Процесс намагничивания пленки Fe—Ni—Mo в направлении легкой оси (горизонтально). Величины приложенного поля обозначены цифрами. H_s — поле насыщения. Доменная структура выявлена магнитооптическим методом.

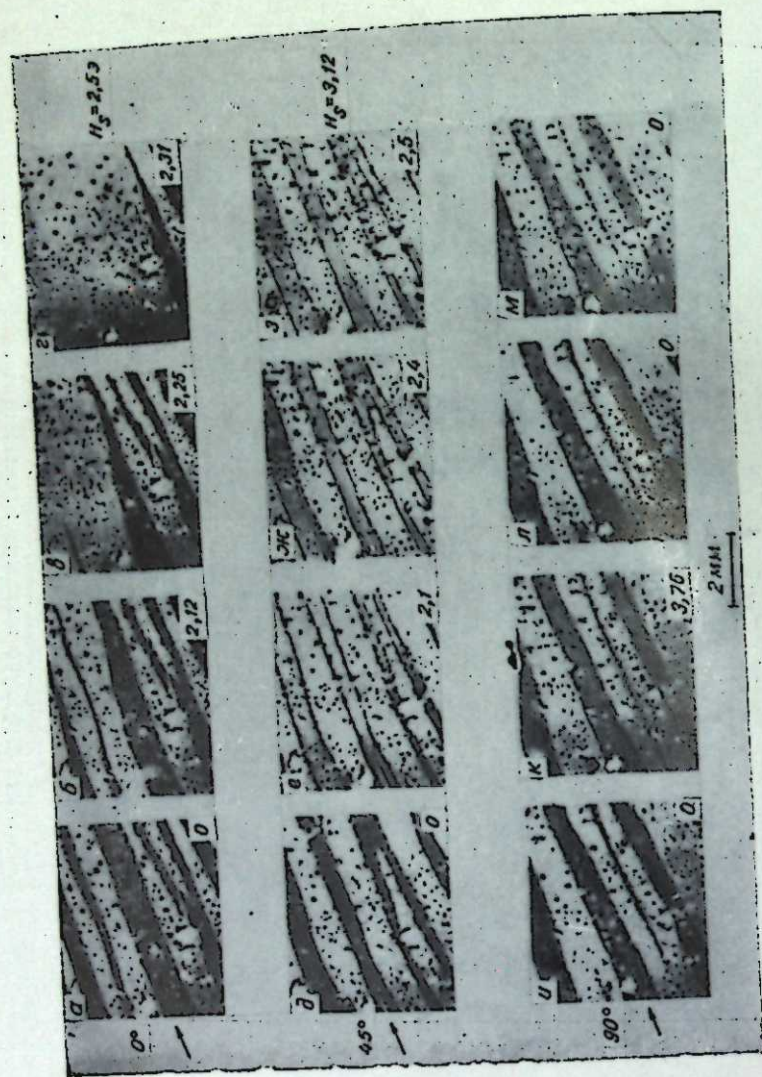


Рис. 7. Процесс намагничивания пленки Fe—Ni—Mo. Величина приложенного поля и угла φ (по отношению к оси легкого намагничивания, обозначенной стрелками) указана на рисунке. Доменная структура выявлена магнитооптическим методом.

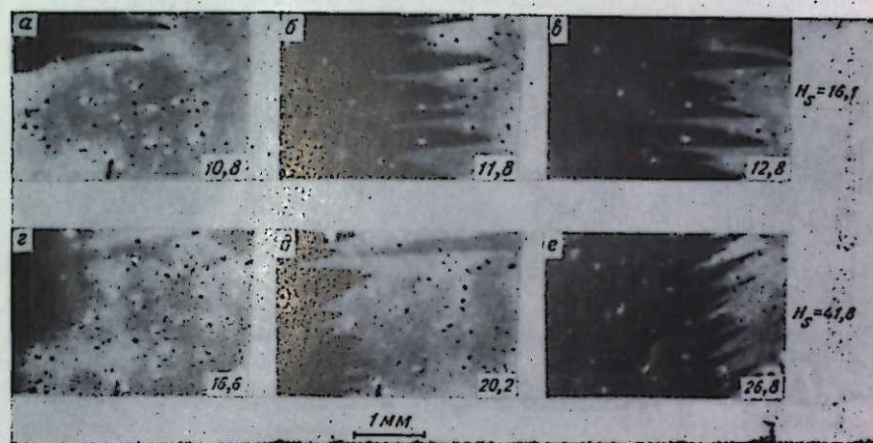


Рис. 8. Перемагничивание пленки Fe—Ni—Mo в направлении легкой оси (горизонтально). Величина приложенного поля обозначена на рисунке. Доменная структура выявлена магнитооптическим методом.

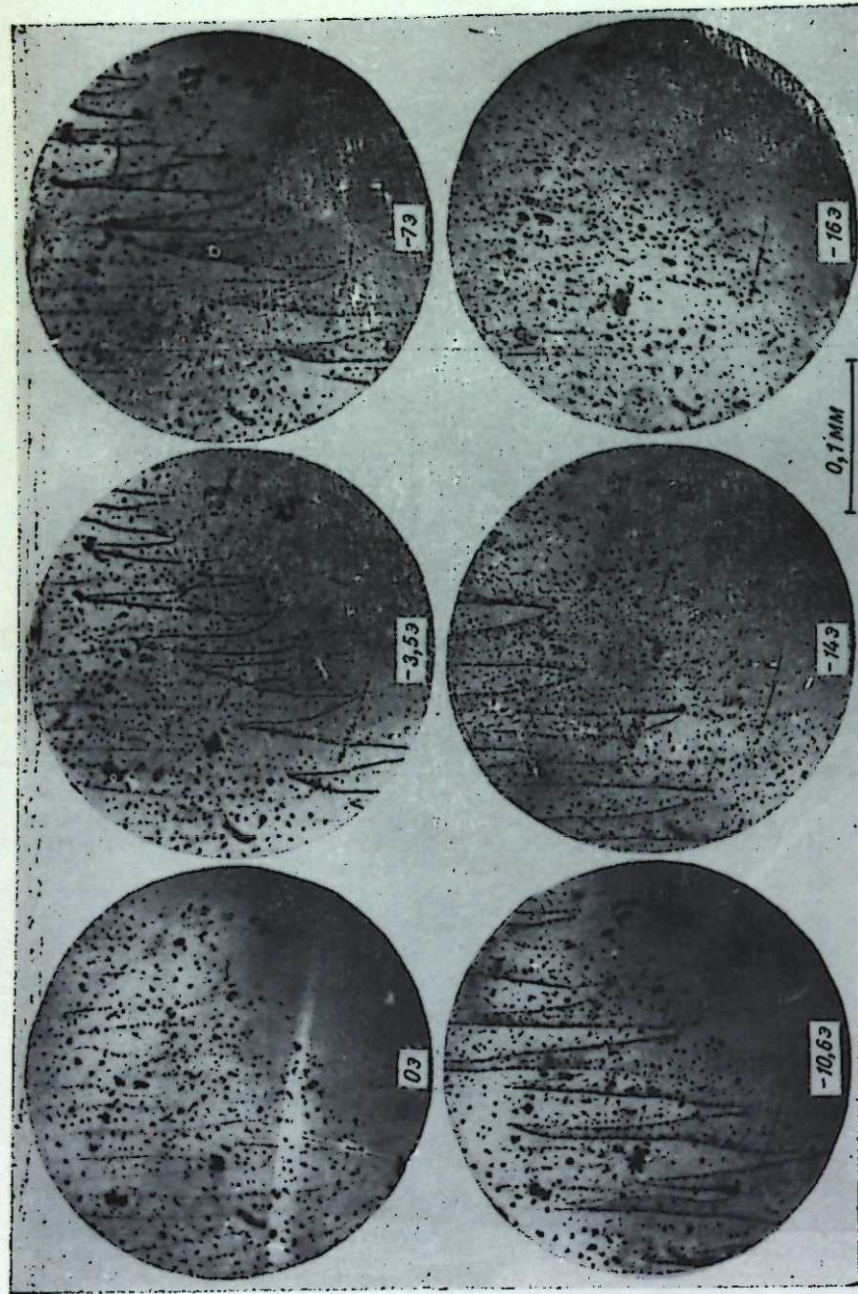


Рис. 9. Перемагничивание пленки Fe—Ni. Поле, наложенное во время получения и исследования пленки, направлено вертикально. Доменная структура выявлена порошковым методом.

При намагничивании вдоль направлений, близких к оси трудного намагничивания, происходит уменьшение (выравнивание) контраста фигур. Темные фигуры светлеют, а светлые темнеют, форма же доменов не изменяется. Это легко заметить, сравнивая рис. 7, и и рис. 7, к. При снятии поля контраст между доменами восстанавливается (рис. 7, л). Когда величина поля достигла 18 э, фигур почти не было заметно, но после снятия поля фигуры опять восстановились (рис. 7, м), только контраст между смежными доменами стал слабее. После снятия поля, достигшего 100 э, фигуры не восстанавливаются. Очевидно, намагничивание в этом случае происходит путем однородного вращения вектора намагниченности.

Перемагничивание ферромагнитных пленок

Перемагничивание тонких ферромагнитных пленок начинается с возникновения в определенном поле зародыша перемагничивания. Из таких зародышей образуются домены обратной намагниченности, форма и границы которых зависят от толщины пленки и ее однородности.

На рис. 8 показан процесс перемагничивания пленки Fe—Ni—Mo толщиной 1750 Å. Как видно из фотографий, при перемагничивании данной пленки преобладающую роль играют возникновение и рост клиньев. В поле 10,8 э (рис. 8, а) возникли два темных клина. С ростом поля число клиньев увеличивается (рис. 8, б). При дальнейшем увеличении поля отдельные клинья путем плавного смещения границ проходят вдоль всей пленки (рис. 8, в) и в поле 17,2 э наступает насыщение. При наложении поля под некоторым углом φ клинья становятся более мелкими и несколько наклоненными к направлению оси легкого намагничивания (рис. 8, г-е), а характер перемагничивания остается тем же.

На photographиях рис. 9 показано изменение доменной структуры на пленке Fe—Ni толщиной 1200 Å при температуре подложки 350°C в процессе ее перемагничивания вдоль оси легкого намагничивания.

В поле зрения находилась примерно середина пленки. Вначале пленка была намагничена до насыщения. При наложении противоположного поля, достигающего 3,5 э, появилась пилообразная граница, разделяющая домены противоположной намагниченности, которая не изменяется до 6,5 э. В поле 7 э становится заметным рост клиньев, намагниченность которых совпадает с полем. При дальнейшем увеличении поля эти клинья продолжают расти плавным смещением границ. В поле 16 э доменная структура исчезает.

Выводы

1. Ферромагнитные пленки, полученные в магнитном поле, обладают одноосной анизотропией. Ось легкого намагничивания совпадает с направлением этого поля.
2. Пленки, полученные на подложках, нагретых выше 200°C, обладают устойчивой во времени доменной структурой, механически прочны и химически устойчивы.
3. Доменная структура ферромагнитных пленок существенно зависит от условий размагничивания. С увеличением угла между размагничивающим полем и осью легкого намагничивания структура становится более мелкой, направление же границ доменов обычно совпадает с направлением оси легкого намагничивания.

Доменная структура зависит также от скорости размагничивания пленок. Наиболее правильная структура получается при медленном раз-

магничивании. При быстром размагничивании домены оказываются более крупными, а структура менее упорядоченной.

4. С уменьшением толщины ферромагнитных пленок появляется тенденция к искривлению границ, возникают границы с поперечными связями.

5. При изучении процессов намагничивания до некоторого значения поля доменная структура стабильна, процесс намагничивания может протекать по-разному:

а) на тонких (около 500—700 Å) и неоднородных пленках рост доменов, более выгодно ориентированных относительно приложенного поля, осуществляется скачкообразно, без плавных пленках (толще 1000 Å)

б) в относительно толстых ферромагнитных пленках (толще 1000 Å) изменение доменной структуры при намагничивании вдоль оси легкого намагничивания происходит смещением границ.

При намагничивании под углом около 45° могут быть случаи, когда движения границ не происходит, а внутри невыгодно ориентированных доменов происходит поворот вектора намагниченности, постепенно захватывающий весь домен.

При намагничивании под углом 90° смещения границ не наблюдается, а векторы намагниченности доменов плавно поворачиваются к направлению поля.

6. Перемагничивание тонких ферромагнитных пленок начинается также с некоторого определенного для каждой пленки поля. Процесс перемагничивания обычно начинается с возникновения зародышей перемагничивания, рост которых происходит аналогично процессу намагничивания в них.

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР,
Гос. пединститут,
Красноярск

Поступила в редакцию
12/VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Kittel. Phys. Rev., 70, 965 (1946). (Имеется перевод в сб. «Физика ферромагнитных областей». ИЛ, 1951).
2. L. Neel. Compt. Rend., 241, 533 (1955).
3. L. Neel. Journ. Phys. rad., 17, 250 (1956).
4. T. Kaczer, K. Doménové strukturé tenkých ferromagnetických vrstev, Československý časopis pro fysiku, 7, 516 (1957).
5. Stephani, Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ jena Math-natururss Reihe, 7, № 4—5, 373, 1957—1958.
6. B. Elschner, D. Unangst. Zs. Naturforsch, 11A, 98, 1956.
7. H. Williams, R. Sherwood. Journ Appl. Phys., 28, 548 (1957).
8. C. A. Fowler, E. M. Tr. Fryer. Phys. Rev., 100, 746, 1955.
9. C. A. Fowler, E. M. Tr. Fryer, Z. Stevens, Phys. Rev., 104, 645, 1956.
10. C. A. Fowler, E. M. Tr. Fryer. Phys. Rev., 104, 552, (1956).
11. M. Prutton, The observation of domain structure in magnetic thin films by means of the Kerr magneto-optical effect, Philos. Mag., 4, № 45, 1063, 1959.
12. R. W. Olmen, E. N. Mitchell, Slow domain wall motion in homogeneous vacuum-deposited iron-nickel films, j Appl. Phys., 30, 258, 1959.
13. E. E. Huber, Tr., D. O. Smith, T. B., Goodenough, Domain-wall structure in Permalloy films. j Appl. Phys., 29, 294, 1958.
14. H. W. Fuller, H. Rubinstein, Observations made on domain walls in thin films, j Appl. Phys., 30, 84, 1959.
15. R. M. Moon, Internal structure of cross-tie walls in thin Permalloy films through high-resolution Bitter techniques, j Appl. Phys., 30, 82, 1959.

16. I. By. Gomi, Y. Odani, Chain wall in Permalloy Thin Films, j. of the Physical society of japan, 15, 3, 535, 1960.
17. C. E. Fuller, Domains patterns and reversals by wall movements of thin films of iron and nickel iron, j. Phys., et radium, 20, № 2—3, 310, 1959.
18. И. Н. Шкляревский. К вопросу об измерении толщины тонких пленок с помощью линий равного хроматического порядка, т. «Оптика и спектроскопия», 5, 617, (1958).
19. Л. В. Киренский, И. Ф. Дегтярев, О температурной устойчивости доменной структуры в кристаллах кремнистого железа, ЖЭТФ, 35, 3 (9), 584 (1958).

ПРИМЕЧАНИЕ. Работы [2, 3, 6, 7—10] переведены в сб. «Магнитная структура ферромагнетиков», ИЛ, 1959.

Л. И. ГАНДЖА

АВТОКОЛЕБАНИЯ В НЕЛИНЕЙНОЙ СИСТЕМЕ
ГЕНЕРАТОР — ДВИГАТЕЛЬ

§ 1. Введение

Исследование автоколебаний составляет одну из важнейших проблем современной теории автоматического управления и регулирования [1], охватывающей научные проблемы силового автоматизированного электропривода [2, 3] и сервоэлектропривода, широко применяемого, например, в релейных системах автоматического регулирования [4] и следящих системах с интегральным управлением [5].

Излагаемый в статье вопрос способствует решению таких важных проблем, как создание систем вибрационного движения и автоколебательного электропривода [6]. В статье рассматриваются автоколебания в простой одноконтурной нелинейной системе Г—Д, в которой двигатель имеет независимое возбуждение, а генератор, за счет обмотки последовательного возбуждения, представляет нелинейное звено. Эта система лежит в основе построения сложных систем с обратными связями [2, 3]. Как показали сравнения, автоколебания в простой [7] и сложной [8] системах имеют общую природу. Поэтому результаты, полученные при исследовании автоколебаний одноконтурной системы, могут быть распространены [3] на слабо изученные автоколебательные системы со многими степенями свободы.

Примем обычные идеализации [2, 3, 9], позволяющие описать рассматриваемую систему уравнениями

$$e_r(I) = RI + L \frac{dI}{dt} + e = u(I) + L \frac{dI}{dt} + c_n n, \quad (1)$$

$$M(I) - M_c = M_j = c_m I - I_c = \frac{GD^2}{375} \frac{dn}{dt}, \quad (2)$$

где без учета гистерезиса э.д.с. $e_r(I)$ генератора при последовательном и смешанном возбуждении и при постоянстве тока $i_{вн}$ в обмотке независимого возбуждения представляется нелинейными однозначными функциями от тока I силовой цепи, а вольтамперная характеристика последней при сопротивлении силовой цепи $R = \text{const}$ — прямой (рис. 1).

Введем в рассмотрение ускоряющее напряжение [10]

$$S(I) = e_r(I) - u(I), \quad (3)$$

равное противу э.д.с. $c_n n$ двигателя в установившемся режиме.

Наконец, будем в дальнейшем считать постоянными дифференциальную индуктивность L силовой цепи, маховой момент GD^2 системы и статический момент M_c нагрузки, причем при потенциальном ($M_{ст}$) и

реактивном ($M_{ср}$) статическом моменте соответственно имеют место условия:

$$M_{ст} = \text{const при } n \leq 0, \quad (4)$$

$$M_{ср} = \left. \begin{array}{l} + M_c = \text{const при } n > 0 \\ - M_c = \text{const при } n < 0 \end{array} \right\}. \quad (5)$$

Этим же условиям удовлетворяют и статические токи $I_{ст}$ и $I_{ср}$, определяемые на основании выражения (2) по формуле:

$$I_c = \frac{M_c}{c_m}. \quad (6)$$

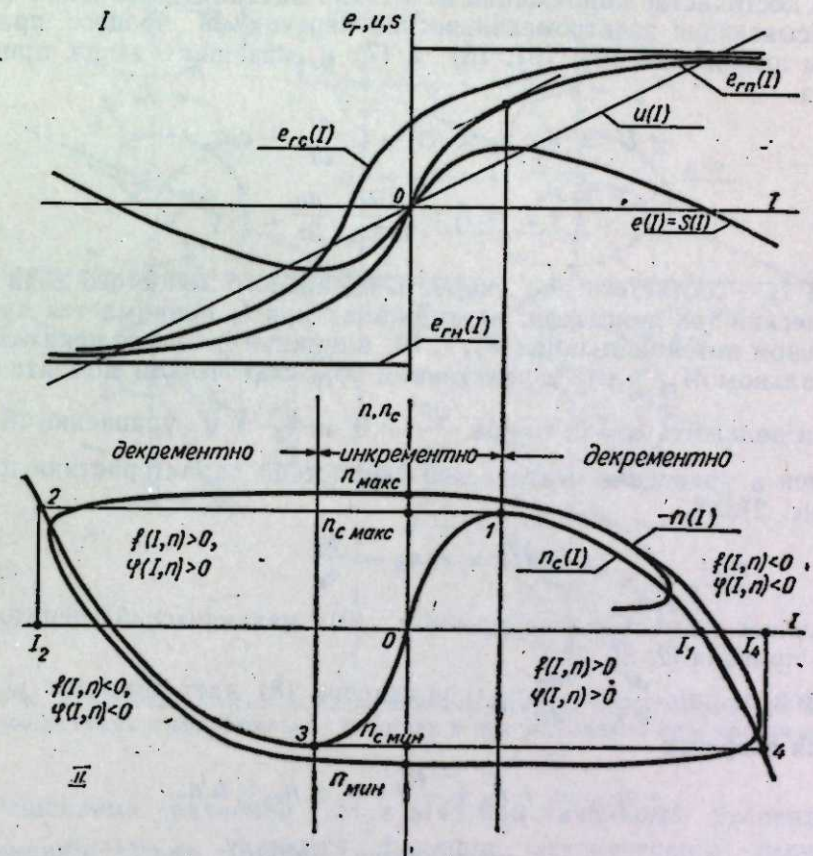


Рис. 1. Характеристики генератора и двигателя в автоколебательном режиме.

I. Характеристика намагничивания генератора при последовательном, смешанном и независимом возбуждении, вольтамперная характеристика силовой цепи и кривая ускоряющего напряжения. II. Статическая и динамическая характеристики двигателя в автоколебательном режиме.

В случае отсутствия у генератора обмотки последовательного возбуждения имеем (рис. 1):

$$e_r = \left. \begin{array}{l} + e_r = \text{const при } i_{вн} > 0, \quad I > 0, \\ - e_r = \text{const при } i_{вн} < 0, \quad I < 0, \end{array} \right\} \quad (7)$$

что наблюдается и при работе двигателя от сети с напряжением $\pm U = \text{const}$.

Рассмотрим последний случай прежде чем переходить к исследованию данной автоколебательной системы. Это, во-первых, дает возможность получить элементы аналитической теории фазовой плоскости, слабо изученной в электроприводе и необходимой в дальнейшем, во-вторых, имеет большое значение в обеспечении точности и быстродействия сервомеханизмов, приводимых в движение двигателем с независимым возбуждением, и, наконец, позволяет глубже понять природу возникновения односторонних (неревверсивных) автоколебаний скорости n двигателя.

§ 2. Фазовая плоскость двигателя с независимым возбуждением

При постоянстве напряжения источника питания уравнения (1) и (2), описывающие электромеханический переходный процесс привода с учетом выражений (4), (5), (6) и (7) и сказанного выше, приобретают вид

$$\pm U = \pm c_e n_0 = RI + L \frac{dI}{dt} + c_e n, \quad (8)$$

$$I \pm I_c = I_j = \frac{GD^2}{375 c_M} \frac{dn}{dt}, \quad (9)$$

где n_0 и I_j — соответственно скорость идеального холостого хода [2] и динамический ток двигателя, верхний знак при I_c принимается при отрицательном потенциальном ($M_{сн} < 0$), а нижний — при положительном потенциальном ($M_{сн} > 0$) и реактивном $M_{ср}$ статическом моменте [2].

Если положить $L=0$, то при $\frac{dI}{dt} \neq 0$ и $\frac{dn}{dt} \neq 0$ уравнение (8) вырождается в уравнение статической скоростной характеристики двигателя (рис. 2).

$$n_c(I) = \pm n_0 - \frac{RI}{c_e}, \quad (10)$$

описывающее совместно с уравнением (9) механический переходный процесс привода [2, 3].

Наконец, при $\frac{dI}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0$ уравнение (8) дает значение установившейся скорости

$$\pm n_{\pm y} = \pm n_0 \pm \frac{RI_c}{c_e} = \pm n_0 \pm \Delta n_y, \quad (11)$$

в котором знак при n_y и n_0 определяется знаком при U , а знаки при индексе y и при Δn_y — знаком при I_c (рис. 2).

Полагая $n = n_c$, решая совместно уравнения (9) и (10) и вводя в рассмотрение электромеханическую постоянную времени

$$B = \frac{GD^2 R}{375 c_e c_M}, \quad (12)$$

получим систему дифференциальных уравнений первого порядка

$$\frac{dI}{dt} + \frac{1}{B} I = \mp \frac{1}{B} I_c, \quad (13)$$

$$\frac{dn_c}{dt} + \frac{1}{B} n_c = \frac{1}{B} (\pm n_0 \pm \Delta n_y), \quad (14)$$

линейных во всей области значений n при $I_c = I_{сн}$ и только в верхней

или нижней полуплоскости I, n при $I_c = I_{ср}$. С учетом выражений (10), (11) и (12) уравнениям (13) и (14) можно придать иной вид.

$$\frac{dI}{dt} = - \frac{375 c_e c_M}{GD^2 R} (I \pm I_c), \quad (15)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = \frac{375 c_M}{GD^2} (I \pm I_c). \quad (16)$$

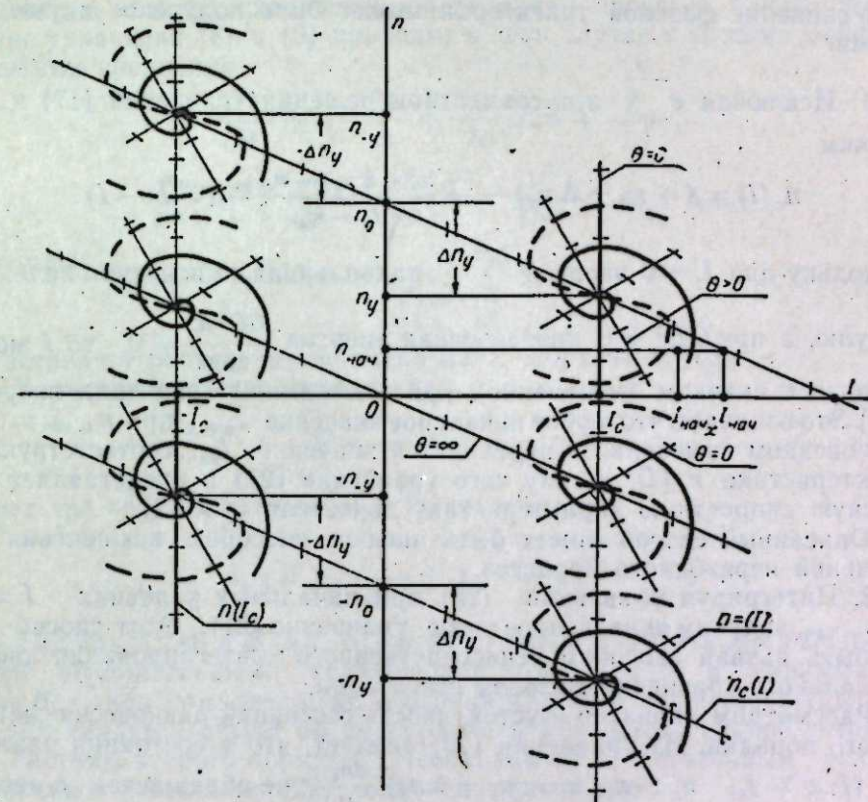


Рис. 2. Фазовая плоскость двигателя независимого возбуждения при аperiodических и колебательных режимах и при постоянном напряжении сети.

Решениями уравнений (13) и (14) при начальных условиях $t=0$, $I = I_{нач}$, $n_c = n_{с.нач}$ являются функции механического переходного процесса

$$I = \mp I_c \left(1 - e^{-\frac{t}{B}}\right) + I_{нач} e^{-\frac{t}{B}}, \quad (17)$$

$$n_c = \left(\pm n_0 \pm \Delta n_y\right) \left(1 - e^{-\frac{t}{B}}\right) + n_{с.нач} e^{-\frac{t}{B}}. \quad (18)$$

Так как система (13), (14) относится к виду

$$\frac{dx}{dt} = P(x, y), \quad \frac{dy}{dt} = Q(x, y), \quad (19)$$

то I и n могут быть приняты за координаты фазовой плоскости [9, 11]. Деля уравнения (14) на (13) и (16) на (15), получим дифференциальное

уравнение фазовой траектории системы первого порядка, находящейся в механическом или релаксационном [3] переходном процессе:

$$\dot{n}_c = \frac{dn_c}{dt} = \frac{(\pm n_0 \pm \Delta n_y) - n_c}{\mp I_c - I} = -\frac{R}{c_e}, \quad (20)$$

из которого следует, что фазовая траектория в этом случае линейна и представляется статической характеристикой (10) двигателя, а n_c характеризует жесткость последней.

Уравнение фазовой траектории может быть получено двумя способами.

1. Исключая $e^{-\frac{t}{B}}$ при совместном решении уравнений (17) и (18) получим

$$n_c(I) = (\pm n_0 \pm \Delta n_y) - \frac{(\pm n_0 \pm \Delta n_y) - n_{c, \text{нач}}}{\mp I_c - I_{\text{нач}}} (\mp I_c - I). \quad (21)$$

Поскольку при $L=0$ энергия $\frac{LI^2}{2}$, накопленная в магнитном поле, равна нулю, а при $GD^2 \neq 0$ кинетическая энергия $\frac{GD^2 n_c^2}{7200} \neq 0$, то I может изменяться скачком (мгновенно) при постоянном значении скорости [3, 11]. Это означает, что любое начальное значение $I_{\text{нач}}$ при $n_{c, \text{нач}} = \text{const}$ и мгновенном изменении I переходит в значение $I_{\text{нач}}$, соответствующее характеристике $n_c(I)$, в силу чего уравнение (21) и представляет статическую скоростную характеристику двигателя (рис. 2).

Описанный способ может быть назван способом исключения t из уравнений переходного процесса.

2. Интегрируя уравнение (20) при начальных условиях $I = I_{\text{нач}}$, $n = n_{c, \text{нач}}$, получим приведенное выше уравнение (21). Этот способ может быть назван способом непосредственного интегрирования дифференциального уравнения фазовой траектории.

Рассмотрим характер и устойчивость состояний равновесия системы первого порядка. Из уравнения (20) следует, что в состоянии равновесия ($I = \mp I_c$, $n_c = n_{cy} = \pm n_0 \pm \Delta n_y$) $\frac{dn_c}{dt}$ не обращается в неопределенность вида $\frac{0}{0}$ и, таким образом, состояние равновесия системы не является ее особой точкой. Это вытекает и из того, что уравнения (15) и (16) содержат общий множитель $I \pm I_c$, обращающийся в нуль в состоянии равновесия [11].

Далее, в соответствии с уравнениями (13) и (14) характеристическое уравнение системы

$$p + \frac{1}{B} = 0 \quad (22)$$

имеет единственный корень

$$p = -\frac{1}{B} < 0, \quad (B > 0), \quad (23)$$

в силу чего рассматриваемая система всегда устойчива. Если учесть выражения (12) и (20), то условие (23) устойчивости может быть представлено в виде неравенства

$$\dot{n}_c < 0, \quad (24)$$

означающего, что устойчивость обеспечивается при падающей характеристике $n_c(I)$ (рис. 2).

Отметим, что функции (17) и (18) всегда могут быть найдены из фазового портрета $n_c(I)$. Действительно, учитывая выражение (12), полагая в (9) $n = n_c$ и решая его совместно с уравнением (20), получим (14), решение которого записано выше в виде (18). Дифференцируя последнее и решая его совместно с уравнением (9), получим выражение (17).

Перейдем теперь к рассмотрению системы второго порядка, находящейся в электромеханическом переходном процессе. Совместное решение уравнений (8) и (9) приводит в этом случае к системе дифференциальных уравнений

$$\frac{d^2 I}{dt^2} + \frac{1}{T} \frac{dI}{dt} + \frac{1}{TB} I = \mp \frac{I_c}{TB}, \quad (25)$$

$$\frac{d^2 n}{dt^2} + \frac{1}{T} \frac{dn}{dt} + \frac{1}{TB} n = \frac{1}{TB} (\pm n_0 \pm \Delta n_y), \quad (26)$$

в которых

$$T = \frac{L}{R} \quad (27)$$

представляет постоянную времени цепи якоря двигателя.

Характеристическое уравнение

$$p^2 + \frac{1}{T} p + \frac{1}{TB} = 0 \quad (28)$$

имеет два корня, определяемые по выражению

$$p_{1,2} = -\frac{1}{2T} \pm \sqrt{\frac{1}{4T^2} - \frac{1}{TB}}. \quad (29)$$

Так как $T > 0$ и $B > 0$, то корни p_1 и p_2 могут быть либо вещественными отрицательными (различными при $4T < B$ и равными при $4T = B$), либо комплексными с отрицательными вещественными частями, что свидетельствует об апериодической и колебательной устойчивости системы второго порядка. Необходимым и достаточным условием устойчивости согласно (29) является неравенство

$$-\frac{1}{2T} < 0, \quad (30)$$

которое после умножения на $\frac{2L}{c_e}$ и учета выражений (20) и (27) может быть представлено в прежнем виде (24).

Решениями уравнений (25) и (26) при различных корнях являются функции переходного процесса

$$n = C_1 e^{p_1 t} + C_2 e^{p_2 t} + (\pm n_0 \pm \Delta n_y), \quad (31)$$

$$I = \frac{GD^2}{375 c_m} (C_1 p_1 e^{p_1 t} + C_2 p_2 e^{p_2 t}) \mp I_c, \quad (32)$$

в которых постоянные C_1 и C_2 интегрирования определяются из соответствующих начальных условий. Аналогично решения при равных корнях имеют вид:

$$n = e^{pt} (C_1 + C_2 t) + (\pm n_0 \pm \Delta n_y), \quad (33)$$

$$I = -\frac{B}{n_c} p e^{pt} (C_1 + C_2 t) - \frac{B}{n_c} C_2 e^{pt} \mp I_c. \quad (34)$$

Так как уравнения (8) и (9) по-прежнему относятся к виду (19), то плоскость I, n может быть принята за фазовую и в этом случае. Решая эти уравнения совместно и учитывая, что

$$c_c = 1,03 c_m, \quad (35)$$

получим дифференциальное уравнение фазовой траектории

$$\frac{dn}{dI} = \frac{364 L}{GD^2} \frac{I \pm I_c}{\pm n_0 - n - \frac{RI}{c_c}}, \quad (36)$$

из которого видно, что динамическая скоростная характеристика $n(I)$ является фазовым портретом рассматриваемой системы [3, 9].

Полагая в выражении (36) для состояния равновесия $I = \mp I_c = \mp I_y$, $n = n_y = \pm n_0 \pm \Delta n_y$ и учитывая (11), получим $\frac{dn}{dI} = \frac{0}{0}$. Следовательно, точки состояний равновесия системы являются ее особыми точками. Характер последних определяется типом корней (29), т. е. сопряженным комплексным корням соответствуют устойчивые фокусы и колебательные затухающие переходные процессы, а вещественным равным или различным корням — устойчивые узлы и аperiodические затухающие переходные процессы. Так как, далее, корни (29) не могут быть мнимыми ($T \neq 0$) и различных знаков, то в данной системе не может быть соответственно особых точек типа центра и седла.

Уравнения фазовых траекторий могут быть получены как описанными выше методами, так и методом изоклин. Рассмотрим все три метода.

1. Полагая, например, корни (29) комплексными и исключая t при совместном решении уравнений (31) и (32), получим окончательно уравнение семейства фазовых траекторий

$$[n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)]^2 - n_c' [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] (I \pm I_c) + \frac{T}{B} \times \\ \times (n_c')^2 (I \pm I_c)^2 = T B e^{-\frac{t}{B}}, \quad (37)$$

в котором

$$t = \frac{1}{\beta} \operatorname{arctg} \frac{a(n) b_{\text{нач}} - a_{\text{нач}} b(I, n)}{a(n) a_{\text{нач}} + b_{\text{нач}} b(I, n)}, \quad (38)$$

$$\left. \begin{aligned} a(n) &= B \beta [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)], \\ a_{\text{нач}} &= B \beta [n_{\text{нач}} + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)], \\ b(I, n) &= B \alpha [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] - n_c' (I \pm I_c), \\ b_{\text{нач}} &= B \alpha [n_{\text{нач}} + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] - n_c' (I_{\text{нач}} \pm I_c), \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

$$\alpha = \frac{1}{2T}, \quad \beta = \sqrt{\frac{1}{TB} - \frac{1}{4T^2}}. \quad (40)$$

Уравнение (37) описывает на плоскости I, n семейства спиралей, накручивающихся на соответствующие точки равновесия. Внутри каждого семейства вид фазовой траектории определяется параметрами системы и начальными условиями. Исходя из величин и знаков U и M_c , можно получить шесть типов таких семейств. На рис. 2 каждое семейство представлено одной спиралью, отображающей затухающий колебательный переходный процесс.

2. Полагая корни (29) в этом случае вещественными и различными и интегрируя уравнение (36), относящееся к классу однородных [12, 13], получим окончательно уравнение фазовых траекторий в виде:

$$\frac{[n - (\pm n_0 \pm \Delta n_y) + T n_c' (I \pm I_c) p_1]^{p_1}}{[n - (\pm n_0 \pm \Delta n_y) + T n_c' (I \pm I_c) p_2]^{p_2}} = \\ = \frac{[n_{\text{нач}} - (\pm n_0 \pm \Delta n_y) + T n_c' (I_{\text{нач}} \pm I_c) p_1]^{p_1}}{[n_{\text{нач}} - (\pm n_0 \pm \Delta n_y) + T n_c' (I_{\text{нач}} \pm I_c) p_2]^{p_2}}. \quad (41)$$

Уравнение (41) представляет на фазовой плоскости аналогичные шесть семейств парабол, каждое из которых показано на рис. 2 одной пунктирной кривой, и прямых

$$\left. \begin{aligned} n_1(I) &= (\pm n_0 \pm \Delta n_y) - T n_c' (I \pm I_c) p_1, \\ n_2(I) &= (\pm n_0 \pm \Delta n_y) - T n_c' (I \pm I_c) p_2, \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

получаемых из уравнения (41) приравниванием нулю оснований степеней числителя и знаменателя левой части. Параболы (41) отображают на плоскости I, n аperiodические затухающие переходные процессы.

Дифференцируя выражения (42) по I , получим значения жесткостей указанных прямых

$$n_1' = -T n_c' p_1, \quad n_2' = -T n_c' p_2. \quad (43)$$

Имея в виду, что $p_1 < 0$, $p_2 < 0$, $p_2 < p_1$, $|p_1| < \frac{1}{T}$, $|p_2| < \frac{1}{T}$ и $n_c' < 0$,

замечаем, что $n_1' < 0$, $n_2' < 0$, $n_1' > n_c'$, $n_2' > n_c'$ и $n_1' > n_2'$.

От фазового портрета (41) всегда можно перейти к функциям $I(t)$ и $n(t)$: дифференцируя (41) по t , заменяя везде $\frac{dn}{dt}$ из уравнения (9),

учитывая, что $\frac{dI}{dt} = \frac{dI}{dn} \frac{dn}{dt}$ и используя приведенные выше выражения, получим уравнение (26), решение которого было найдено в виде (31). Решая затем уравнения (9) и (26) совместно, получим уравнение (25), решение которого было получено в виде (32).

Аналогично сказанному выше может быть получен фазовый портрет и при равных вещественных корнях (29). Совместное решение уравнений (33) и (34) в этом случае дает уравнение фазовых траекторий

$$[n - (\pm n_0 \pm \Delta n_y)] p + \frac{n_c'}{B} (I \pm I_c) = -C_2 e^{A(I, n)}, \quad (44)$$

в котором

$$A(I, n) = -p \left\{ \frac{n - (\pm n_0 \pm \Delta n_y)}{\frac{n_c'}{B} (I \pm I_c) + p [n - (\pm n_0 \pm \Delta n_y)]} + \frac{C_1}{C_2} \right\}. \quad (45)$$

Во всех случаях электромеханическому переходному процессу предшествует электромагнитный переходный процесс при неподвижном двигателе, когда ток I остается меньше тока $I_{\text{тр}}$ трогания, равного при принятых идеализациях току I_c . В этом случае уравнение (8) приобретает вид:

$$\pm U = \pm c_e n_0 = RI + L \frac{dI}{dt}. \quad (46)$$

Принимая плоскость $I, \frac{dI}{dt}$ за фазовую, получим фазовый портрет в виде

$$\frac{dI}{dt} = \frac{\pm U - RI}{L} \quad (47)$$

Связь с переходным процессом в этом случае устанавливается весьма просто, поскольку переменные в уравнении (47) разделяются. Интегрируя последнее при начальных условиях $t=0, I_{\text{нач}}=0$ и учитывая выражение (27), получим уравнение электромагнитного переходного процесса

$$I = \pm \frac{U}{R} \left(1 - e^{-\frac{t}{T}} \right), \quad (48)$$

справедливое до значения тока $I = I_c$.

3. Полагая в уравнении (36) $\frac{dn}{dI} = \Theta = \text{const}$, получим значения $n_{\text{н}}$ скорости на соответствующей изоклине. С учетом выражений (12), (20) и (27) уравнение семейства изоклин может быть представлено в виде:

$$\Theta = \frac{T(n'_c)^2}{B} \frac{I \pm I_c}{n_c(I) - n_{\text{н}}(I)} \quad (49)$$

Полагая $\Theta = 0$, получим условие для нахождения изоклины горизонтальных касательных

$$I \pm I_c = 0, \quad (50)$$

которое выполняется как при установившемся режиме, так и при экстремальных значениях фазовой траектории $n(I)$. Следовательно, для данного двигателя при $I_c = \text{const}$ изоклиной горизонтальных касательных является прямая, параллельная оси n и представляющая динамическую характеристику $n(I_c)$ нагрузки [3, 9], совпадающую при $I_c = \text{const}$ со статической характеристикой $n_c(I_c)$ нагрузки (рис. 2).

Представляя уравнение (49) в виде

$$n_{\text{н}}(I) = n_c(I) - \frac{T(n'_c)^2}{B\Theta} (I \pm I_c) \quad (51)$$

и полагая $\Theta = \infty$, приходим к выводу, что изоклиной вертикальных касательных является характеристика $n_c(I)$ двигателя [3, 9]. Согласно выражению (51) все изоклины линейны относительно I и пересекаются в точке равновесия.

На рис. 2 показаны семейства изоклин, определяющие поведение соответствующих им фазовых траекторий.

Дифференцируя выражение (51), получим выражение для жесткости изоклины:

$$n'_{\text{н}} = n'_c - \frac{T(n'_c)^2}{B\Theta} \quad (52)$$

Метод фазовой плоскости оказывается весьма удобным и наглядным при изучении вопроса о влиянии параметров, начальных условий и нагрузки на поведение системы в переходном процессе. С этой целью удобнее уравнения (51) и (52) с учетом выражений (12), (20), (27) и (35) представить соответственно в виде:

$$n_{\text{н}}(I) = n_c(I) - \frac{364L}{GD^2\Theta} (I \pm I_c), \quad (53)$$

$$n'_{\text{н}} = -\frac{R}{c_e} - \frac{364L}{GD^2\Theta} \quad (54)$$

Ограничимся здесь лишь рассмотрением влияния нагрузки и определяемых ею начальных условий при пуске двигателя и при аперiodическом процессе, характерном для данной системы.

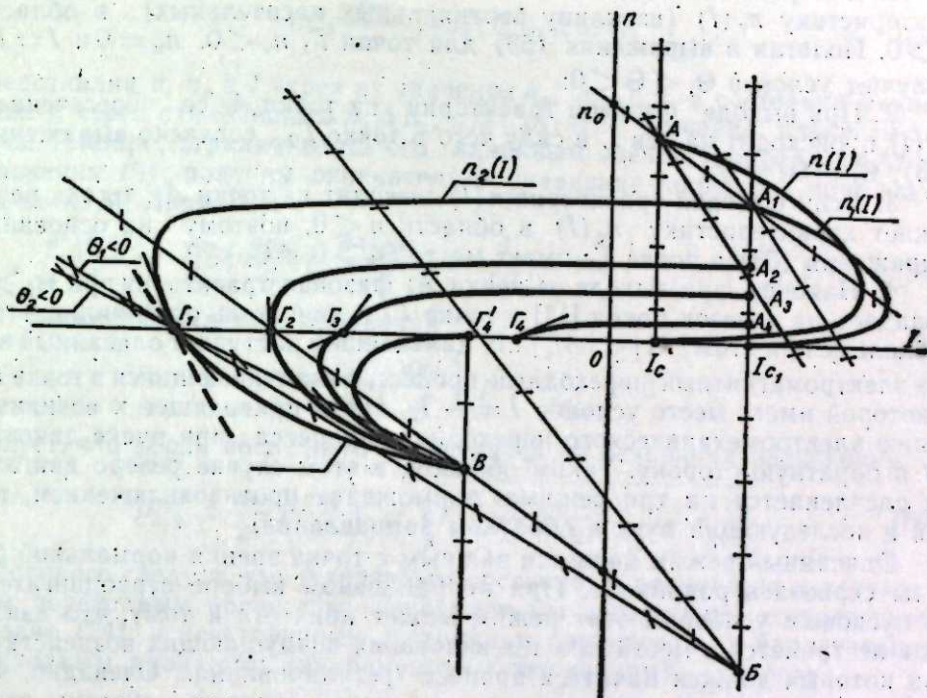


Рис. 3. Влияние нагрузки на поведение фазовых траекторий.

Как это видно из рис. 3, различным значениям I_c, I_{c_1}, \dots соответствуют различные состояния равновесия, жесткости же n_c и $n_{\text{н}}$ согласно выражениям (20), (52) и (54) от I_c не зависят; поэтому изоклины при одинаковом значении Θ , но при различных значениях I_c, I_{c_1}, \dots параллельны. При $I_{c_1} > I_c$ и при равных значениях I фазовая траектория $n_1(I)$ смещается вправо относительно траектории $n(I)$, чему соответствует увеличение максимального значения тока.

Значительный интерес представляет случай противотключения при реактивном M_c , когда в процессе реверса система, в силу выражений (5) и (6), становится нелинейной. Нетрудно заметить, что учет нелинейного выражения (5) в уравнении (51) приводит к двум семействам изоклин, из которых одно при $n > 0$ сходится в фиктивной точке B равновесия [2], а другое при $n < 0$ — в реальной точке B равновесия при обратном направлении вращения двигателя (рис. 3). В силу сказанного, при торможении двигателя ($n > 0$) изображающая точка движется, например, по фазовой траектории $n_2(I)$ от точки A_1 с начальными условиями к точке Γ_1 на оси I . После выхода на последнюю она при последующем пуске двигателя ($n < 0$) движется уже по траектории $n_3(I)$, проходящей через точку B нового состояния равновесия. Так как в точке Γ_1 в соответствии с выражением (53) происходит смена семейств

изоклин, она является точкой сопряжения фазовых траекторий $n_2(I)$ и $n_3(I)$ и в ней имеет место характерный излом фазовой траектории, поскольку при переходе с траектории $n_2(I)$ на траекторию $n_3(I)$ производная $\frac{dn}{dt}$ скачком меняет свое значение от Θ_1 до Θ_2 .

Форма фазовых траекторий при реверсе может быть различной в зависимости от расположения точек $A_1, A_2, A_3, A_4, \dots$ с начальными условиями. Возможны следующие разновидности:

1. В случае выхода из точки A_1 фазовая траектория пересекает характеристику $n_c(I)$ (изоклину вертикальных касательных) в области $n > 0$. Полагая в выражении (53) для точки Γ_1 $n_0 < 0$, $n_n = 0$ и $I = I_{\Gamma_1}$, получим условие $\Theta_1 < \Theta < 0$.

2. При выходе фазовой траектории из точки A_2 ее пересечение с $n_c(I)$ происходит на оси I , в силу чего в точке Γ_2 , согласно выражению (53), $\Theta_1 = \Theta_2 = 0$.

3. Если фазовая траектория $n(I)$ выходит из точки A_3 , то она пересекает характеристику $n_c(I)$ в области $n < 0$, поэтому на основании выражения (53) в точке Γ_3 имеет место $\Theta_1 > 0$ и $\Theta_2 < 0$.

4. Наконец, при выходе из точки A_4 фазовая траектория при $\Theta_1 > 0$ попадает на отрезок покоя [11] в точке Γ_4 и двигатель останавливается, поскольку при этом $|M| < |M_c|$. В дальнейшем наступает описанный выше электромагнитный переходный процесс, заканчивающийся в точке Γ , в которой имеет место условие $I = -I_c$, вновь приводящее к возникновению электромеханического переходного процесса при пуске двигателя в обратную сторону. Таким образом, в этом случае реверс двигателя расчленяется на три режима: торможение противовключением, покой и последующий пуск в обратном направлении.

Описанный режим является важным с точки зрения нормальной работы сервоэлектропривода. При неправильном выборе серводвигателя по пусковым условиям этот режим может привести к тому, что двигатель не тронется с места при тех значениях возмущающих воздействий, при которых должен начаться процесс регулирования. Очевидно, что следствием этого должно явиться уменьшение точности системы автоматического регулирования или следящей системы.

§ 3. Релаксационные и почти релаксационные колебания нелинейной системы генератор — двигатель

Перейдем теперь к анализу автоколебаний в упомянутой выше нелинейной системе Г—Д, полагая, что генератор имеет последовательное возбуждение (рис. 1). При этом система описывается уравнениями (1), (2), (3), (5), (6) и (9), если иметь в виду только случай реактивной нагрузки, представляющий наибольший интерес.

Так как уравнения (1) и (9) по-прежнему относятся к классу (19), то плоскость I, n может быть выбрана за фазовую и в данном случае.

Повторяя рассуждения, приведенные в § 2, получим уравнение статической скоростной характеристики в виде:

$$n_c(I) = \frac{e_r(I) - u(I)}{c_e} = \frac{e_c(I)}{c_e} = \frac{S(I)}{c_e} \quad (55)$$

и значение установившейся скорости в состоянии равновесия:

$$n_y = n_{c, y} = n_c(I_y). \quad (56)$$

Из рис. 1 следует, что уравнение (55) представляет I как неоднозначную функцию от n_c .

Исследуем состояния равновесия на характеристике $n_c(I)$ на устойчивость. Решая совместно выражения (1), (3) и (9), учитывая (5), (6), (55) и вводя в рассмотрение электродинамическую емкость

$$C_3 = \frac{GD^2}{375 c_e c_M}, \quad (57)$$

получим:

$$LC_3 \frac{d^2 n}{dt^2} - n_c(I) + n = 0. \quad (58)$$

Представляя n, n_c и I через их значения n_y, n_{cy} и I_y в состоянии равновесия и через отклонения $\Delta n, \Delta n_c$ и ΔI от этих значений, разлагая Δn_c в ряд Тейлора, ограничиваясь его линейным членом и определяя ΔI из уравнения (9), получим окончательно уравнение линейного приближения по А. М. Ляпунову:

$$\frac{d^2(\Delta n)}{dt^2} - \frac{c_e}{L} \left(\frac{dn_c}{dl} \right)_y \frac{d(\Delta n)}{dt} + \frac{1}{LC_3} \Delta n = - \frac{1}{LC_3} \left(\frac{dn_c}{dl} \right)_y I_y. \quad (59)$$

Из характеристического уравнения

$$p^2 - \frac{c_e}{L} \left(\frac{dn_c}{dl} \right)_y p + \frac{1}{LC_3} = 0$$

следует, что корни последнего определяются на основании выражения

$$p_{1,2} = \frac{c_e}{2L} \left(\frac{dn_c}{dl} \right)_y \pm \sqrt{\left[\frac{c_e}{2L} \left(\frac{dn_c}{dl} \right)_y \right]^2 - \frac{1}{LC_3}}, \quad (60)$$

из которого следует, что устойчивым состояниям равновесия и затухающим переходным процессам (декрементным движениям) соответствует условие (24), а неустойчивым состояниям равновесия и нарастающим переходным процессам (инкрементным движениям) — условие

$$n_c > 0. \quad (61)$$

Тогда условие появления экстремальных значений на характеристике

$$n_c = 0 \quad (62)$$

определяет границу между декрементными и инкрементными областями фазовой плоскости (рис. 1, [14]).

Если, далее, на характеристике $n_c(I)$ выполняется условие (24) при вещественных (комплексных) корнях (60), то имеют место состояния равновесия типа устойчивого узла (фокуса). Аналогично, при выполнении условия (61) при вещественных (комплексных) корнях имеют место состояния равновесия типа неустойчивого узла (фокуса). При выполнении равенства (62) имеем состояния равновесия типа центра. Наконец, так как корни (60) не могут быть разных знаков, то в рассматриваемой системе по-прежнему невозможны состояния равновесия типа седла.

Рассмотрим идеализированную систему при $L=0$. В этом случае из уравнений (1), (3), (9) и (57) вытекает нелинейное дифференциальное уравнение первого порядка

$$S'(I) \frac{dI}{dt} - \frac{1}{C_3} (I - I_c) = 0, \quad (63)$$

которое, в отличие от линейной системы первого порядка, в силу упомянутой выше неоднозначности характеристики $n_c(I)$, допускает периодические движения рассматриваемой вырожденной нелинейной системы.

Для описания этих движений выведем необходимые соотношения. Учитывая, что $u(I) = RI$, на основании выражений (3) и (63) получим:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{1}{C_3} \frac{I - I_c}{e_r(I) - R} \quad (64)$$

Выше отмечалось, что I и, на основании выражения (9), $\frac{dn_c}{dt}$ являются неоднозначными функциями от n_c ; с другой стороны, в силу выражений (9) и (64) $\frac{dI}{dt}$ и $\frac{d^2 n_c}{dt^2}$ представляются как однозначные функции от I . Отсюда следует [11], что данная вырожденная система допускает неразрывные периодические решения для n_c и только разрывные для I . Это объясняется тем, что, как говорилось выше, при $L = 0$ и $GD^2 \neq 0$ для I возможны мгновенные изменения, тогда как n_c не может измениться скачком.

Рассмотрим теперь процесс установления упомянутых периодических движений. При подключении двигателя к генератору I «скачком» достигает значения I_1 при $n_c = 0 = \text{const}$. Так как при $I_1 > I_c$ согласно выражению (9), $\frac{dn_c}{dt} > 0$, то начинается механический переходный процесс пуска двигателя, в котором последний не отстает от статической характеристики $n_c(I)$ [3]. При достижении двигателем скорости $n_{c \text{ макс}}$ соблюдается условие (62), которое с учетом выражения (55) приводит к условию $e_r(I) = R$, имеющему место на границе инкрементной и декрементной областей (рис. 1). Согласно выражению (64), $\frac{dI}{dt}$ достигает при этом значения ∞ . Это означает, что при $n_c = n_{c \text{ макс}}$ функция $\frac{dI}{dt}(I)$

становится неголоморфной, ее аналитичность нарушается и она перестает удовлетворять теореме Коши о существовании и единственности решения для $I(t)$. При этом возможны случаи отсутствия решения и неединственности его. Так как, согласно рис. 1, I неоднозначен относительно n_c , то в рассматриваемом случае мы сталкиваемся с неединственностью решения. При $n_c = n_{c \text{ макс}}$ система не может попасть на повышающийся участок характеристики $n_c(I)$ в силу неустойчивости его состояний равновесия, поэтому она переходит из точки 1 в точку 2 области противовключения при $n_c = n_{c \text{ макс}} = \text{const}$ и при мгновенном изменении I ; в точке 2 условия теоремы Коши соблюдаются, а так как $I_2 < I_c$, то система тормозится, а затем разгоняется в обратном направлении до точки 3, в которой $n_c = n_{c \text{ мин}}$ и, согласно выражению (64), $\frac{dI}{dt} = \infty$. Поэтому из точки 3 система переходит в точку 4 при $n_c = n_{c \text{ мин}} = \text{const}$ и при «скачке» тока; поскольку, далее, $I_4 > I_c$, то система в последующем тормозится, а затем разгоняется в прямом направлении до точки 1 и т. д. Этот периодический процесс представляет релаксационные автоколебания, а замкнутая кривая 1—2—3—4 является их предельным циклом. Примерный вид кривых $I(t)$ и $n_c(t)$ показан на рис. 4 штриховыми линиями. Период этих колебаний может быть найден путем применения линейно-кусочной аппроксимации к кривой $n_c(I)$ и интегрирования уравнения (9) по участкам [3].

При $L \neq 0$ необходимо рассматривать полную систему уравнений (1) и (9). Учитывая, что

$$\frac{dI}{dt} = \frac{dI}{dn} \frac{dn}{dt}, \quad (65)$$

на основании (1) и (9) получим

$$f(I, n) = L \frac{dI}{dn} = c_e^2 C_3 \frac{n_c(I) - n(I)}{I - I_c}, \quad (66)$$

$$\varphi(I, n) = \frac{1}{f(I, n)} = \frac{1}{L} \frac{dn}{dI} = \frac{1}{c_e^2 C_3} \frac{I - I_c}{n_c(I) - n(I)}, \quad (67)$$

откуда также вытекает дифференциальное уравнение фазовой траектории:

$$\frac{dn}{dI} = \frac{L}{c_e^2 C_3} \frac{I - I_c}{n_c(I) - n(I)}. \quad (68)$$

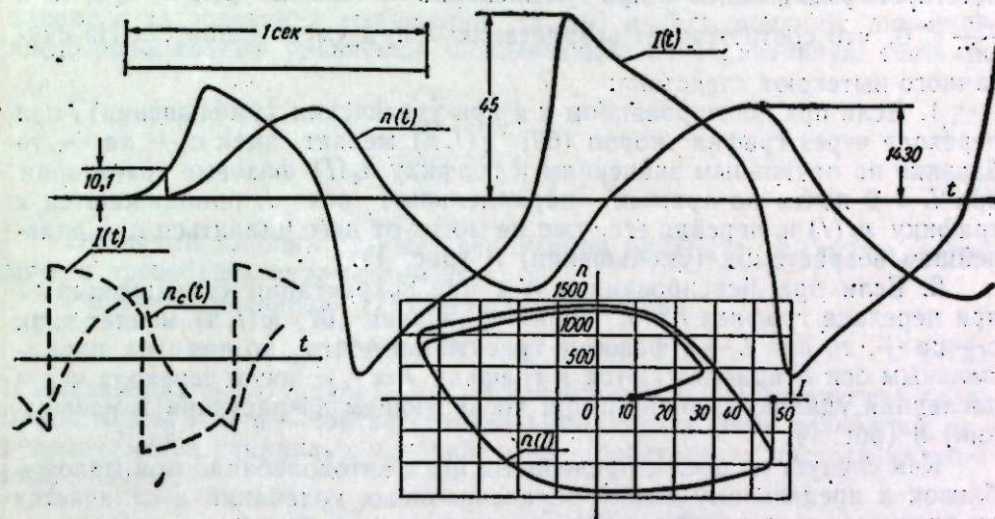


Рис. 4. Релаксационные и почти релаксационные колебания.

При $I = I_c$ и $n = n_y = n_{cy} = n_c(I_y)$ $\frac{dn}{dI}$, согласно выражению (68), обращается в неопределенность, и, таким образом, состояние равновесия в точке I_c, n_y является особой точкой системы, на характер которой было указано выше.

Рассмотрим поведение системы при малых значениях параметра L . Уравнения

$$f(I, n) = 0, \quad n_c(I) - n(I) = 0 \quad (69)$$

свидетельствует о том, что характеристика $n_c(I)$ (она же — изоклина вертикальных касательных [3, 9]) является корнем вырожденного уравнения (66). Пусть $L \rightarrow 0$; тогда в пределе при $L = 0$ $f(I, n)$, согласно (66), становится разрывной и без дополнительного анализа нельзя утверждать [15], что решения для (66) будут близки к решениям вырожденного уравнения (69). Если $L \rightarrow 0$, то, согласно (66) и (68), при $f(I, n) \neq 0$ $\frac{dI}{dn} \rightarrow \infty$ и имеет знак, совпадающий со знаком $f(I, n)$, поскольку $L > 0$. Поэтому касательные к фазовым траекториям, определяемые по выражению (68), во всех точках, в которых $f(I, n) \neq 0$, стремятся при $L \rightarrow 0$ к направлению, параллельному оси I (рис. 1). Если при этом $f(I, n) > 0$, то $\frac{dI}{dn} > 0$ и решения $I(L, n)$ возрастают с

ростом n . Если же $f(I, n) < 0$, то $\frac{dI}{dn} < 0$ и с увеличением n решения $I(L, n)$ убывают.

Аналогично сказанному уравнения

$$\varphi(I, n) = 0; \quad I = I_c \quad (70)$$

свидетельствуют, что прямая $n(I_c)$ (она же — динамическая характеристика нагрузки и изоклина горизонтальных касательных [3, 9]) является корнем вырожденного уравнения (67). В силу выражения (67), знак $\varphi(I, n)$ всегда совпадает со знаком $f(I, n)$, $\frac{dI}{dn}$ и $\frac{dn}{dI}$. Если $L \rightarrow 0$, то $\frac{dn}{dI} \rightarrow 0$ при $\varphi(I, n) \neq 0$. Поэтому при $\varphi(I, n) > 0$ $\frac{dn}{dI} > 0$, что соответствует уменьшению I при уменьшении n , если же $\varphi(I, n) < 0$, то и $\frac{dn}{dI} < 0$, что соответствует возрастанию I при уменьшении n . Из сказанного вытекают следствия:

1. Если при фиксированном n и при увеличении (уменьшении) I при переходе через график корня (69) $f(I, n)$ меняет знак с $+$ на $-$, то близкие по начальным значениям к графику $n_c(I)$ фазовые траектории при $L \rightarrow 0$ почти по прямым, параллельным оси I , приближаются к графику $n_c(I)$ и, перейдя его, уже не могут от него удалиться при дальнейшем возрастании (уменьшении) n (рис. 1).

2. Если при фиксированном n и при возрастании (уменьшении) I при переходе графика $I = I_c$ корня уравнения (67) $\varphi(I, n)$ меняет знак с $-$ на $+$, то при $L \rightarrow 0$ фазовые траектории почти по прямым, параллельным оси I , приближаются к графику $I = I_c$ и после перехода через последний удаляются от него при последующем возрастании (уменьшении) n (рис. 1).

Как следует из рис. 1, предельный цикл автоколебаний при малой L близок к предельному циклу релаксационных колебаний и отличается от эллипса характерного для незатухающих колебаний в линейных системах. Такие автоколебания называются почти релаксационными.

На рис. 4 приведены осциллограммы $I(t)$ и $n(t)$ и предельный цикл почти релаксационных автоколебаний в системе Г—Д, составленной из следующих машин: генератор с последовательным возбуждением Siemens Schückerwerk, FGM 102, № 182765, 220 в, 32, 5а, 1300 об/мин, 8 л. с.; двигатель с независимым возбуждением типа НП30, № 1376, динамо 115 в, 30,5 а, 1730 об/мин, 3,5 квт; мотор 110 в, 31а, 1180 об/мин, 3,7 л. с. Для ограничения максимальных значений I в силовую цепь машин во время опыта было включено сопротивление 6 ом. Отметим, что по предельному циклу всегда можно построить кривые $I(t)$ и $n(t)$, если применить к нему линейно-кусочную аппроксимацию и произвести по отдельным его участкам интегрирование уравнения (9) движения [3].

§ 4. Гармонические и почти гармонические колебания в нелинейной системе генератор — двигатель

Релаксационные и почти релаксационные колебания представляют собой один из предельных случаев периодического процесса в нелинейной системе Г—Д, когда L можно положить равной нулю или считать ее достаточно малой величиной.

Перейдем к рассмотрению другого предельного случая, когда при большом значении L система становится почти линейной, а при определенных идеализациях — линейной.

В качестве дополнительных идеализаций положим, что $I_c = 0$ и $e_r(I)$ линейны. Тогда можно записать

$$\left. \begin{aligned} e_r(I) &= e'_r I, \\ u(I) &= u' I = R I, \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

а на основании выражений (3) и (71)

$$S(I) = (e'_r - R) I = R_s I = S' I. \quad (72)$$

В качестве следующей дополнительной идеализации положим, что $e'_r = u' = R$. Тогда, согласно выражению (72), $R_s = S' = 0$, а так как при отсутствии гистерезиса $e_r(I)$ и $u(I)$ проходят через начало координат (рис. 1), то, в соответствии с выражением (3), $S(I) = 0$. Учитывая сказанное и на основании выражений (1), (9) и (57), получим линейные дифференциальные уравнения, описывающие консервативную систему:

$$L \frac{d^2 n}{dt^2} + \frac{1}{C_s} n = 0, \quad (73)$$

$$L \frac{d^2 I}{dt^2} + \frac{1}{C_s} I = 0. \quad (74)$$

Принятые дополнительные идеализации приводят к случаю, когда можно пренебречь параметром $R_s = S'$.

Решением уравнения (73) является функция

$$n = A \sin(\omega_0 t + \alpha), \quad (75)$$

описывающая незатухающие синусоидальные или гармонические колебания. В ней A и α — соответственно амплитуда и фаза колебаний, определяемые из начальных условий, а ω_0 — собственная частота колебаний, равная:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC_s}} = \sqrt{\frac{375 c_e c_m}{LGD^2}} = \sqrt{\frac{375 c'_e c'_m \Phi^2}{LGD^2}}. \quad (76)$$

На основании уравнений (9) и (75) получим:

$$I = \frac{GD^2}{375 c_m} A \omega_0 \cos(\omega_0 t + \alpha). \quad (77)$$

Исследуя выражение (77) на максимум, найдем время, соответствующее максимальному току:

$$t_{MI} = -\frac{\alpha}{\omega_0}. \quad (78)$$

Аналогично, исследуя на максимум выражение (75) и учитывая (78), получим время, соответствующее максимальной скорости

$$t_{Mn} = \frac{1}{\omega_0} \left(\frac{\pi}{2} + t_{MI} \right), \quad (79)$$

откуда следует, что кривая $n(t)$ отстает от кривой $I(t)$ на четверть периода.

Представим теперь рассматриваемые колебания в энергетической трактовке. Учитывая выражение (65) и полагая по-прежнему $S(I) = 0$, получим уравнение (1) в виде:

$$L \frac{dI}{dn} \frac{dn}{dt} + c_e n = 0, \quad (80)$$

а решая последнее совместно с уравнением (9), интегрируя и учитывая выражения (57) и $e = c_e n$, получим окончательно

$$\frac{LI^2}{2} + \frac{C_3 e^2}{2} = K, \quad (81)$$

где K — постоянная интегрирования.

Выражение (81) представляет баланс энергии, накопленной в магнитном поле линейной консервативной системы при протекании в ней тока I и в электродинамической емкости, находящейся под воздействием напряжения, численно равного противоэ. д. с. двигателя. Имея в виду выражения (35), $\omega = \frac{\pi n}{30}$, $GD^2 = 4gI$ и $375 = \frac{4 \cdot 30 \cdot g}{\pi}$ [2], приведем уравнение (81) к виду:

$$\frac{LI^2}{2} + 9,83 \frac{I\omega^2}{2} \cong \frac{LI^2}{2} + 10 \frac{I\omega^2}{2} = K. \quad (82)$$

Из сравнения выражений (81) и (82) следует, что энергия, накопленная в электродинамической емкости, численно равна десятикратному значению живой силы привода. Наконец, представляя выражение (82) в виде

$$\frac{I^2}{\left(\sqrt{\frac{2K}{L}}\right)^2} + \frac{n^2}{\left(\frac{1}{c_e} \sqrt{\frac{2K}{C_3}}\right)^2} = 1, \quad (83)$$

получим уравнение фазовой траектории линейной консервативной системы в виде эллипса (83).

В данном случае $R_s = 0$, следовательно, сумма энергии, накопленной L и C_3 , остается постоянной; при этом энергия извне в систему не поступает и не рассеивается в ней на потери, а лишь перекачивается из одного накопителя в другой, что и обуславливает возникновение гармонических колебаний I и n . Таким образом, рассматриваемая идеализированная система аналогична обычному колебательному контуру без потерь.

На основании выражений (9), (57) и (80) получим дифференциальное уравнение фазовой траектории:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{364L}{GD^2} \frac{I}{n}. \quad (84)$$

При $I=0, n=0$ $\frac{dn}{dt} = \frac{0}{0}$, и, таким образом, единственное состояние равновесия на основании уравнения (83) является особой точкой типа центра. В силу принятой идеализации $S(I)=0$, на основании (55) $n_c(I)=0$ и точка равновесия располагается в начале координат.

Так же как и при почти релаксационных колебаниях, в реальной системе не существует условий для возникновения гармонических колебаний, поскольку за счет гистерезиса генератора даже при $e_r(I) = u'(I)$ $e_r(I) \neq u(I)$ и $S(I) \neq 0$.

На рис. 5, (1) представлены осциллограммы и предельный цикл почти гармонических колебаний наблюдавшихся при $M_c = M_{xx} \cong 0$ в системе, составленной из машин: генератор ПН-28,5, № 4827, 1954 г., 3 квт, 120 в, 25 а, 2200 об/мин, обмотка независимого возбуждения которого была перемотана на последовательную; двигатель с независимым возбуждением, ПН-10, № 10220, 1955 г., 1,5 квт, 120 в, 12,5 а, 2200 об/мин.

В условиях опыта действительная скорость вращения генератора составляла 1800 об/мин и в силовую цепь было включено сопротивление 7,2 ом. Так как щетки двигателя не были точно установлены на нейтраль, то проявила себя реакция якоря, подмагничивавшая двигатель в один и размагничивавшая его в последующий полупериод.

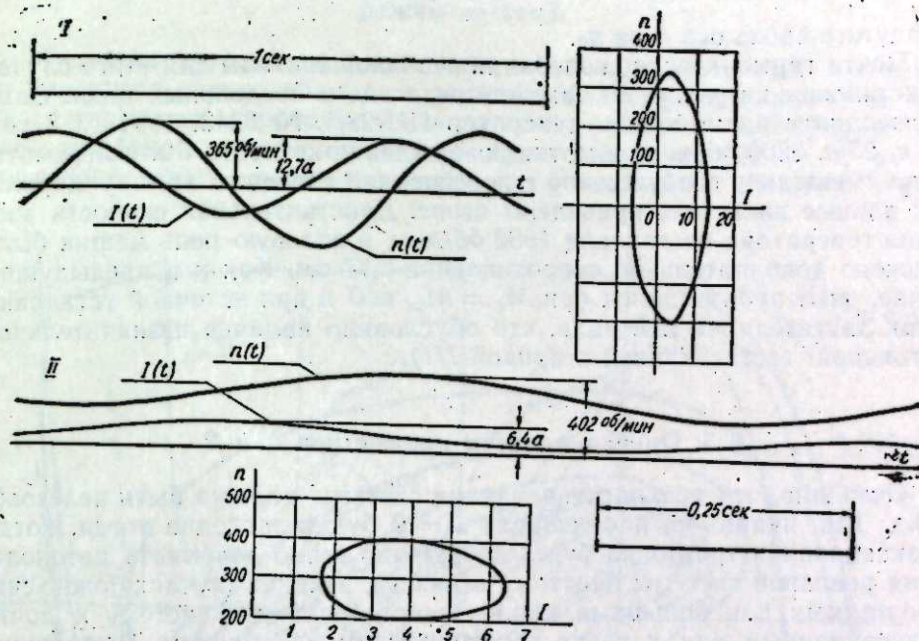


Рис. 5. Почти гармонические колебания в системе с генератором последовательного (I) и смешанного (II) возбуждения.

В силу этого поток Φ в соседних полупериодах не оставался постоянным, что при постоянстве момента нагрузки, равного моменту холостого хода, обусловило неравенство амплитудных значений I в соседних полупериодах. Поэтому предельный цикл оказался сдвинутым относительно начала координат вдоль оси I .

Полагая, далее, что генератор имеет смешанное возбуждение, и оставляя в силе прежние идеализации, представим $e_r(I)$ в виде

$$e_r(I) = \pm e_{r0} + e_r I, \quad (85)$$

где e_{r0} — э.д.с. генератора, обусловленная одной независимой обмоткой возбуждения при $I=0$. Ограничиваясь выбором только одного знака $+$ при e_{r0} и повторяя приведенные выше выкладки, получим уравнения (74) и

$$L \frac{d^2 n}{dt^2} + \frac{1}{C_3} n = n_0. \quad (86)$$

Решение уравнения (86) имеет вид:

$$n = A \sin(\omega_0 t + \alpha) + n_0, \quad (87)$$

а решение уравнения (74) остается прежним.

Уравнение (87) показывает, что колебания n остаются гармоническими, но накладываются на постоянную составляющую n_0 , обусловленную действием независимой обмотки возбуждения генератора. Ана-

а, решая последнее совместно с уравнением (9), интегрируя и учитывая выражения (57) и $e = c_e n$, получим окончательно

$$\frac{LI^2}{2} + \frac{C_e e^2}{2} = K, \quad (81)$$

где K — постоянная интегрирования.

Выражение (81) представляет баланс энергии, накопленной в магнитном поле линейной консервативной системы при протекании в ней тока I и в электродинамической емкости, находящейся под воздействием напряжения, численно равного противоэ. д. с. двигателя. Имея в виду выражения (35), $\omega = \frac{\pi n}{30}$, $GD^2 = 4gI$ и $375 = \frac{4 \cdot 30 \cdot g}{\pi}$ [2], приведем уравнение (81) к виду:

$$\frac{LI^2}{2} + 9,83 \frac{I \omega^2}{2} \cong \frac{LI^2}{2} + 10 \frac{I \omega^2}{2} = K. \quad (82)$$

Из сравнения выражений (81) и (82) следует, что энергия, накопленная в электродинамической емкости, численно равна десятикратному значению живой силы привода. Наконец, представляя выражение (82) в виде

$$\frac{I^2}{\left(\sqrt{\frac{2K}{L}}\right)^2} + \frac{n^2}{\left(\frac{1}{c_e} \sqrt{\frac{2K}{C_e}}\right)^2} = 1, \quad (83)$$

получим уравнение фазовой траектории линейной консервативной системы в виде эллипса (83).

В данном случае $R_s = 0$, следовательно, сумма энергии, накопленной L и C_e , остается постоянной; при этом энергия извне в систему не поступает и не рассеивается в ней на потери, а лишь перекачивается из одного накопителя в другой, что и обуславливает возникновение гармонических колебаний I и n . Таким образом, рассматриваемая идеализированная система аналогична обычному колебательному контуру без потерь.

На основании выражений (9), (57) и (80) получим дифференциальное уравнение фазовой траектории:

$$\frac{dn}{dI} = -\frac{364 L}{GD^2} \frac{I}{n}. \quad (84)$$

При $I=0, n=0$ $\frac{dn}{dI} = \frac{0}{0}$, и, таким образом, единственное состояние равновесия на основании уравнения (83) является особой точкой типа центра. В силу принятой идеализации $S(I) = 0$, на основании (55) $n_c(I) = 0$ и точка равновесия располагается в начале координат.

Так же как и при почти релаксационных колебаниях, в реальной системе не существует условий для возникновения гармонических колебаний, поскольку за счет гистерезиса генератора даже при $e_r(I) = u'(I)$ $e_r(I) \neq u(I)$ и $S(I) \neq 0$.

На рис. 5, (1) представлены осциллограммы и предельный цикл почти гармонических колебаний наблюдавшихся при $M_c = M_{xx} \cong 0$ в системе, составленной из машин: генератор ПН-28,5, № 4827, 1954 г., 3 квт, 120 в, 25 а, 2200 об/мин, обмотка независимого возбуждения которого была перемотана на последовательную; двигатель с независимым возбуждением, ПН-10, № 10220, 1955 г., 1,5 квт, 120 в, 12,5 а, 2200 об/мин.

В условиях опыта действительная скорость вращения генератора составляла 1800 об/мин и в силовую цепь было включено сопротивление 7,2 ом. Так как щетки двигателя не были точно установлены на нейтраль, то проявила себя реакция якоря, подмагничивавшая двигатель в один и размагничивавшая его в последующий полупериод.

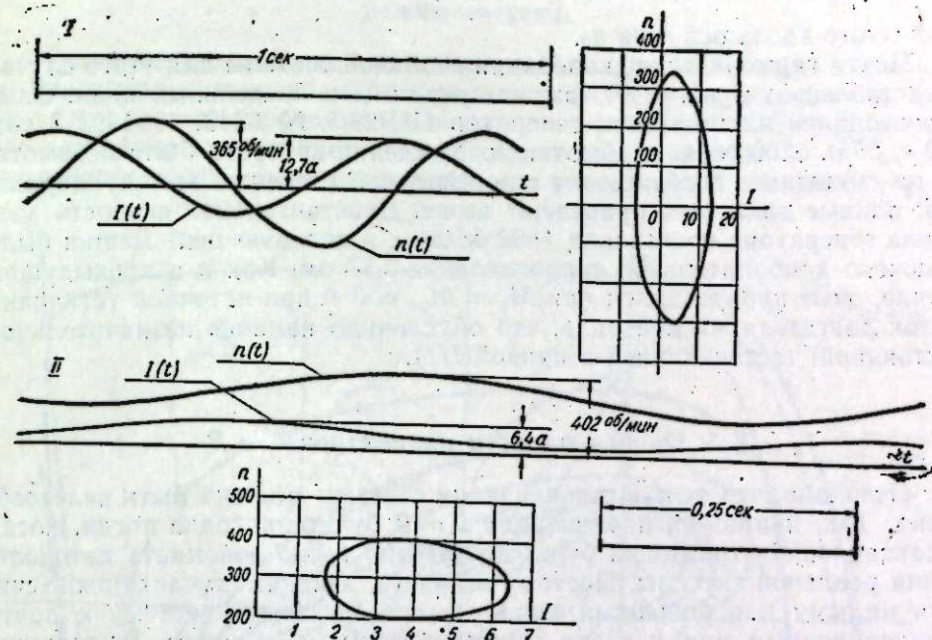


Рис. 5. Почти гармонические колебания в системе с генератором последовательного (I) и смешанного (II) возбуждения.

В силу этого поток Φ в соседних полупериодах не оставался постоянным, что при постоянстве момента нагрузки, равного моменту холостого хода, обусловило неравенство амплитудных значений I в соседних полупериодах. Поэтому предельный цикл оказался сдвинутым относительно начала координат вдоль оси I .

Полагая, далее, что генератор имеет смешанное возбуждение, и оставляя в силе прежние идеализации, представим $e_r(I)$ в виде

$$e_r(I) = \pm e_{r0} + e_r I, \quad (85)$$

где e_{r0} — э.д.с. генератора, обусловленная одной независимой обмоткой возбуждения при $I=0$. Ограничиваясь выбором только одного знака $+$ при e_{r0} и повторяя приведенные выше выкладки, получим уравнения (74) и

$$L \frac{d^2 n}{dt^2} + \frac{1}{C_e} n = n_0. \quad (86)$$

Решение уравнения (86) имеет вид:

$$n = A \sin(\omega_0 t + \alpha) + n_0, \quad (87)$$

а решение уравнения (74) остается прежним.

Уравнение (87) показывает, что колебания n остаются гармоническими, но накладываются на постоянную составляющую n_0 , обусловленную действием независимой обмотки возбуждения генератора. Ана-

логично может быть получено уравнение фазовой траектории в виде эллипса

$$\frac{I^2}{\left(\sqrt{\frac{2K}{L}}\right)^2} + \frac{(n-n_0)^2}{\left(\frac{1}{c_e} \sqrt{\frac{2K}{C_3}}\right)^2} = 1, \quad (88)$$

сдвинутого вдоль оси n на n_0 .

Почти гармонические колебания реальной системы для этого случая представлены на рис. 5, II; там же представлен предельный цикл. Опыт производился на машинах: генератор ПН-28,5, № 5343, 1954 г., 3 квт, 120 в, 25 а, 2200 об/мин, обмотки возбуждения которого были перемотаны на смешанное возбуждение с повышенной степенью компаундирования; данные двигателя приведены выше. Действительная скорость вращения генератора составляла 1800 об/мин, в силовую цепь машин было включено дополнительное сопротивление 5,77 ом. Как и в предыдущем случае, опыт производился при $M_c = M_{xx} \approx 0$ и при неточной установке щеток двигателя на нейтраль, что обусловило наличие незначительной постоянной, составляющей в кривой $I(I)$.

§ 5. Оценка малости параметров L и R

Очевидно, что всякая идеализация системы должна быть целесообразна. Так, например, идеализация $L=0$ будет пригодна тогда, когда релаксационная трактовка будет достаточно точно описывать автоколебания реальной системы. Поэтому выясним, в каких случаях можно считать малыми или большими параметры, приводящие систему к почти релаксационным или к почти гармоническим колебаниям. Выражения (1), (3), (9), (57) и (65) при $I_c = 0$ дают возможность получить уравнение

$$L|dI| + c_e^2 C_3 n dn = c_e C_3 S(I) dn, \quad (89)$$

из которого следует:

$$\frac{LI^2}{2} + \frac{C_3 e^2}{2} = c_e C_3 \int S(I) dn. \quad (90)$$

При $S(I) = 0$ из выражений (89) и (90) вытекает (81), характеризующее линейную консервативную систему. Таким образом, если $S(I) \gg 0$, что может быть при большой нелинейности $e_r(I)$, то система близка к релаксационной и параметром L можно пренебречь как достаточно малым. Если же $e_r(I)$ имеет очень слабую нелинейность и почти параллельна $u(I)$, то $S(I) \approx 0$, система близка к линейной консервативной и тогда то же значение параметра L должно считаться настолько большим, что им пренебречь уже нельзя.

Из уравнения (90) следует, что при $S(I) \neq 0$ фазовая траектория почти релаксационной системы тем сильнее отличается от эллипса (83), чем сильнее $S(I)$ отличается от нуля. Очевидно, что правая часть в уравнении (90) представляет собой дополнительную кинетическую энергию, запаасаемую системой при $S(I) \neq 0$ и связанную с дополнительным изменением скорости. Поэтому малость параметра L определяется малостью энергии магнитного поля по сравнению с кинетической энергией, запаасаемой системой при почти релаксационных колебаниях.

Не трудно заметить, что $S(I)$ тем сильнее отличается от нуля, чем больше скорость n_r вращения генератора при заданном R или чем меньше R при заданной скорости вращения генератора. Кроме того, на

основе сказанного выше можно заключить, что при заданных R , n_r и при наличии обмотки независимого возбуждения у генератора нелинейные свойства характеристики $e_r(I)$ выражены слабее, а ее крутизна приближается к крутизне характеристики $u(I)$, что приближает систему к линейной консервативной.

§ 6. Несимметричный (толчковый) автоколебательный режим системы

Применим результаты, полученные в § 2, к рассмотрению зависимости характера автоколебаний от реактивной нагрузки, параметров R и L и гистерезиса генератора. На основании уравнения (53), справедливого для данной нелинейной системы при условии замены $\pm I_c$ на I_{cp} и уравнения (55), можно заключить, что увеличение R и L способствует

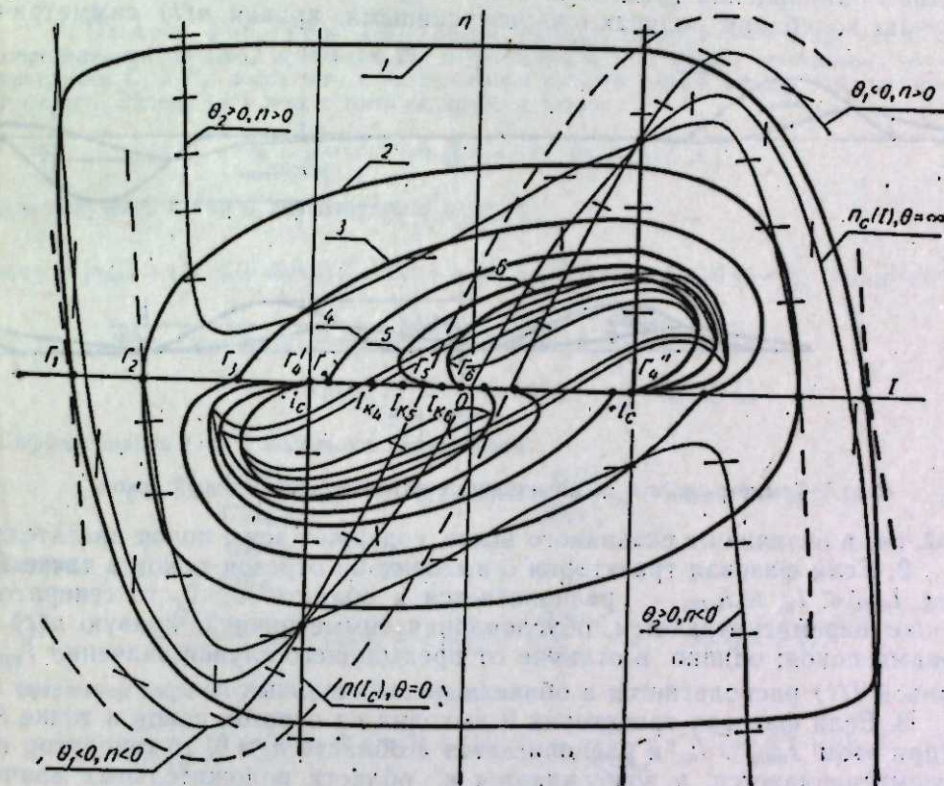


Рис. 6. Влияние нагрузки, параметров и гистерезиса генератора на фазовый портрет системы.

уменьшению экстремальных значений I . Поэтому при увеличении R и L при заданной реактивной нагрузке могут быть получены фазовые траектории 1, 2 и 3 (рис. 6), пересекающие изоклины вертикальных касательных I соответственно при $n > 0$, $n = 0$ и $n < 0$, а ось I соответственно в точках Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 , характер которых был описан выше. Следует отметить, что изоклины, показанные на рис. 6 для фазовой траектории 1, строятся на основании выражений (5) и (53). При последующем увеличении R и L экстремальные значения I становятся настолько малыми по абсолютной величине, что сильно сказывается влияние гистерезиса генератора, перемагничивающегося по частичным гистерезисным

петлям. Обозначим через I_k ток, соответствующий коэрцитивной силе, тогда на основании уравнения (55) можно заключить, что при $I = I_k$ $e_r(I_k) = 0$, но $n(I_k) \neq 0$, и, следовательно, частичная гистерезисная петля для $n(I)$ оказывается более широкой, чем соответствующая ей петля для $e_c(I)$. На рис. 6 показаны соответствующие петли характеристики $n_c(I)_r$ или изолинии вертикальных касательных. В соответствии со сказанным возможны следующие дополнительные автоколебательные режимы.

1. Если фазовая траектория 4 выходит в точке Γ_4 на отрезок покоя при $-I_c < I_r < I_k$, не пересекая соответствующую ветвь гистерезисной петли $n_c(I)$ в области $n > 0$, то генератор перемагничивается, а так как в точке Γ_4 двигатель останавливается, то в последующем имеет место электромагнитный переходный процесс, заканчивающийся в точке Γ'_4 при $I = -I_c$; далее в точке Γ'_4 начинается пуск двигателя при обратном направлении вращения. Таким образом, соответствующие этому случаю колебания получаются реверсивными, кривая $n(t)$ симметрична

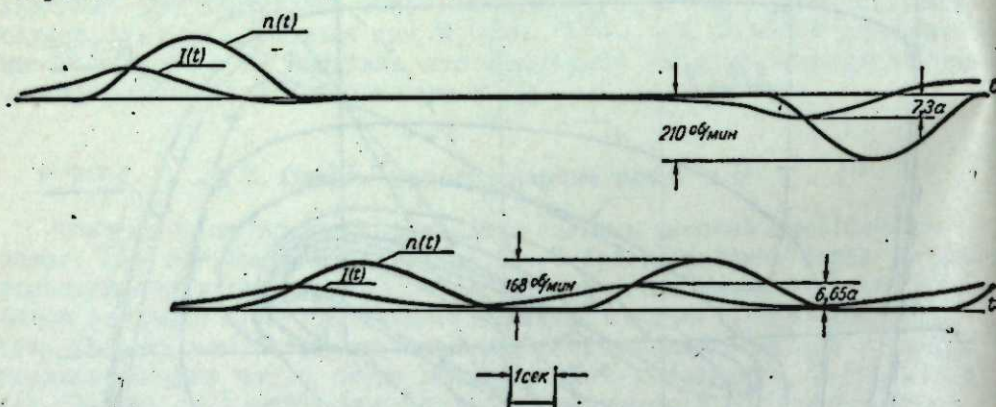


Рис. 7. Симметричные и несимметричные автоколебания с зоной покоя.

ной, но, в отличие от сказанного выше, содержит зоны покоя двигателя.

2. Если фазовая траектория 5 выходит на отрезок покоя в точке Γ_5 при $I_{мин_2} < I_k$ и $I_{мин_2}$ располагается в области $n > 0$, то генератор также перемагничивается, обуславливая симметричную кривую $n(t)$ с зонами покоя; однако в отличие от предыдущего случая значение $I_{мин_2}$ кривой $I(t)$ располагается в области положительных n .

3. Если фазовая траектория 6 выходит на отрезок покоя в точке Γ_6 и при этом $I_{мин_2} > I_k$ и располагается в области $n > 0$, то генератор не перемагничивается, а возбуждается в области положительных значений e_r . При этом, начиная с точки Γ_6 , ток I возрастает до значения $+I_c$ при котором начинается пуск двигателя в прежнем направлении. Соответствующая этому кривая $n(t)$ характеризует несимметричные односторонние (нереверсивные) колебания скорости с зонами покоя или толчковый режим системы.

Осциллограммы, иллюстрирующие описанные режимы, приведены на рис. 7.

Выводы

1. Элементы теории фазовой плоскости линейной системы с двигателем независимого возбуждения позволяют применить аналитические методы при исследовании нелинейных систем электропривода [9], выявить режим реверса с зоной покоя, имеющий важное значение с точки

зрения нормальной работы сервоэлектропривода, и дают ясное толкование природы несимметричных автоколебаний, возможных в рассмотренной нелинейной системе.

2. При малых значениях R и больших значениях n_r в нелинейной системе Γ — D возникают почти релаксационные колебания, позволяющие пренебречь параметром L .

3. При малых значениях n_r , $I_c \cong 0$ и больших значениях R в описанной системе возникают почти гармонические колебания, при математическом описании которых параметром L пренебречь уже нельзя.

4. При больших значениях реактивной нагрузки и при увеличении R и L возможны симметричные и несимметричные автоколебания скорости двигателя, сопровождающиеся состояниями покоя последнего.

Приложения

I. Вывод формулы (37). Вводя обозначение $p_{1,2} = -\alpha \pm j\beta$, где α и β определяются по (39), используя (9) и применяя к (31) и (32) начальные условия, определим C_1 и C_2 , после чего и на основании свойств корней квадратного уравнения и формул Эйлера (31) может быть записано в форме:

$$n = \frac{1}{\beta} e^{-\alpha t} \sin(\beta t + \varphi) + (\pm n_0 \pm \Delta n_y), \quad (1n)$$

для получения которой дополнительно полагаем:

$$\sin \varphi = [n_{нач} + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] \beta, \quad \cos \varphi = [n_{нач} + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] \alpha - \frac{n'_c}{B} (I_{нач} \pm I_c), \quad (2n)$$

$$\varphi = \arctg \frac{\beta [n_{нач} + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)]}{\alpha [n_{нач} + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] - \frac{n'_c}{B} (I_{нач} \pm I_c)} \quad (3n)$$

Дифференцируя (1n) и используя (9), получим:

$$I = -\frac{GD^2 \alpha}{375 c_M \beta} e^{-\alpha t} \sin(\beta t + \varphi) + \frac{GD^2}{375 c_M} e^{-\alpha t} \cos(\beta t + \varphi) \mp I_c. \quad (4n)$$

Умножая (1n) на $\frac{GD^2 \alpha}{375 c_M}$, получим

$$\frac{GD^2 \alpha}{375 c_M} [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] = \frac{GD^2 \alpha}{375 c_M \beta} e^{-\alpha t} \sin(\beta t + \varphi), \quad (5n)$$

а складывая выражения (4n) и (5n), будем иметь:

$$\frac{GD^2 \alpha}{375 c_M} [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] + (I \pm I_c) = \frac{GD^2}{375 c_M} e^{-\alpha t} \cos(\beta t + \varphi). \quad (6n)$$

Умножая, далее, выражение (1n) на $\frac{GD^2 \beta}{375 c_M}$, получим

$$\frac{GD^2 \beta}{375 c_M} [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] = \frac{GD^2}{375 c_M} e^{-\alpha t} \sin(\beta t + \varphi). \quad (7n)$$

а деля (7n) на (6n), получим

$$\operatorname{tg}(\beta t + \varphi) = \frac{\frac{GD^2 \beta}{375 c_M} [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)]}{\frac{GD^2 \alpha}{375 c_M} [n + (\mp n_0 \mp \Delta n_y)] + (I \pm I_c)}, \quad (8n)$$

откуда, определяя t , подставляя φ из (3n) и преобразуя разность арктангенсов, получим выражение (38). Наконец, возводя (6n) и (7n) в квадрат и складывая с учетом (12), (20) и (27), получим уравнение (37).

2. Вывод формулы (41). Введем новые переменные

$$x = I - \alpha, \quad y = n - \beta, \quad (9n)$$

в которых α и β определяются из выражений [13]:

$$\alpha \pm I_c = 0, \quad \beta \mp n_0 + \frac{R}{c_e} \alpha = 0. \quad (10n)$$

Тогда уравнение (36) приводится к виду:

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{364L}{GD^2} \frac{1}{\frac{y}{x} + \frac{R}{c_e}} \quad (11n)$$

Осуществляя подстановку

$$\frac{y}{x} = \frac{L}{c_e} p, \quad (12n)$$

учитывая (12), (27) и (35), преобразуем уравнение (11n) к виду

$$\frac{dx}{x} = \frac{\left(p + \frac{1}{T}\right) dp}{\left(p + \frac{1}{2T}\right)^2 - \frac{1}{TB} - \frac{1}{4T^2}} \quad (13n)$$

Приравняв в последнем знаменателе нулю, получим характеристическое уравнение (28); таким образом, двучлен $\frac{1}{TB} - \frac{1}{4T^2}$ в (13n) представляет подкоренную величину в (29), взятую с обратным знаком. Так как при вещественных корнях $\frac{1}{4T^2} > \frac{1}{TB}$, то, полагая [12]

$$-a^2 = \sqrt{\frac{1}{TB} - \frac{1}{4T^2}}, \quad z = p + \frac{1}{2T}, \quad (14n)$$

приведем уравнение (13n) к виду:

$$\frac{dx}{x} = -\frac{z dz}{z^2 - a^2} - \frac{1}{2T} \frac{dz'}{z^2 - a^2} = -\frac{1}{2T} D_1 - D_2. \quad (15n)$$

С помощью подстановки

$$v = z^2 - a^2 \quad (16n)$$

выражение для D_2 может быть преобразовано к форме

$$D_2 = \frac{1}{2} \frac{dv}{v}, \quad (17n)$$

интегрируемой непосредственно. Выражение же для D_1 может быть представлено в виде

$$D_1 = \frac{A(z+a) + B(z-a)}{z^2 - a^2} dz. \quad (18n)$$

Определяя в последнем неопределенные коэффициенты A и B из равенства $A + B = 0$, $(A - B)a = 1$, подставляя их значения в (18n), а (18n) и (17n) в (15n), приведем последнее к форме

$$\frac{dx}{x} = -\frac{1}{4Ta} \left(\frac{dz}{z-a} - \frac{dz}{z+a} \right) - \frac{1}{2} \frac{dv}{v}, \quad (19n)$$

интегрируемой непосредственно после подстановок $u = z - a$ и $w = z + a$. Наконец, выполняя интегрирование, определяя постоянную интегрирования из начальных условий ($I = I_{нач}$, $n = n_{нач}$), осуществляя обратный переход к исходным переменным, учитывая (29) и свойства корней квадратного уравнения, получим приведенное выше уравнение (41).

Новосибирский
электротехнический институт

Поступила в редакцию
14/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Трапезников, Задачи технических наук в развитии автоматического управления и технических средств автоматизации. Изд-во АН СССР, 1956.
2. В. П. Андреев, Ю. А. Сабинин, Основы электропривода. Госэнергоиздат, 1956.
3. Л. И. Ганджа, Автоколебания в системе генератор—двигатель с машинами последовательного возбуждения. Изв. вузов, Электромеханика, № 3, 1960.
4. Я. Э. Цыпкин, Теория релейных систем автоматического регулирования. Гостехтеорлитиздат, 1955.
5. С. Л. Попков, Основы следящего электропривода. Оборонгиз, 1958.
6. М. Г. Чиликин, И. И. Петров, Нучно-технические проблемы автоматизированного электропривода в текущем семилетии. Автоматика и телемеханика, т. XXI, № 2, 1960.
7. Л. И. Ганджа, Физика колебаний в системе «генератор с последовательным—двигатель с независимым возбуждением». Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 76, 1954.
8. М. И. Кутарев, О периодических режимах системы генератор—двигатель с электромашинным усилителем. Изв. Томск. политехн. ин-та, т. 94. Госэнергоиздат, 1958.
9. Л. И. Ганджа, Применение метода фазовой плоскости к исследованию нелинейных систем электрического привода. Изв. вузов, Электромеханика, № 10, 1959.
10. Р. Рюденберг, Переходные процессы в электроэнергетических установках. ИЛ, 1955.
11. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, Теория колебаний. Физматгиз, 1959.
12. В. И. Смирнов, Курс высшей математики. Т. 1. Гостехтеорлитиздат, 1958.
13. В. И. Смирнов, Курс высшей математики. Т. 2. Гостехтеорлитиздат, 1958.
14. К. Ф. Теодорчик, Автоколебательные системы. Гостехтеорлитиздат, 1952.
15. Л. Э. Эльсгольц, Качественные методы в математическом анализе. Гостехтеорлитиздат, 1955.

С. Е. ГРЕЧИЩЕВ

О СКОРОСТИ ПОЛЗУЧЕСТИ МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ ПРИ СЛОЖНОМ НАПРЯЖЕННОМ СОСТОЯНИИ

Исследования деформаций в мерзлых грунтах показывают, что в определенных пределах нагрузок мерзлый грунт деформируется как упруго-эластичное тело, деформации которого носят затухающий во времени характер. После того, как напряжение достигнет некоторой величины, мерзлый грунт проявляет способность к равномерному течению с постоянной скоростью. Эта стадия течения названа стадией установившейся ползучести [1]. Такое равномерное течение в зависимости от величины нагрузки, температуры и влажности (льдиности) мерзлого грунта может продолжаться достаточно длительное время и по характеру в известной степени аналогично течению вязкой жидкости. В настоящей статье автором рассмотрена стадия установившейся равномерной ползучести с постоянной скоростью, или, как она еще называется, стадия пластично-вязкого течения.

Объединяя свойство грунта быть упруго-эластичным до достижения нагрузкой некоторого предела и вязким после превышения его, приходим к известному уравнению для простого напряженного состояния упруго-пластично-вязкой среды Бингама — Шведова:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} (\tau - \tau_{дл}), \quad (1)$$

где τ — напряжение сдвига,

$\tau_{дл}$ — предел длительного сопротивления сдвигу,

η — коэффициент вязкости,

$\dot{\gamma}$ — скорость относительной деформации сдвига.

Это уравнение было предложено для описания процесса вязкой ползучести мерзлых грунтов С. С. Вяловым [2] в несколько более общей форме:

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta'} (\tau - \tau_{дл})^m, \quad (2)$$

где m — показатель степени, зависящий от свойств грунта.

При $m = 1$ формула (2), очевидно, переходит в уравнение Бингама — Шведова.

Исследователи, занимавшиеся вопросами деформирования мерзлых грунтов [2—4], установили, что наличие нормальных напряжений весьма существенно сказывается на сопротивлении мерзлых грунтов сдвигу. Условие предельного равновесия в системе координат $\tau - \sigma$ для мерзлых грунтов может быть выражено прямой линией, составляющей с осью абсцисс угол φ — угол внутреннего трения, т. е. грунт не является телом, подчиняющимся условию пластичности Сен-Венана, и сдвигающие напряжения на кривой предельного равновесия зависят от нор-

мальных усилий. В связи с этим в схеме упруго-пластично-вязкой среды Бингама — Шведова (уравнения (1), (2)) параметр $\tau_{дл}$ следует считать функцией нормальных напряжений [2].

Поэтому мерзлый грунт правильнее рассматривать с механической точки зрения как упруго-вязкую среду с трением и сцеплением, принимая при этом под «вязкостью» внутреннее трение, не зависящее от нормального давления, или «вязкое трение», а под «трением» — внутреннее трение, зависящее от нормального давления, или «сухое трение».

Выделим внутри такой среды элементарный слой толщиной Δz (рис. 1). Пусть точки, лежащие на верхней границе слоя, движутся со скоростью v_2 , а точки на нижней границе — со скоростью v_1 , так что градиент скоростей внутри слоя равен $\frac{\partial v}{\partial z}$. Рассмотрим площадку

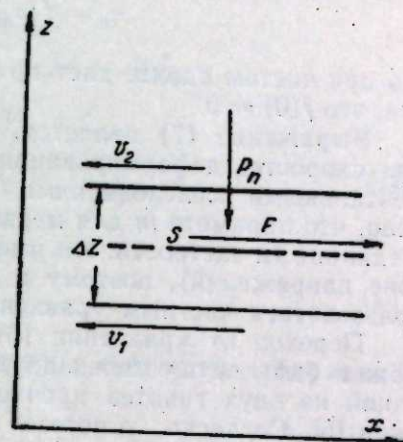


Рис. 1. Схема действия сил и скоростей элементарного слоя.

скольжения S внутри выделенного слоя. На ней, очевидно, будут развиваться силы сопротивления движению — $F_{сопр}$. Согласно нашей гипотезе упруго-вязкого тела с трением эта сила сопротивления будет складываться из трех сил: силы «вязкого трения» (F_v), силы «сухого трения» ($F_{тр}$) и предельно длительной силы сцепления ($F_{дл}$), т. е.

$$F_{сопр} = F_v + F_{тр} + F_{дл}. \quad (3)$$

Известно, что силы вязкого сопротивления пропорциональны градиенту скоростей в данной точке $\left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)$ и площади соприкосновения слоев (S), т. е.

$$F_v = \eta \frac{\partial v}{\partial z} S, \quad (4)$$

где η — коэффициент вязкости.

Сила «сухого трения» должна быть функцией силы нормального давления $F_{тр} = F_{тр}(P_n)$. В простейшем случае кулоновского трения

$$F_{тр} = f \cdot P_n, \quad (5)$$

где f — коэффициент внутреннего трения. Подставив (4) и (5) в (3) и учтя, что

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \dot{\gamma}_n; \quad \frac{F_{дл}}{S} = \tau_{дл}; \quad \frac{F_{сопр}}{S} = \tau_n; \quad \frac{P_n}{S} = \sigma_n;$$

где $\dot{\gamma}_n$ — скорость относительной деформации сдвига на площадке скольжения с нормалью n ,

τ_n — сдвигающее напряжение на площадке скольжения,

σ_n — нормальное напряжение на той же площадке,

$\tau_{дл}$ — предел длительного сопротивления сдвигу,

получим следующее выражение:

$$\tau_n - \sigma_n \cdot f - \tau_{дл} = \eta \cdot \dot{\gamma}_n. \quad (6)$$

Это уравнение должно быть общим по отношению к приведенным выше формулам (1) и (2). В самом деле, в случае чистого сдвига ($\sigma_n = 0$) выражение (6) переходит в уравнение (1). В более общем виде выражение (6) будет выглядеть так:

$$\tau_n - f(\sigma_n) - \tau_{дл} = \eta' \cdot \dot{\gamma}_n^m, \quad (7)$$

что при чистом сдвиге дает приведенную выше формулу (2) при условии, что $f(0) = 0$.

Выражение (7) является, по-видимому, наиболее общим законом для скоростей деформирования мерзлых грунтов. Однако как экспериментальными исследованиями С. С. Вялова [2], так и нашими установлено, что параметр m для мерзлых грунтов в некоторых случаях близок к единице (в частности, это имеет место для песков в небольшом диапазоне напряжений), поэтому в дальнейших преобразованиях мы будем пользоваться частным уравнением (6) как более простым.

Переход от уравнения (6) к сложному напряженному состоянию может быть осуществлен двумя путями с соответственным введением одной из двух гипотез прочности: гипотезы Мора или гипотезы Боткина [5]. Согласно гипотезе Мора, в объеме сыпуче-связной среды имеется система площадок скольжения, положение которых определено известными значениями направляющих косинусов [6]. Поскольку выражение (6) получено нами как условие вязкого течения на площадках скольжения, то, следовательно, компоненты напряжений и скоростей деформаций, содержащиеся в этом выражении (τ_n , σ_n и $\dot{\gamma}_n$) должны быть отнесены при применении гипотезы Мора к указанным плоскостям скольжения. В соответствии с этим для сложного напряженного состояния получим следующую систему уравнений, положив предварительно в уравнении (6) $f = \operatorname{tg} \rho$, где ρ — угол внутреннего трения.

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\cos \rho} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} - \operatorname{tg} \rho \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} - \tau_{дл} &= \eta \frac{\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_2}{2} \cos \rho \\ \frac{1}{\cos \rho} \cdot \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} - \operatorname{tg} \rho \frac{\sigma_1 + \sigma_3}{2} - \tau_{дл} &= \eta \frac{\dot{\epsilon}_1 - \dot{\epsilon}_3}{2} \cos \rho \\ \frac{1}{\cos \rho} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_3}{2} - \operatorname{tg} \rho \frac{\sigma_2 + \sigma_3}{2} - \tau_{дл} &= \eta \frac{\dot{\epsilon}_2 - \dot{\epsilon}_3}{2} \cos \rho \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Однако использование этой системы уравнений при решении задач затруднено ее громоздкостью. Более просто и удобно переход к сложному напряженному состоянию осуществляется путем применения гипотезы Боткина. В соответствии с этой гипотезой считается, что предельное равновесное состояние в сыпуче-связной среде достигается на площадках, равно наклоненных к направлению действия главных напряжений. По своему смыслу она близка к энергетическим теориям прочности, которые хорошо согласуются с опытными данными. Положив в основу эту гипотезу, будем считать, что уравнение (6) является выражением, связывающим между собой компоненты напряжений и скоростей деформаций, имеющих место на октаэдрических плоскостях. Тогда вместо касательного напряжения, скорости сдвига и нормального напряжения в уравнение (6) подставляются соответственно интенсивности напряжений, скоростей деформаций и среднее нормальное напряжение, имеющие следующие значения:

S — интенсивность сдвигающих напряжений,

$$S = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3\Pi_2 - \Pi_1^2}, \quad (9)$$

Π_1 и Π_2 — первый и второй инварианты тензора напряжений,

$$\Pi_1 = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z,$$

$$\Pi_2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2 + 2\tau_{xy}^2 + 2\tau_{xz}^2 + 2\tau_{yz}^2,$$

σ_n — среднее гидростатическое напряжение,

$$\sigma_n = \frac{1}{3} \Pi_1, \quad (10)$$

L — интенсивность скоростей сдвига,

$$L = \frac{1}{\sqrt{6}} \sqrt{3\dot{I}_2 - \dot{I}_1^2}. \quad (11)$$

\dot{I}_1 и \dot{I}_2 — первый и второй инварианты тензора скоростей деформаций,

$$\dot{I}_1 = \dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y + \dot{\epsilon}_z,$$

$$\dot{I}_2 = \dot{\epsilon}_x^2 + \dot{\epsilon}_y^2 + \dot{\epsilon}_z^2 + 2\dot{\gamma}_{xy}^2 + 2\dot{\gamma}_{xz}^2 + 2\dot{\gamma}_{yz}^2.$$

Таким образом, уравнение (6) получает следующий вид:

$$L - k_1(S - S_{дл}) - k_2\sigma_n \quad (12)$$

где $k_1 = \frac{1}{\eta}$ и $k_2 = \frac{f}{\eta}$,

k_1 и k_2 — параметры, характеризующие свойства грунта.

В уравнении (12) вместо величины $\tau_{дл}$ нами поставлена величина $S_{дл}$ — предельное значение интенсивности сдвигающих напряжений при $\sigma_n = 0$. Эта величина правильнее отражает механический смысл уравнения (12).

Воспользовавшись теперь известным тензорным соотношением [6]

$$\dot{\epsilon}_{ik} - \frac{\dot{I}_1}{3} \delta_{ik} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{3\dot{I}_2 - \dot{I}_1^2}{3\Pi_2 - \Pi_1^2}} (3\sigma_{ik} - \Pi_1 \delta_{ik}),$$

где $\dot{\epsilon}_{ik}$ — компоненты тензора скоростей деформаций,

σ_{ik} — компоненты тензора напряжений,

δ_{ik} — единичная матрица, $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$ и $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$, и выражениями (9), (10), (11) и (12), после простых преобразований получим следующее уравнение, связывающее компоненты тензора скоростей деформаций с компонентами тензора напряжений для принятой нами механической модели грунта:

$$\dot{\epsilon}_{ik} - \frac{\dot{I}_1}{3} \delta_{ik} = \frac{1}{3} \frac{k_1(S - S_{дл}) - k_2\sigma_n}{S} (3\sigma_{ik} - \Pi_1 \delta_{ik}). \quad (13)$$

Для опытной проверки полученного уравнения (13) в течение 1958 г. в подземной лаборатории Института мерзлотоведения СО АН СССР проводились длительные опыты по сложному деформированию образцов мерзлого песка, подвергавшихся действию одновременного кручения и осевого сжатия. Образцы изготавливались в форме полых труб длиной 80 см и диаметром 13 см и испытывались при температуре $-3,5^\circ$. Опыты проводились в ограниченном интервале нагрузок. Нормальные напряжения сжатия (σ), прилагавшиеся к торцам труб, варьи-

ровались от 0 до 4 кг/см², а сдвигающие напряжения (τ) менялись от 1,1 кг/см² до 5,2 кг/см². Результаты проделанных нами опытов сведены в таблице.

Результаты опытов по испытаниям труб из мерзлого песка на кручение (τ) с продольным сжатием (σ). Влажность песка 22,5%, температура опытов $-3,5^\circ$.

Напряжение сдвига τ , кг/см ²	1,1	1,6	2,2	3,0	3,2	3,8	4,3	5,2					
Нормальное напряжение σ , кг/см ²	0,0	0,0	1,0	0,0	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,0	2,0	0,0	4,0
Скорости относительного сдвига $\dot{\gamma}$ в $10^{-3} \frac{1}{\text{сут}}$ полученные в опытах	0,000	0,020	0,007	0,051	0,001	0,000	2,500	2,200	0,520	5,020	3,800	8,500	4,200
Скорости относительного сдвига, вычисленные по формуле (14) $\dot{\gamma}$ в $10^{-3} \frac{1}{\text{сут}}$	0,000	0,100	0,000	0,620	0,100	0,000	2,860	2,400	1,500	4,950	4,300	3,600	5,000

Если по данным таблицы построить зависимость между τ и $\dot{\gamma}$ при чистом сдвиге ($\sigma = 0$), то получим примерно прямую линию (рис. 2), уравнение которой в соответствии с формулой (13) будет:

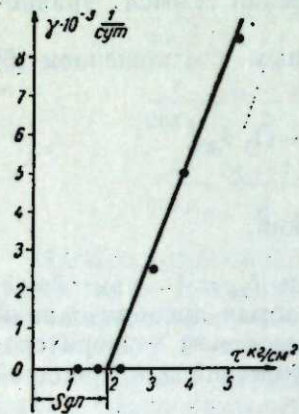


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига от напряжения при чистом сдвиге для мерзлого песка.

$\dot{\gamma} = k_1 (\tau - S_{дл})$,
т. е. совпадает с формулой (1). Значения k_1 и $S_{дл}$, как это видно из графика, имеют следующую величину

$$k_1 \approx 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{кг} \cdot \text{сут. и} \\ S_{дл} \approx 1,9 \text{ кг/см}^2.$$

В случае, когда $\sigma \neq 0$, для напряженного состояния, осуществленного в наших опытах, на основании формулы (13) для скорости сдвига должно иметь место следующее выражение:

$$\dot{\gamma} = k_1 \left[1 - \frac{S_{дл} + \frac{k_2}{3k_1} \sigma}{\sqrt{\frac{\sigma^2}{3} + \tau^2}} \right] \cdot \tau, \quad (14)$$

где $\dot{\gamma}$, σ и τ — величины, указанные в таблице. Поставив в это уравнение данные опытов из

таблицы, получим коэффициент k_2 равным $3,28 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{кг} \cdot \text{сут}$. Если теперь воспользоваться найденными коэффициентами и для широкого интервала напряжений построить на основании формулы (14) в системе координат $\tau - \sigma$ изолинии равных скоростей сдвига, то мы получим семейство кривых, параметром которых является $\dot{\gamma} = \text{const}$ (рис. 3).

В небольшом же интервале нагрузок, имевших место в наших опытах, эти изолинии почти параллельны друг другу (рис. 4). При нанесении на график значений τ и σ , экспериментальные точки достаточно хорошо соответствуют теоретическим изолиниям равных скоростей сдвига. То же самое видно при сравнении опытных значений $\dot{\gamma}$ с $\dot{\gamma}$, вычисленными по формуле (14) (табл.). Очевидно, что линия $\dot{\gamma} = 0$ является кривой предельно длительного равновесия, и все точки, расположенные ниже этой кривой, должны иметь скорость сдвига, равную нулю, что также соответствует нашим опытным данным. Таким образом, принятая нами механическая модель грунта как упруговязкого тела с трением, по-видимому, достаточно правильно отражает картину ползу-

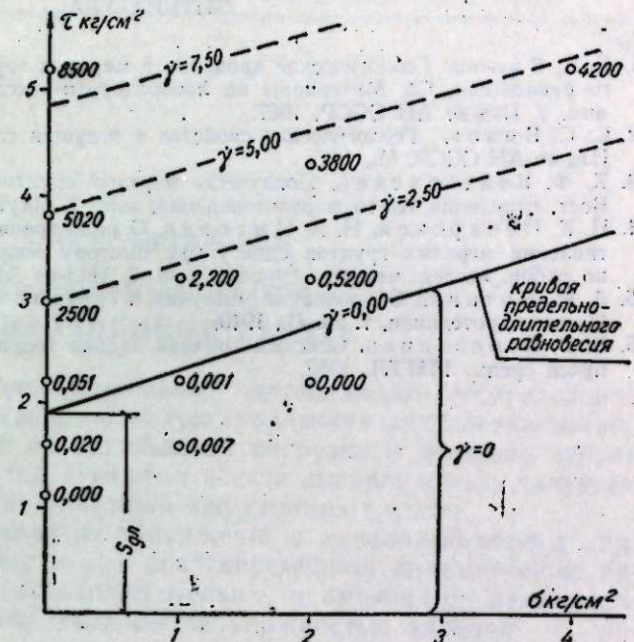


Рис. 3. Изолинии равных скоростей сдвига к формуле (14).

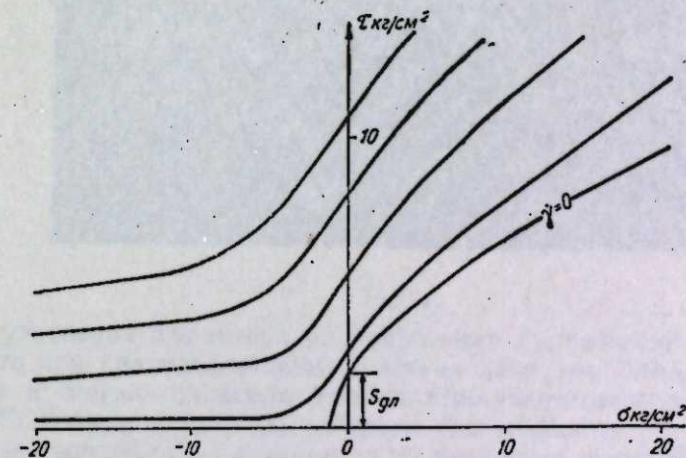


Рис. 4. Зависимость скорости сдвига при кручении с одновременным сжатием труб из мерзлого песка.

чести мерзлого грунта (песка) при сложном напряженном состоянии и может быть предложена как гипотеза для дальнейшей опытной проверки и уточнения.

Институт мерзлотоведения
Сибирского отделения АН СССР,
Якутск

Поступила в редакцию
22/III 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Вайлов, Геологические процессы в мерзлых грунтах и условия их предельного равновесия. Сб. Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов, вып. 3, Изд-во АН СССР, 1957.
2. С. С. Вайлов, Геологические свойства и условия существования мерзлых грунтов. Изд-во МГУ, М., 1957.
3. К. Ф. Вайлов, Деформация мерзлых грунтов при изотерм сдвиге. Тр. Сиб. Ун-та, 1958.
4. Вост. отделение Урала, Институт горного дела, Союз треста и объединения в общем сопоставлении мерзлых грунтов, вып. 3, Изд-во АН СССР, 1957.
5. Н. К. Исаченко, Влияние скорости сдвига при быстром возрастании нагрузки. Сб. Материалы по лабораторным исследованиям мерзлых грунтов, вып. 3, Изд-во АН СССР, 1957.
6. Е. П. Сорокин, О прочности сыпучих и вязких материалов. Изв. науч.-иссл. Ин-та горного дела, 26, 1, 1949.
7. Е. П. Сорокин, Исчислительная задача теории предельного равновесия сыпучих сред. Труды ИГиЛ, 1952.

М. П. БОЛШТЯНСКИЙ

КРАТКОВРЕМЕННЫЕ НАПРЯЖЕНИЯ
В УПРОЧНЕННОМ ГРУНТЕ

Многочисленные экспериментальные исследования распределения напряжений в грунтах показали близкую сходимость фактически наблюдавшегося распределения от статической нагрузки с данными теории линейно-деформируемых тел. При этом всегда имелись в виду напряжения, наблюдавшиеся после окончания деформации грунта.

Что касается распределения напряжений в начальный период приложения нагрузки к грунту и при кратковременном динамическом нагружении — этот вопрос исследован меньше, и имеющиеся данные зачастую противоречивы, что объясняется сложностью явления.



Рис. 1.

Для уточнения характера распределения напряжений в упрочненном грунте при кратковременном действии нагрузки Лабораторией ледотехники и мерзлотоведения Транспортно-энергетического института СО АН СССР были проведены натурные эксперименты.

Опыты проводились на одном из пригородных шоссе Новосибирска в конце мая, т. е. вскоре после оттаивания грунта (рис. 1).

Участок имеет нулевой профиль с хорошо обеспеченным за счет продольного уклона водоотводом. Покрытие дороги — щебеночная кора толщиной 8 см с поверхностной обработкой.

Наблюдения за водно-тепловым режимом участка были начаты весной 1958 г. и непрерывно велись до весны 1959 г. Для получения данных водно-теплового режима на участке был установлен один пушино-мерзлотомер системы Г. П. Бредюка [1], кроме того, периодически проводилось бурение и шурфование для отбора проб на влажность и

объемный вес. Систематические наблюдения в течение года показали, что грунтовое основание шоссе не подтверждено пучению зимой и не переувлажняется в весенний период.

Грунт опытного участка — лессовидный суглинок, типичный для южной части Западной Сибири.

Характеристика грунта:

предел текучести	29%.
предел раскатывания в шнур	17,2%.
число пластичности	11,8.
оптимальная влажность	22%.
оптимальная плотность	1,62 г/см ³ .

Для изучения распределения напряжений в грунт закладывались динамометры системы ЦНИИ МПС с модулем упругости 440 кг/см². Проведенное ранее исследование [2] показало, что характеристика динамометров линейно связана с напряжениями в грунте в зоне их закладки.

В качестве регистрирующей аппаратуры применялись электронный мост УИД-II и работающий в комплексе с ним осциллограф МПО-2 с приставкой Р-1 для изменения масштаба записи. Статическое давление на динамометр определялось по разности показаний реохорда электронного моста при нулевом положении нуля — гальванометра. Давление 1 кг/см² соответствовало сотне делений реохорда, что обеспечивало регистрацию давления 0,01 кг/см². При регистрации динамических процессов электронный мост подключался к осциллографу МПО-2, при этом масштаб выбирался так, что ордината 15 мм на пленке соответствовала сотне делений реохорда. Таким образом, при расшифровке пленки с погрешностью 0,5 мм погрешность в определении давления составляла 0,03 кг/см².

Модуль деформации грунта во время полевых опытов определялся с помощью полевого пресса ХАДИ, штампом диаметром 25 см.

Для создания кратковременных напряжений в массиве грунта над опытными площадками производились пробеги автомобиля (самосвала ЗИЛ-585). Давление воздуха в шинах составляло 3,8 ат, что с учетом влияния жесткости шин [3] соответствует давлению колеса на дорогу 4,2 кг/см². Нагрузка на колесо давалась 2050 кг путем загрузки автомобиля, таким образом, площадь контакта колеса и дороги была равна площади штампа диаметром 25 см. Определение нагрузки на колесо производилось с помощью мессдозы и домкрата от полевого пресса ХАДИ, давление воздуха в шинах регулировалось по манометру.

Испытания проводились при отсутствии покрытия над местом закладки динамометров. Для закладки динамометров снималась щебеночная кора, выкапывался шурф размером в плане 0,9 × 0,9 м по верху и 0,7 × 0,7 м по низу, глубиной 90 см. Размер шурфа предусматривал, чтобы контуры «луковицы напряжений» не выходили за его пределы при положении колеса автомобиля или штампа над серединой опытной площадки. Это обеспечивало нахождение динамометров и всей напряженной зоны в однородной среде в момент прохождения колеса над динамометрами.

По бокам шурфа в дорогу забивались специальные металлические гвозди, служившие опорными точками при закладке динамометров. Затем закладывали динамометры в грунт на требуемой глубине по центру шурфа с послойным уплотнением ручной трамбовкой слоями 8—10 см. Контроль за равномерным уплотнением грунта осуществлялся с помощью ударника ДорНИИ. Одновременно отбирались пробы для опре-

деления плотности и влажности грунта. По окончании закладки приборов поверхность шурфа зачищалась вровень с прилегающей частью дороги. Дорога на расстоянии 15 м по обе стороны опытной площадки с динамометрами тщательно выравнивалась по трехметровой рейке, чтобы обеспечить контакт колеса с грунтом на всем протяжении напряженной зоны, воздействующей на динамометры. Нагружение площадки и динамические испытания начинались через 48 часов после закладки динамометров. В течение этого времени восстанавливались водные пленки между частицами грунта, разрушенные при выкапывании шурфа. Для защиты опытной площадки от попадания на ее поверхность атмосферных осадков и прямых солнечных лучей на шурф надвигался двухосный автоприцеп, оборудованный для работы с полевым прессом ХАДИ.

Характеристика грунта в шурфе:

влажность	20%.
плотность	1,53 г/см ³ .
модуль деформации при $\lambda = 0,01$	250 кг/см ² .

После определения модуля деформации грунта в шурфе прицеп сдвигался и проводились статические и динамические испытания. При этом движение и остановки автомобиля производились так, что все датчики находились по вертикали, проходящей через середину заднего спаренного колеса.

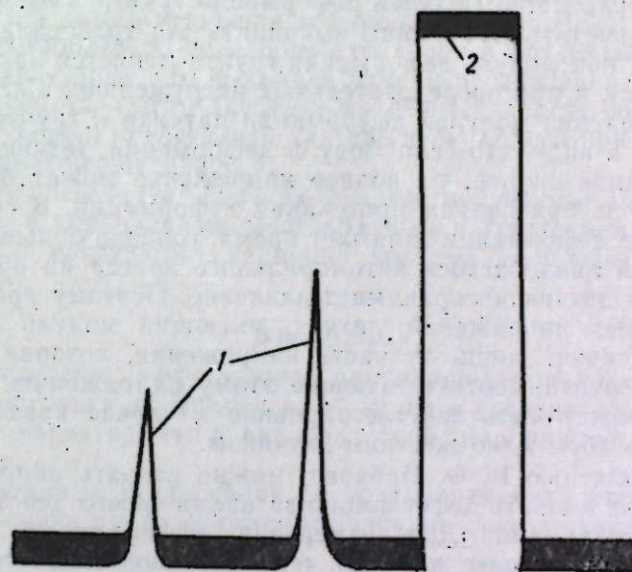


Рис. 2.

Для выяснения, как влияет неточность проезда на показания динамометров, были проделаны специальные измерения напряжений при поперечном перемещении автомобильного колеса. При этом было установлено, что смещение колеса в сторону на 20 см при глубине заложения динамометров 50 и 75 см не вызывает изменения в их показаниях.

Для наблюдения за точностью проезда во время испытательных пробегов была устроена хорошо видимая марка на поверхности шурфа по вертикали над динамометрами. Если во время проезда марка оказывалась не в полосе отпечатка, что свидетельствовало о смещении колеса в сторону более чем на 20 см, данные проезда исключались.

Скорость проезда регулировалась по спидометру автомобиля и составляла 5, 15, 30 и 45 км/час.

Так как имевшаяся аппаратура позволяла вести запись напряжений только с одного динамометра, подключение их производилось последовательно с повторением проездов по 14 раз на одной скорости для каждого динамометра. Скорость движения пленки осциллографа регулировалась таким образом, чтобы осциллограмма позволяла четко проследить падение напряжений при съезде переднего колеса с активной зоны динамометра. Образец снятых осциллограмм приведен на рис. 2. На осциллограмме видны кривые от воздействия давления на датчик 1 и масштабная отметка 2, сделанная в момент съёмки.

Прежде, чем перейти к рассмотрению результатов, сделаем несколько замечаний по поводу применявшейся методики. Измерение напряжений при помощи закладки в грунт приборов, регистрирующих действующее на них давление — распространённый способ исследования напряженного состояния грунтов. Основным недостатком этого метода является необходимость закладки датчиков и их тарировки в массиве грунта. Проведенные более 20 лет назад в Союз ДорНИИ [4] эксперименты с использованием подобных датчиков дали возможность в первом приближении оценить влияние отдельных параметров датчиков на величину регистрируемого ими напряжения и выработать определенные требования к приборам такого типа. При этом одним из основных требований было равенство модулей деформации грунта и датчика.

Следует отметить, что строго выполнить это требование почти невозможно, так как модуль деформации грунта меняется как в процессе нагружения, так и при последовательных нагружениях. Легче добиться близкого совпадения модулей деформации датчика и грунта. При этом следует иметь в виду, что если модуль деформации датчика равен модулю деформации грунта, то полное напряжение может быть зарегистрировано лишь при полном протекании деформаций. В грунтах полное протекание деформации занимает время, гораздо большее, чем время воздействия движущегося автомобильного колеса на область грунта, от которой датчик воспринимает давление. Поэтому при измерении кратковременных напряжений датчик, имеющий модуль деформации грунта, зафиксирует лишь ту часть напряжения, которая произведет перемещения грунта, соответствующие этому напряжению. Полное же напряжение может быть зарегистрировано в случае кратковременной нагрузки лишь абсолютно жестким датчиком.

По предложению В. Ф. Бабкова, можно назвать напряжения, которые успевают вызвать деформацию за время своего действия, эффективными напряжениями. Для измерения эффективных напряжений датчик должен быть более жестким, чем окружающий его грунт. В противном случае он будет являться не динамометром, а тензометром, и его показания отразят лишь ту часть давления, которая потребна для деформирования датчика на ту же величину, на которую деформировался окружающий его слой грунта такой же толщины. Таким образом, в наших опытах регистрировались лишь эффективные напряжения. В дальнейшем, при отсутствии специального указания, имеются в виду эффективные напряжения.

Опыты подтвердили, что в упрочненных грунтах скорость распространения напряжений и деформаций намного превышает скорость изменения напряженного состояния, которая имеет место вследствие движения автомобильного колеса. Ни в одной из двухсот снятых в данной серии опытов осциллограмм не отмечено отставания разгрузки динамометра при съезде колеса с активной зоны. Как явствует из анализа

работы динамометра в грунте, его разгрузка может произойти лишь в том случае, когда полученная динамометром вследствие сжатия слоя окружающего грунта деформация будет восстановлена.

Расшифровка проявленных осциллограмм производилась следующим образом: величина максимальной ординаты от заднего колеса сопоставлялась с величиной ординаты при статическом действии колеса.

Таким образом были получены отношения кратковременного напряжения к статическому для каждого пробега. Затем была взята средне-арифметическая величина этого отношения для проездов с одинаковой скоростью. Интерес представляет также наибольшая величина кратковременного напряжения при данной скорости движения.

Отношения средних и максимальных кратковременных напряжений (σ_d) к статическим ($\sigma_{ст}$) представлены в таблице.

Как видно из таблицы, характер распределения напряжений по глубине в пределах исследованных глубин — до 3 диаметров эквивалентного штампа — одинаков. При этом средняя величина кратковременного напряжения равна статическому для всего интервала изменения скоростей, а максимальная несколько больше. Действительно, при движении автомобиля из-за неровностей дороги возникают вертикальные колебания кузова, что вызывает изменение давления колеса на дорогу во времени. При этом давление колеблется вокруг среднего значения, которое можно представить как давление колеса при движении по совершенно ровной поверхности.

В заключение следует подчеркнуть, что полученные результаты относятся лишь к упрочненным многократным нагружением грунтам, работающим под нагрузками, величина которых не превышает предела упрочнения [5].

Выводы

1. Распределение эффективных напряжений при кратковременном воздействии нагрузки на упрочненный грунт в исследованных пределах имеет тот же характер, что и распределение напряжений при статической нагрузке.
2. Эффективные напряжения от кратковременной нагрузки по абсолютной величине приближаются к величине статических напряжений.

Транспортно-энергетический институт
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
6/ХІ 1959 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Бредюк, Прибор для наблюдения за промерзанием и оттаиванием грунтов. Булл. изобрет., № 25, 1959.
2. М. П. Болштянский, Исследование напряжений в трехфазном грунте под жестким штампом, Изв. СО АН СССР, № 6, 1960.
3. Проектирование дорожных одежд. Автотрансиздат, М., 1955.
4. В. Ф. Бабков, Напряжения в грунтовых основаниях дорожных одежд. Тр. ДорНИИ, вып. III, Дориздат, М., 1941.
5. И. И. Черкасов, Механические свойства грунтовых оснований. Автотрансиздат, М., 1958.

Скорость пробега, км/час	Глубина закладки динамометра, см	$\frac{\sigma_d}{\sigma_{ст}}$ среднее	$\frac{\sigma_d}{\sigma_{ст}}$ наибольшее
5	50	1,0	1,05
15	50	1,0	1,05
30	50	1,0	1,1
45	50	1,0	1,15
5	75	1,0	1,05
15	75	1,0	1,05
30	75	1,0	1,1
45	75	1,0	1,15

С. С. БАЦАНОВ, Л. Н. МАЗАЛОВ

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА ВЕЛИЧИНЫ ИОННЫХ РЕФРАКЦИЙ

Вопросы определения ионных рефракций для кристаллического состояния обсуждаются в литературе уже в течение трех десятилетий, причем четко обозначилось два подхода к решению этой проблемы.

В первой группе работ в соответствии с общими положениями теории поляризации рефракция катиона считается одинаковой для газообразного и кристаллического состояний, а рефракция аниона находится по аддитивности из молекулярной рефракции соли.

Так, Борн и Гайзенберг [1] вычислили рефракции катионов щелочных металлов из сериальной поправки Ридберга, а рефракции анионов — вычитанием первых величин из молярных рефракций кристаллических щелочных галогенидов. Вслед за ними Хаазе [2] использовал ионные рефракции щелочных земель для определения рефракций ионов O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} и Te^{2-} в щелочно-земельных халькогенидах. Однако в таких кристаллах химическая связь не является чисто ионной, и поэтому Бокки и Бацанов [3] в своей системе ионных рефракций для кристаллического состояния использовали соли калия как наиболее близкие к ионному типу. В 1953 г. Тессман, Кап и Шокли [4] вычислили некоторые ионные рефракции для кристаллов по правилу аддитивности, используя значенные рефракции иона Li^+ из системы Полинга [5] ($0,06 \text{ см}^3$). Авторы полагали, что такое маленькое значение рефракции даже при больших относительных погрешностях не внесет в окончательный результат большой абсолютной ошибки. Однако Li^+ обладает столь сильным поляризующим действием, что принцип аддитивности здесь не выполняется. Только благодаря этому в системе Тессмана, Капа и Шокли могли появиться такие совершенно неприемлемые значения рефракций, как $-2,5 \text{ см}^3$ для Fe^{2+} и др. В работе Ханлона и Лаусона [6], появившейся совсем недавно, вновь повторена та же ошибка в выборе исходной точки для аддитивных расчетов.

Второй подход к определению влияния кристаллического поля на величины ионных рефракций заключается в теоретическом расчете электронных поляризуемостей катионов и анионов для кристаллического состояния.

Впервые такой расчет был проведен в 1958 г. Дикком и Оверхаузером [7], которые показали, что электронные поляризуемости ионов в кристаллах могут быть вычислены по формулам:

$$\alpha_+ = \frac{(n_+ e - D)^2}{K} \text{ и } \alpha_- = \frac{(n_- e - D)^2}{K}$$

В этих уравнениях n и K — константы, характеризующие ионы, а D характеризует отдельные кристаллические соли, причем во всех случаях D имеет отрицательный знак. Отсюда видно, что в кристаллическом состоянии катионные рефракции выше, чем в газообразном, а анион-

ные — ниже, так как рефракции газовых ионов определяются уравнением $\alpha_{\pm} = \frac{(n_{\pm} e)^2}{K}$. Этот вывод согласуется с положениями Фаянса, основанными на электростатических представлениях [8]. Позднее де Веттер [9] рассчитал рефракции K^+ , Cs^+ , Cl^- и I^- в их кристаллических солях путем учета электростатических взаимодействий ионов в решетке. Полученные им результаты ($R_{Cl^-} = 8,57$; $R_{I^-} = 16,06$; $R_{K^+} = 2,60$ и $R_{Cs^+} = 6,88 \text{ см}^3$) находятся в качественном согласии с данными Дикка и Оверхаузера.

Приведенный краткий обзор показывает, что эмпирические приемы вычислений кристаллических ионных рефракций имеют большую историю, а теоретические методы стали разрабатываться лишь в последнее время, причем существующие варианты столь трудоемки, что не позволяют в ближайшем будущем получить достаточного для практики количества конкретных результатов. Поэтому целью настоящего исследования является разработка нового, более простого и быстрого метода расчета ионных рефракций для кристаллического состояния.

Недавно нами [9, 10] было показано, что электронные поляризуемости ионов с достаточной степенью точности могут быть вычислены по известной формуле, полученной из теории возмущений [11]:

$$\alpha = \frac{4}{9 N a_0} \left(\sum_i^N (r_i^2) \right)_{00}^2, \quad (1)$$

где для вычисления \bar{r}_i^2 использовались волновые функции Слэтера. Эту формулу можно распространить на случай кристаллов, изменив выражение $Z_{эфф} = Z - \sigma$, входящее в функции Слэтера, так, чтобы учесть влияние кристаллического поля.

Если рассматриваемый электрон движется в поле ядра, экранированном внутренними электронами, то поле внутренних электронов атома предполагается неизменяющимся центральным полем. В таком случае энергия электрона в поле ядра и среднего распределения заряда всех остальных электронов описывается уравнением [12]

$$\frac{1}{2m} \left(P_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right) - \frac{Ze^2}{r^2} + V = W, \quad (2)$$

где V — дополнительный член потенциальной энергии, обусловленный полем внутренних электронов,

P_r — радиальная составляющая импульса электрона.

Если помимо поля ядра и поля внутренних электронов на рассматриваемый электрон действует добавочное внешнее поле, то предыдущее выражение можно обобщить. Для этого следует предположить, что потенциал V обусловлен внешними зарядами, а экранирующее действие внутренних оболочек учитывать в значении Z^* . В случае кристалла поле внешних зарядов является полем кристаллической решетки, зависящим от ее симметрии. Тогда на любой ион в решетке будет действовать поле $\frac{z_i e}{d} (\pm \alpha_n)$, где z_i — заряд окружающих ионов, d — межионное расстояние и α_n — постоянная Маделунга, а знак определяется знаком рассматриваемого иона. Будем считать это поле постоянным на протяжении всего иона. Следовательно, и потенциал воздействия этого поля на внешний электрон тоже будет постоянным.

Внешнее поле можно аппроксимировать полем, создаваемым наружной поверхностью сферы радиуса d , на которой равномерно распре-

делен заряд $z_1 e (\pm \alpha_m)$. В этом случае условие постоянства потенциала является следствием рассматриваемой модели, так как потенциал воздействия поверхностного заряда на электрон постоянен внутри соответствующей сферы, т. е.

$$V = \frac{z_1 e^2}{d} (\pm \alpha_m).$$

Таким образом, формула (2) может быть записана в виде:

$$\frac{1}{2m} \left(P_r^2 + \frac{P^2}{r^2} \right) - \frac{Z e^2}{r} = W - \frac{z_1 e^2}{d} (\pm \alpha_m). \quad (3)$$

Полагая $W - \frac{z_1 e^2}{d} (\pm \alpha_m) = W'$, получаем уравнение, по форме аналогичное уравнению (2). Квантование уравнения (2) должно привести для W' к хорошо известному результату:

$$-\frac{W'}{h} = -\frac{1}{h} \left(W - \frac{z_1 e^2}{d} (\pm \alpha_m) \right) = \frac{R(Z-s)}{n_{эфф}^2}, \quad (4)$$

где влияние внутреннего экранирования учтено введением S, R (постоянная Ридберга).

Используя подстановку $a = a_0 \frac{n_{эфф}^2}{Z-s}$ и считая, что $Ze \gg (z_1 e) \alpha_m$, получим

$$-\frac{W}{h} = R \frac{\left(Z - s - a \frac{z_1 (\pm \alpha_m)}{d} \right)^2}{n_{эфф}^2}. \quad (5)$$

Отсюда эффективный заряд ядра, действующий на рассматриваемые электроны, будет равен

$$Z_{эфф} = Z - s - a \frac{z_1 (\pm \alpha_m)}{d}. \quad (6)$$

Итак, влияние внешнего поля можно свести к изменению эффективного заряда ядра, в поле которого движется рассматриваемый электрон. Внешнее поле будет или увеличивать связь электронов с ядром, или уменьшать. Поскольку основной вклад в общую поляризуемость вносят внешние электроны, то, применяя формулу (1) для расчета электронных поляризуемостей ионов в кристалле, будем учитывать изменение эффективного заряда только для внешних электронов. Тогда волновые функции Слэтера, модифицированные для случая кристаллических ионов, могут быть записаны в форме:

$$A r^{n^* - 1} \exp \left[- \left(Z - s - a \frac{z_1 (\alpha_m)}{d} \right) \frac{r}{n^* a_0} (n^* a_0) \right] \text{ для положительных ионов,}$$

$$A r^{n^* - 1} \exp \left[- \left(Z - s + a \frac{z_1 (\alpha_m)}{d} \right) \frac{r}{n^* a_0} (n^* a_0) \right] \text{ для отрицательных ионов.}$$

В таблице приведены результаты наших расчетов электронных поляризуемостей ионов в кристаллических соединениях. В соответствии с принятой в физической химии терминологией численные результаты представлены в форме ионных рефракций, которые связаны с электронными поляризуемостями уравнением $R_{ион} = \alpha \times 2,522 \cdot 10^{24}$. Верхние строчки в таблице соответствуют рефракциям анионов, нижние — реф-

ракциям катионов. Кроме того, под символами ионов приводятся значения их рефракций для газообразного состояния, использованные в качестве исходных точек в наших расчетах.

Ионные рефракции для кристаллического состояния

Катионы \ Анионы	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	O ²⁻	S ²⁻	Se ²⁻	Te ²⁻
	2,40	8,79	12,16	18,19	6,77	20,78	27,86	38,89
Li ⁺ 0,06	1,67 0,073	6,31 0,059	9,17 0,067	14,02 0,062	3,01 0,126	9,81 0,107	14,23 0,103	20,36 0,098
Na ⁺ 0,44	1,75 0,51	6,49 0,50	9,35 0,50	14,23 0,49	3,40 0,66	10,65 0,62	15,23 0,61	21,60 0,60
K ⁺ 2,45	1,81 2,89	6,66 2,81	9,53 2,80	14,52 2,77	3,71 4,00	11,41 3,73	16,16 3,67	22,89 3,57
Rb ⁺ 4,11	1,85 4,73	6,75 4,63	9,65 4,60	14,62 4,49	3,80 6,26	11,61 5,92	—	—
Cs ⁺ 6,52	1,87 7,47	6,87 7,33	9,76 7,29	14,75 7,24	3,93 9,61	—	—	—
Cu ⁺ 1,08	1,67 1,17	6,22 1,14	9,02 1,14	13,69 1,13	—	—	—	—
Ag ⁺ 4,21	1,78 4,91	6,35 4,82	9,27 4,80	13,97 4,77	—	—	—	—
Be ²⁺ 0,02	—	—	—	—	2,02 0,022	7,15 0,020	10,73 0,020	15,97 0,020
Mg ²⁺ 0,26	0,98 0,30	4,02 0,29	6,25 0,29	9,78 0,29	2,40 0,54	8,05 0,31	12,05 0,31	17,27 0,30
Ca ²⁺ 1,55	1,05 1,92	4,07 1,85	6,34 1,83	9,84 1,81	2,68 2,16	8,62 1,99	12,59 1,96	18,09 1,93
Sr ²⁺ 2,66	1,11 3,45	4,21 3,34	—	—	2,84 3,93	8,97 3,55	13,06 3,52	18,30 3,50
Ba ²⁺ 4,68	—	—	—	—	3,00 6,95	10,10 5,74	13,51 5,68	19,15 5,63
Zn ²⁺ 0,79	0,94 0,88	—	—	—	2,41 0,91	7,87 0,89	11,65 0,88	16,64 0,88
Cd ²⁺ 2,72	1,05 3,33	—	—	9,84 2,79	2,65 3,61	8,27 3,48	—	17,47 3,39
Hg ²⁺ 3,70	1,08 4,56	—	—	—	—	8,30 4,82	—	—
Ti ⁴⁺ 0,72	—	—	—	—	0,60 0,98	2,78 0,97	4,96 0,91	7,99 0,90

Межатомные расстояния и константы Маделунга, необходимые для вычисления ΔZ , были взяты в основном из монографий Бокня [14] и Ормонта [15]. В тех случаях, когда эти данные отсутствуют, вычисление ионных рефракций оказывается невозможным. Мы надеемся в будущем

поставить специальную работу по расчету констант Маделунга и длин связей, чтобы увеличить набор рефракций кристаллических ионов.

Как видно из таблицы, влияние кристаллического поля сводится к увеличению рефракции катиона и уменьшению рефракции аниона, причем первый эффект по абсолютной величине примерно вдвое меньше, чем второй. Так, одновалентные катионы под действием однозарядных анионов увеличивают свою поляризуемость в среднем на 13%, а галоген-ионы под действием одновалентных катионов уменьшают свои $R_{\text{ион}}$ на 24%. Соответственно для двухвалентных катионов происходит увеличение рефракции в среднем на 32% под действием халькоген-ионов, а для двухвалентных анионов — уменьшение на 58% из-за влияния двухзарядных катионов.

Эти цифры указывают на необходимость учета эффекта поляризации ионов при прецизионных расчетах молекулярных рефракций неорганических веществ с учетом промежуточного характера связей.

Выводы

1. Разработан новый полутеоретический метод вычисления ионных рефракций для кристаллического состояния.
2. Рассчитано 188 значений рефракций ионов в различных кристаллических соединениях.
3. Показано, что влияние кристаллического поля сказывается в увеличении катионной рефракции и уменьшении рефракции аниона.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, W. Heisenberg. Z. Phys. 23, 388 (1924).
2. M. Naase, Z. Kryst. 65, 509 (1927).
3. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов, Вестник МГУ, № 2, 147 (1952).
4. J. Tessman, A. Kahn, W. Shockley. Phys. Rev. 92, 890 (1953).
5. L. Pauling. Proc. Roy. Soc. A144, 196 (1927).
6. J. Hanlon, A. Lawson, Phys. Rev. 113, 427 (1959).
7. B. Dick, A. Overhauser. Phys. Rev. 112, 90 (1958).
8. F. de Wette. Physica. 25, 1225 (1959).
9. Л. Н. Мазалов, С. С. Бацанов, Опт. и спектр., 9, 264 (1960).
10. С. С. Бацанов, Л. Н. Мазалов, В. Н. Чирков, Изв. СО АН СССР, № 2, (1961).
11. П. Гомбаш. Проблема многих частиц в квантовой механике. ИЛ, М., 1956.
12. А. Зоммерфельд. Строение атома и спектры, т. I, Гостехиздат, 1956.
13. М. И. Петрашень, И. В. Аборенков, Н. Н. Кристофель, Вестник МГУ № 16, 7 (1960).
14. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию. Изд-во МГУ, 1953.
15. Б. Ф. Оргоит, Структуры неорганических веществ, Гостехтеоретиздат, 1950.

В. А. МИХАЙЛОВ

РАСТВОРИМОСТЬ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Смешанные растворители широко используются в химической практике. Одной из задач теории растворов является предсказание растворимости вещества в смешанном растворителе по данным о термодинамических свойствах двойных систем, образующих данную тройную систему. Частной задачей является отыскание и обоснование закономерностей растворимости в смешанных растворителях.

Согласно Дисселькампу [1], при образовании соединения между компонентами смешанного растворителя, растворимость третьего вещества должна уменьшаться вследствие «уменьшения числа активных молекул». В случае диссоциации одного или обоих компонентов смешанного растворителя растворимость соответственно увеличивается. Вследствие этого кривая растворимости должна в общих чертах повторять кривую давления пара смешанного растворителя. Хотя Дисселькамп исходил из отвергнутых ныне представлений Долежалека о причинах отклонения от закона Рауля, его положение о параллелизме между обеими этими кривыми в первом приближении является полезным качественным обобщением. Подобные же представления о влиянии молекулярных превращений на растворимость излагаются в книге Дерренса [2]. В некоторых случаях правило Дисселькампа не соблюдается [3].

И. Р. Кричевский [4] для растворимости малорастворимых веществ в идеальном смешанном растворителе предложил уравнение, которому удобно придать вид

$$\lg \frac{x_1}{s_{12}} = x_3 \lg \frac{s_{13}}{s_{12}}, \quad (1)$$

где x_1 — мольная доля растворенного вещества в насыщенном смешанном растворителе,

x_2 и x_3 — мольные доли компонентов смешанного растворителя, s_{12} и s_{13} — выраженные в мольных долях растворимости компонента 1 в чистых растворителях 2 и 3.

Условимся третьим компонентом называть тот компонент, в котором растворимость вещества 1 выше.

Л. И. Кришталюк [5], исходя из теории регулярных растворов Гильдебранда, получил уравнение, которое после замены объемных долей мольными можно записать в виде

$$\lg \frac{x_1}{s_{12}} = x_3^0 \lg \frac{s_{12}}{s_{12}^0} + \text{const} \cdot x_2^0 x_3^0, \quad (2)$$

где x_2^0 и x_3^0 — мольные доли компонентов 2 и 3, рассчитанные без учета присутствия растворенного вещества. Представления о регуляр-

ных растворах при рассмотрении растворимости в смешанных растворителях использовали также А. Г. Стромберг [6] и Гордон и Скотт [7].

Н. И. Степановым [8] рассмотрено влияние на растворимость образования соединения между компонентами смешанного растворителя, причем растворимость третьего вещества в каждом из чистых компонентов и в их соединении принимается равной идеальной. Этот гипотетический случай характеризуется наличием на кривой растворимости минимума или сингулярной точки.

Таким образом, закономерности растворимости в смешанных растворителях обычно выводятся из свойств идеальных или регулярных растворов. Целесообразно положить в основу более общие представления, полнее отражающие многообразие в свойствах растворов.

Кривая растворимости вещества 1, не образующего соединений с компонентами растворителя 2 и 3, является линией постоянной активности компонента 1, т. е.

$$\lg x_1 + \lg \gamma_1 = \text{const}, \quad (3)$$

где γ_1 — коэффициент активности. В двойных системах зависимость коэффициента активности неэлектролита от состава смеси обычно достаточно хорошо описывается уравнением Маргулеса. До последнего времени это уравнение следовало считать эмпирическим, но А. Н. Киргинцев [9] недавно дал его теоретическое обоснование, исходя из представлений о флюктуациях концентрации. Уравнение Маргулеса в его простейшей форме распространено Уолом [10] на тройные системы. Согласно Уолу, в тройной системе

$$\lg \gamma_1 = x_2^2 [A_{12} + 2x_1(A_{21} - A_{12})] + x_3^2 [A_{13} + 2x_1(A_{31} - A_{13})] + x_2 x_3 [A_{21} + A_{13} - A_{32} + 2x_1(A_{31} - A_{13}) + 2x_3(A_{32} - A_{23}) - C(1 - 2x_1)], \quad (4)$$

где $A_{ik} = \lg \gamma_i$ при $x_i = 0$ и $x_k = 1$, а C — коэффициент, учитывающий взаимодействие всех трех компонентов.

Уравнения типа (4) с успехом использовались при обработке данных по равновесию жидкость — пар для ряда трехкомпонентных систем [11—13].

Рассмотрение вопроса о форме кривых растворимости существенно упрощается, если ограничиться сначала случаем малой растворимости. Тогда коэффициент активности компонента 1 определяется составом смешанного растворителя и не зависит от его собственной концентрации. Можно полагать, что полученные при этом соотношения с той или иной степенью приближения сохраняются и при более высоких концентрациях компонента 1. В соответствии со сказанным положим в уравнении (4)

$$x_1 \cong 0 \text{ и } x_2^0 + x_3^0 = 1.$$

Тогда

$$\lg \gamma_1 = x_2^0 A_{12} + x_3^0 A_{13} + x_2^0 x_3^0 [A_{21} + A_{13} - A_{32} - C + 2x_3^0 (A_{32} - A_{23})]. \quad (5)$$

Сочетая уравнения (3) и (5), из начальных условий найдем, что

$$\text{const} = A_{12} + \lg s_{12}, \quad (6)$$

$$A_{13} = A_{12} - \lg \frac{s_{13}}{s_{12}}, \quad (7)$$

откуда после простых преобразований получаем

$$\lg \frac{x_1}{s_{12}} = (A_{12} - A_{21} + A_{32} + C + \lg \frac{s_{13}}{s_{12}}) x_3^0 - (A_{12} - A_{21} + 3A_{32} - 2A_{23} + C) x_3^0 + 2(A_{32} - A_{23}) x_3^0. \quad (8)$$

Этому уравнению целесообразно придать более простой вид

$$\lg \frac{x_1}{s_{12}} = x_3^0 \lg \frac{s_{13}}{s_{12}} + x_2^0 x_3^0 (a + b x_3^0), \quad (9)$$

где

$$a = A_{12} - A_{21} + A_{32} + C, \quad (10)$$

$$b = 2(A_{23} - A_{32}). \quad (11)$$

Легко видеть, что уравнения (1) и (2) являются частными случаями уравнения (9). Однако переход к уравнению (1) предполагает не только идеальность смешанного растворителя, т. е. $A_{32} = A_{23} = 0$, но и соблюдение дополнительного условия $A_{12} - A_{21} + C = 0$. Тем не менее можно считать, что первый член в уравнении (9) отвечает «идеальной» растворимости, и рассматривать второй член как своего рода функцию избыточной растворимости, формально аналогичную известным избыточным термодинамическим функциям.

Если уравнение Маргулеса в его простейшей (двучленной) форме оказывается недостаточным для описания системы, образующей смешанный растворитель, уравнение (9) можно представить в более общем виде:

$$\lg \frac{x_1}{s_{12}} = x_3^0 \lg \frac{s_{13}}{s_{12}} + x_2^0 x_3^0 (a + b x_3^0 + c x_3^0 + \dots). \quad (12)$$

В такой форме оно, очевидно, более пригодно для описания кривых растворимости хорошо растворимых веществ. Условия (10) и (11) можно использовать только в сочетании с уравнением (9) и при низкой растворимости компонента 1.

Уравнение (9) предполагает возможность появления на кривой растворимости двух экстремумов и точки перегиба. Важно подчеркнуть, что появление экстремумов не связано с образованием каких-либо химических соединений определенного состава. Появлению экстремума, как было уже отмечено Л. И. Кришталиком [5], благоприятствует близость значений растворимости в чистых компонентах и значительная неидеальность смешанного растворителя. Можно полагать, что знак коэффициента a определяется в первую очередь знаком A_{32} . Тогда при наличии в системе, образующей смешанный растворитель, положительных или отрицательных отклонений от идеальности можно в большинстве случаев ожидать соответственно положительного или отрицательного отклонения кривой растворимости от идеальной кривой. Это утверждение следует рассматривать как уточнение правила Дисселькампа. Вместе с тем, поскольку знак a определяется не только знаком A_{32} , а также вследствие приближенности уравнения (9) и возможной несимметричности системы 2—3, это соответствие не является достаточно строгим, особенно при высокой растворимости вещества 1.

С целью проверки применимости уравнений (9) и (12) нами были обработаны данные для 43 описанных в литературе систем. Для каждой системы был построен график зависимости $\frac{\psi}{x_2^0 x_3^0}$ от x_3^0 , где ψ — функция избыточной растворимости. Типичные примеры приведены на рис. 1. Найденные графическим способом параметры кривых растворимости a , b , c для рассмотренных систем приведены в таблице.

Параметры кривых растворимости неэлектролитов в смешанных растворителях

№ п/п	Система	t°С	S ₁₂	S ₁₃	S ₂₃	$\lg \frac{S_{12}}{S_{13}}$	a	c	Ссылка на литературные данные
I. Системы с идеальной кривой растворимости									
1	Антрацен—хлорбензол—бромбензол	25	0,0102	0,0119	0,0685	0	0	0	[3]
2	Антрацен—диэтиловый эфирбензол	25	0,00352	0,00740	0,323	0	0	0	[3]
3	Пикриновая кислота—нитробензол—ацетон	25	0,174	0,287	0,218	0	0	0	[3]
II. Системы с положительным отклонением от идеальной кривой растворимости									
4	Пикриновая кислота—четырёххлористый углерод—бензол	25	0,000806	0,0353	1,642	0,975	0	0	[3]
5	Антрацен—циклогексан—анилин	40	0,00306	0,00771	0,402	0,950	0	0	[3]
6	Ацето-р-толуидин—циклогексан—анилин	40	0,000730	0,0643	1,944	3,72	-1,28	0	[3]
7	Иод (I ₂)—уксусная кислота—бензол	20	0,00416	0,0267	0,808	0,682	0	0	[15]
8	Иод (I ₂)—вода—этиленгликоль	30	0,00654	0,0392	0,778	0,490	0	0	[15]
9	Иод (I ₂)—вода—диэтиленгликоль	25	0,0000242	0,0162	2,825	1,63	0	0	[14]
10	Иод (I ₂)—вода—диэтиленгликоль	25	0,0000242	0,0616	3,406	6,54	-3,30	0	[14]
11	Иод (I ₂)—вода—триэтиленгликоль	25	0,0000242	0,1765	3,864	13,7	-27,0	21,4	[14]
12	Иод (I ₂)—вода—пропиленгликоль	25	0,0000242	0,0362	3,174	3,92	-1,99	0	[14]
13	Иод (I ₂)—вода—дипропиленгликоль	25	0,0000242	0,343	4,152	10,3	-7,64	0	[14]
14	Пикриновая кислота—сероуглерод—бензол	25	0,000464	0,0353	1,882	2,08	-1,16	0	[3]
15	Пикриновая кислота—бензол—ацетон	25	0,0353	0,287	0,911	2,45	-2,27	0	[3]
16	Ацетанилид—бензол—ацетон	25	0,0078	0,146	1,272	6,40	-16,0	-13,5	[3]
17	Антрацен—гексан—нитробензол	25	0,00149	0,01034	0,842	1,48	-0,33	0	[3]

18	Антрацен—ацетон—нитробензол	25	0,00431	0,01034	0,380	0,092	0,640	0	[3]
19	Ацетанилид—сероуглерод—нитробензол	25	0,00129	0,0647	1,700	7,20	-10,4	5,50	[3]
20	Ацетанилид—нитробензол—анилин	25	0,0647	0,127	0,294	2,00	-1,88	0	[3]
21	Ацетанилид—сероуглерод—ацетон	25	0,00129	0,1468	2,078	7,90	-6,95	0	[3]
22	Пикриновая кислота—сероуглерод—ацетон	25	0,000464	0,287	2,792	7,65	-6,00	0	[3]
23	Пикриновая кислота—хлороформ—ацетон	25	0,0115	0,287	1,397	0,840	-0,340	0	[3]
24	Нафталин—диэтиловый эфир—сероуглерод	25	0,2465	0,286	0,064	0,410	-0,170	0	[3]
25	Антрацен—этиловый спирт—бензол	25	0,000362	0,00740	1,311	1,60	-0,640	0	[3]
26	Антрацен—пропиловый спирт—бензол	25	0,000370	0,00740	1,302	1,97	-1,68	0	[3]
27	Ацетанилид—сероуглерод—метиловый спирт	25	0,00129	0,115	1,948	6,75	-3,60	0	[3]
28	Ацето-р-толуидин—сероуглерод—метиловый спирт	25	0,000560	0,0300	1,729	5,70	-1,10	0	[3]
29	Иод (I ₂)—циклогексан—метилбутиловый эфир	20	0,00740	0,103	1,146	3,82	-12,1	11,4	[17]
30	Пикриновая кислота—бензол—толуол	25	0,0353	0,0504	0,154	0,66	-1,21	0,69	[3]
31	Бензойная кислота—бензол—ацетон	25	0,0690	0,210	0,484	0,98	-0,815	0	[16]
III. Системы с отрицательным отклонением от идеальной кривой растворимости									
32	Антрахинон—бензол—хлороформ	25	0,00176	0,00409	0,366	-0,350	-0,415	0	[3]
33	Ацетанилид—диэтиловый эфир—хлороформ	25	0,0133	0,153	1,062	-0,270	-0,21	0	[3]
34	Пикриновая кислота—диэтиловый эфир—хлороформ	25	0,00767	0,0115	0,171	-1,34	0,21	0	[3]
35	Ацето-р-толуидин—диэтиловый эфир—хлороформ	25	0,00524	0,0389	0,871	-0,520	0,325	0	[3]
36	Антрацен—диэтиловый эфир—хлороформ	25	0,00352	0,0107	0,484	-1,28	0,715	0	[3]
37	Иод (I ₂)—хлороформ—диэтиловый эфир	25	0,0144	0,093	0,810	-0,074	0,074	0	[16]
IV. Системы со знакопеременным отклонением от идеальной кривой растворимости									
38	HgCl ₂ —вода—метиловый спирт	25	0,00485	0,0728	1,176	-1,35	8,80	-6,40	[18]
39	HgBr ₂ —вода—метиловый спирт	25	0,000308	0,0582	2,278	-0,94	3,55	-1,80	[18]
40	Hg(CN) ₂ —вода—метиловый спирт	25	0,00800	0,0560	0,845	-0,60	2,77	-2,28	[18]
41	Вода—амиловый спирт—этиловый спирт	-22	0,169	0,839	0,696	-0,57	1,09	0	[19]
42	Бензойная кислота—диэтиловый эфир—хлороформ	25	0,0834	0,272	0,514	-0,28	1,13	-0,77	[16]
43	Бензойная кислота—бензол—этилацетат	25	0,0690	0,229	0,522	0,51	-0,80	0	[16]

Уравнение (12) во всех рассмотренных случаях хорошо описывает растворимость в смешанных растворителях. Даже при высокой растворимости 1 (см., напр., систему 41) в выражении для $\frac{\psi}{x_2^0 x_3^0}$ достаточно ограничиться квадратичным членом.

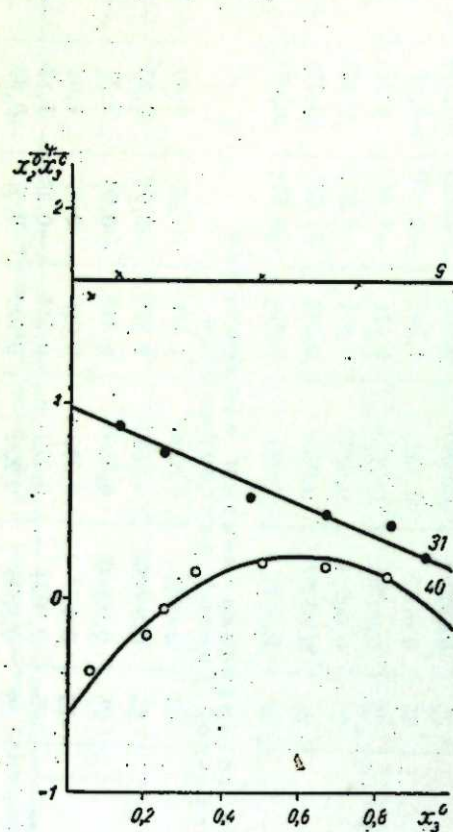


Рис. 1. Типичные зависимости величины $\frac{\psi}{x_2^0 x_3^0}$ от x_3^0 . Цифры на всех рисунках означают номера приведенных в таблице систем.

В большинстве систем наблюдаются положительные отклонения от идеальной кривой растворимости. Типичные кривые растворимости в координатах $\lg \frac{x_1}{s_{12}} - x_3^0$ для этого класса систем изображены на рис. 2.

Кривые рассчитаны по уравнениям, параметры которых приведены в таблице. Из 28 систем, относящихся к этому классу, данные о характере отклонения от закона Рауля в двойных системах, образующих смешанный растворитель, имеются для 17 [20]. Из них лишь в трех системах — вода — этиленгликоль, вода — триэтиленгликоль и хлороформ — ацетон — наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

Во всех рассмотренных нами системах отрицательные отклонения от идеальной кривой растворимости сопровождаются отрицательными же отклонениями от закона Рауля в смешанном растворителе. Примеры кривых растворимости для этого класса систем приведены на рис. 3.

В некоторых системах наблюдаются знакопеременные отклонения

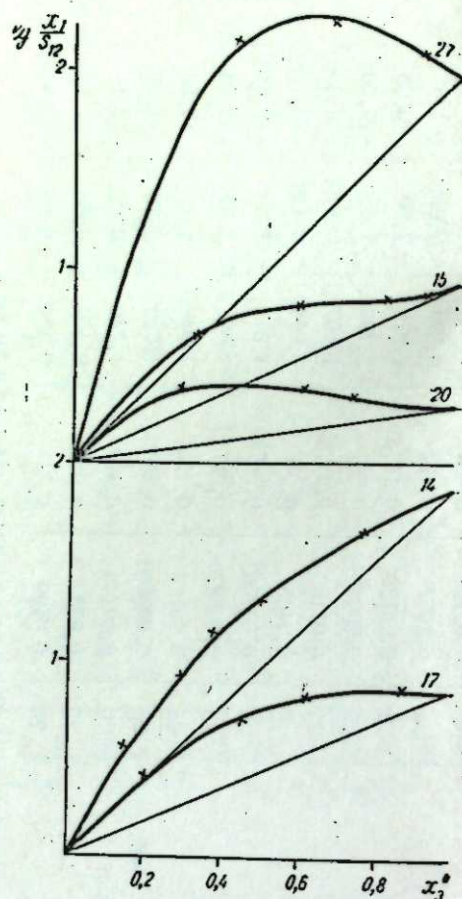


Рис. 2. Системы с положительным отклонением от идеальной кривой растворимости.

от идеальной кривой растворимости (рис. 4). В трех системах кривая растворимости достаточно близко совпадает с идеальной. Однако данные для систем 2 и 3 (см. табл.) недостаточно точны и их отнесение к этому классу систем является условным. Таким образом, характер отклонения кривой растворимости от идеальной кривой образует основу для естественной классификации тройных систем рассматриваемого типа. Примером подобной классификации является приводимая здесь таблица.

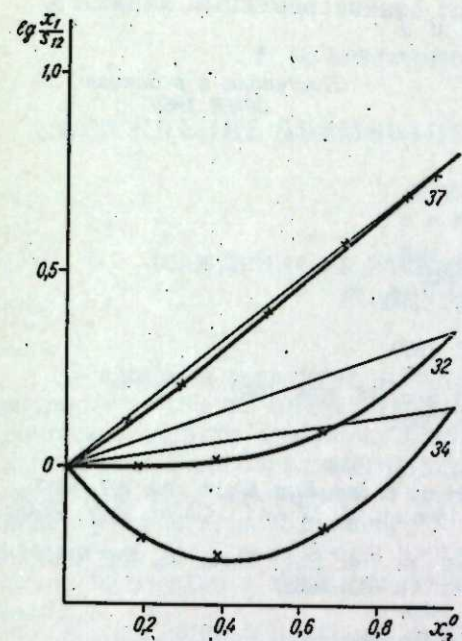


Рис. 3. Системы с отрицательным отклонением от идеальной кривой растворимости.

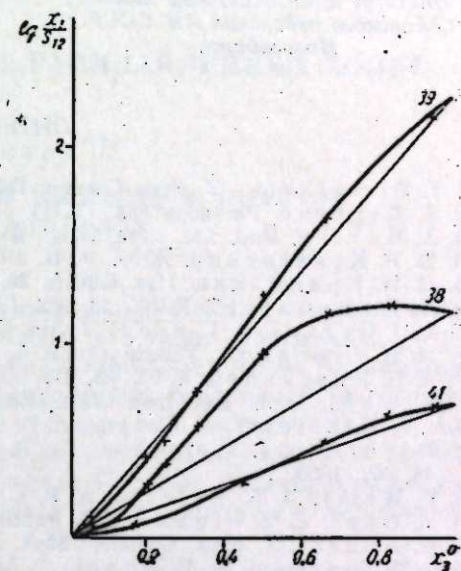


Рис. 4. Системы со знакопеременным отклонением от идеальной кривой растворимости.

В некоторых случаях на кривой растворимости имеется точка излома, обусловленная резкой перестройкой структуры смешанного растворителя. Эти явления будут подробнее рассмотрены в отдельной статье.

В заключение необходимо отметить, что количественное предсказание изотермы растворимости с использованием данных о термодинамических свойствах смешанного растворителя и значений растворимости в чистых компонентах оказывается совершенно невозможным. Привлечение данных, относящихся ко всем трем двойным системам, в сочетании с уравнениями (3) и (4), вероятно, позволило бы делать более обоснованные заключения о виде кривой растворимости. При этом вместо (4) в принципе может быть использовано любое другое выражение для коэффициента активности компонента тройной смеси. Однако громоздкость расчетов при сравнительной простоте экспериментального определения растворимости делает этот путь малопривлекательным.

Выводы

1. Для описания растворимости неэлектролитов в смешанных растворителях предложено уравнение (12). Уравнения, предложенные ранее И. Р. Кричевским [4] и Л. И. Кришталом [5], являются его частными случаями.

2. По литературным данным рассчитаны параметры кривых растворимости в смешанных растворителях для 43 тройных систем.

3. Обсуждена связь между характером отклонения двойных систем, образующих смешанный растворитель, от идеальности и видом кривой растворимости в таких растворителях. В большинстве систем положительное (отрицательное) отклонение от идеальности сопровождается соответственно положительным (отрицательным) отклонением от идеальной кривой растворимости. В некоторых системах отклонения от идеальной кривой растворимости имеют знакопеременный характер.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
30/IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

- 1 T. Disselkamp. Z. phys. Chemie, 123, 99, 1926.
- 2 Т. Дерренс. Растворители, ГХТИ, Л., 1933.
- 3 J. Mahieu. Bull. soc. chim. Belg., 45, 667, 1936.
- 4 И. Р. Кричевский. ЖФХ, 9, 41, 1937.
- 5 Л. И. Кришталек. Изв. СФХА, 20, 376, 1950.
- 6 А. Г. Стромберг. ЖФХ, 23, 962, 1949.
- 7 L. J. Gordon, R. L. Scott. J. Am. Chem. Soc., 74, 4138, 1952.
- 8 Н. И. Степанов. Успехи химии, 5, 972, 1936.
- 9 А. Н. Киргинцев. ЖФХ, 33, 813, 1959.
- 10 K. Wohl. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 42, 215, 1946.
- 11 J. A. Gerster, T. S. Mertes, A. P. Colburn. Ind. Eng. Chem., 39, 797, 1947.
- 12 D. Yordan, J. A. Gerster, A. P. Colburn; K. Wohl. Chem. Eng. Progr., 46, 601, 1950.
- 13 F. Welty, J. A. Gerster, A. P. Colburn. Ind. Eng. Chem. 43, 162, 1951.
- 14 A. Osol, C. C. Pines. I. Am. Pharm. Soc. 41, 643, 1952.
- 15 O. Anders. Z. phys. Chemie, 164-A, 145, 1933.
- 16 J. W. Marden, M. V. Dover. J. Am. Chem. Soc., 38, 1235, 1916.
- 17 G. Körtum, M. Körtum-Seiler. Z. Naturforschung, 5a, 544, 1950.
- 18 H. G. Anders. Ueber die Löslichkeitsbeeinflussung in gemischten Lösungsmitteln Dissertation, Breslau, 1908.
- 19 А. А. Волков. Максимальная растворимость твердых веществ в смеси двух растворителей. Дисс., Пермь, 1950.
- 20 В. Б. Коган, В. М. Фридман. Справочник по равновесию между жидкостью и паром в бинарных и многокомпонентных системах. Под ред. В. В. Кафарова. Госхимиздат, Л., 1957.

В. К. ВАЛЬЦЕВ,
С. М. АРТАМОНОВА, Л. Х. КРАВЧЕНКО

ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Сообщение II

ОСАЖДЕНИЕ ИЗ РАСПЛАВОВ НИТРАТОВ И НИТРИТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Осаждение оксалатов и сульфатов редкоземельных и щелочноземельных металлов имеет место не только в водных растворах, но и в расплаве нитрата аммония. Однако, как сообщалось ранее [1], аналогия в отношении образования трудно растворимых соединений в расплавленном нитрате аммония и в водных растворах не является полной. Поведение элементов в процессе осаждения зависит не только от свойств элементов, но и от природы растворителя. Поэтому исследования осаждения элементов в новых растворителях могут оказаться перспективными.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований образования нерастворимых соединений редкоземельных, щелочноземельных металлов в новых растворителях, одновременно рассматриваются возможности применения процесса осаждения для разделения и очистки некоторых элементов в расплавах нитратов и нитритов щелочных металлов.

Расплавленные нитраты лития, натрия, калия являются объектами многочисленных исследований. Изучено множество диаграмм плавкости двойных систем типа: нитрат натрия, нитрат кальция, нитрат лития, с одной стороны, и нитраты, сульфаты элементов II группы периодической системы, безводные гидраты окислов щелочных металлов и т. п. — с другой. Это обстоятельство в значительной степени облегчило нашу задачу выбора новых растворителей.

Нитраты лития, натрия, калия, нитрит натрия имеют сравнительно невысокие температуры плавления (300—400° С), низкую упругость пара при температуре, не превышающей температуру плавления на 15—20° С, при этих температурах они сохраняют высокую растворяющую способность.

Растворимость нитратов, сульфатов щелочноземельных металлов, а также сульфатов, безводных гидратов окислов щелочных металлов находится из диаграмм плавкости двойных систем. Растворимость нитрата кальция в нитратах лития, натрия, калия и нитрите натрия равна соответственно: 27% мол. при 234°С [2], 45,9% мол. при 232°С [3], 34% мол. при 174°С и 34% мол. при 172°С [2]. Известна растворимость нитрата стронция в нитрате калия: она равна 25% мол. при 277°С [4]. Растворимость нитрата бария понижается по сравнению с растворимостью нит-

ратов кальция и стронция в нитратах натрия и калия и равна соответственно 12,5% мол. при 294°C и 22,5% мол. при 284°C [5]. Сравнительно низкую растворимость имеют сульфаты лития, натрия, калия в нитратах этих элементов. Она не превышает 2—5% вес. при 250°C — 330°C [6]. Безводные гидраты окислов натрия и калия практически неограниченно растворяются в нитратах и нитритах натрия и калия при температурах, не превышающих температуру плавления соответствующего нитрата на 15—20°C [7]; исключением является растворимость безводного гидрата окиси калия в нитрите натрия, которая составляет 50% мол. при 292°C.

Этими данными, вероятно, исчерпываются все сведения по растворимости интересующих нас веществ в расплавах нитратов и нитритов щелочных металлов. В литературе отсутствуют данные растворимостей нитратов редкоземельных элементов в нитратных и нитритных расплавах щелочных металлов.

Взаимодействие растворенных соединений металлов и осадителей с растворителем может оказывать влияние на процесс осаждения и на образование трудно растворимых соединений.

Из диаграмм плавкости названных выше систем следует, что нитраты стронция и бария не вступают в химическое взаимодействие с нитратами лития, натрия, калия. Нитрат кальция образует химическое соединение с нитратом калия. Сульфаты щелочных металлов — лития, натрия, калия — с нитратами этих металлов дают эвтектические смеси. Гидраты окислов щелочных металлов при растворении в нитратных и нитритных расплавах щелочных металлов вступают во взаимодействие с растворителями, образуя соединения типа $xMeOH \cdot yMeNO_3$, $xMeOH \cdot yMeNO_2$, где $Me—K, Na, x, y=1,2$. Между осадителем и растворителем могут идти реакции обмена [6].

Экспериментальная часть

Методика исследования

Растворы щелочноземельных элементов и неодима в нитратах лития, натрия, калия и нитрите натрия были приготовлены растворением нитратов элементов в нитратах щелочных металлов и нитрите натрия.

Применялись реактивы: литий азотнокислый, натрий азотнокислый, калий азотнокислый, натрий азотистокислый марки ч.д.а., предварительно перекристаллизованные и высушенные; нитраты магния, кальция, стронция, бария марки х.ч., высушенные при 150—180°C; сульфаты лития, натрия, калия, аммония марки х.ч.; оксалат и однозамещенный фосфат аммония марки х.ч.; окись неодима (97,85% по неодиму).

Двойной нитрат неодима и аммония получался сплавлением окисла с нитратом аммония при 200°C. Безводные гидраты щелочей получались по методике, предложенной Бергманом и Решетниковым [6].

Установки, в которых проводились процессы, по устройству мало отличались от установок, описанных ранее. Некоторые из них были приспособлены для фильтрования расплавов под вакуумом. Применение вакуума ускорило процессы фильтрования и промывки. Стеклоплатовая аппаратура иногда заменялась аппаратурой из нержавеющей стали, стеклянные фильтры — металлическими фильтрами из спрессованного под давлением порошка алюминия зернением 0,2—0,3 мм. Температура процессов осаждения, фильтрования, промывки осадков превышала температуру плавления растворителя не более чем на 15—20°C. Концентрация элемента в расплаве составляла до осаждения 2—5% вес.

Поведение элементов при осаждении их из расплавов нитратов лития, натрия, калия и нитрита натрия

В табл. 1 приводятся данные по осаждению щелочноземельных элементов и неодима из расплавов нитратов лития, калия, натрия и нитрита натрия. Для сравнения в таблице помещены результаты опытов с щелочноземельными металлами и неодимом в расплавленном нитрате аммония. Значком О обозначается образование нерастворимого соединения. Значок Н показывает, что нерастворимого соединения при добавлении осадителя не образуется.

Таблица 1

Поведение щелочноземельных металлов и неодима при осаждении из нитратных расплавов лития, натрия, калия, аммония и нитрита натрия

Растворитель	Осаждаемые элементы	Осадители						
		LiOH	NaOH	KOH	(Li, Na, K) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄
LiNO ₃	Магний	О	О	О	Н	Н	О	О
	Кальций	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О
	Стронций	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О
	Барий	Н	Н	Н	Н	Н	Н	О
	Неодим	О	О	О	О	О	О	О
NaNO ₃	Магний	О	О	О	О	О	О	О
	Кальций	О	О	О	О	О	О	О
	Стронций	О	О	О	О	О	О	О
	Барий	Н	О	О	О	О	О	О
	Неодим	О	О	О	О	О	О	О
KNO ₃	Магний	О	О	О	О	О	О	О
	Кальций	О	О	О	О	О	О	О
	Стронций	О	О	О	О	О	О	О
	Барий	О	Н	О	О	О	О	О
	Неодим	О	О	О	О	О	О	О
NH ₄ NO ₃	Магний	Н	Н	Н	О	О	О	О
	Кальций	Н	Н	Н	О	О	О	О
	Стронций	Н	Н	Н	О	О	О	О
	Барий	Н	Н	Н	О	О	О	О
	Неодим	Н	Н	Н	О	О	О	О
NaNO ₂	Кальций	О	О	О	—	Н	О	О
	Стронций	Н	Н	Н	—	Н	О	О

Следует отметить, что расплавленные нитраты лития, натрия, калия и нитрит натрия, если сравнить их с расплавленным нитратом аммония как растворителем, имеют свои особенности. Редкоземельные и щелочноземельные элементы в расплавленных нитратах натрия, калия, нитрите натрия с гидратами окислов щелочных металлов, как показали наши анализы, образуют гидраты нерастворимые в расплавленных растворителях. Возможность образования нерастворимых гидратов металлов в расплавленном нитрате аммония исключается вследствие высокой их растворимости. Высокая растворимость гидратов окислов металлов объясняется высокой растворимостью их нитратов, получающихся в резуль-

тате взаимодействия гидратов с расплавленным нитратом аммония. Гидраты окислов щелочных металлов также вступают в обмен с расплавленным нитратом аммония, поэтому не могут выполнить роль осадителя.

Результаты опытов показывают (см. табл. 1), что свойства элементов в разных растворителях могут меняться в зависимости от природы растворителя. Например, щелочноземельные металлы и неодим образуют трудно растворимые соединения с сульфатами в расплавах нитратов калия, натрия и аммония и не образуют их в расплавах нитрат лития и нитрита натрия. Исключением является поведение неодима в нитрате лития. Образование трудно растворимых соединений со щелочами, сульфатами, оксалатами, фосфатами наблюдается лишь в расплавленных нитратах натрия и калия. В нитрате лития групповым осадителем на щелочноземельные металлы будет только фосфат аммония в нитрите натрия — оксалат и фосфат аммония.

Все щелочноземельные металлы образуют соли, большей частью весьма мало растворимые в воде. Галоидные соли, нитраты, нитриты и ацетаты в воде растворимы. Из щелочноземельных металлов и магния только магний количественно осаждается из водных растворов при действии таких сильных щелочей, как NaOH, KOH. Факты показывают, что химия водных растворов этих элементов одинакова, чем и объясняется трудность их разделения.

В исследуемых нитратах натрия, калия и аммония щелочноземельные металлы, как и в водных растворах, образуют трудно растворимые соединения с сульфатами, фосфатами, оксалатами щелочных металлов и аммония. Однако эту аналогию нельзя считать полной вследствие специфического действия гидроокисей щелочных металлов, которые количественно осаждают щелочноземельные элементы из расплавов нитратов натрия и калия.

При действии на нитритные растворы нитратов кальция и стронция безводными гидроокисями щелочных металлов проявляется различие в поведении таких близко сходных по свойствам элементов, как кальций и стронций. Кальций осаждается щелочами лития, натрия, калия. Стронций в этих условиях не осаждается. Совершенно отлично от других щелочноземельных металлов ведет себя барий в нитратах натрия и калия, а также магний в нитрате лития.

В отношении образования трудно растворимых соединений в водных растворах сходство щелочноземельных и редкоземельных элементов очевидно, тоже наблюдается и в расплавах нитратов натрия, калия и аммония. Однако в расплавленном нитрате лития поведение неодима и щелочноземельных металлов различно. Неодим в отличие от кальция, стронция, бария осаждается щелочами и сульфатами щелочных металлов и аммония.

Сопоставляя свойства щелочноземельных элементов в расплавленных нитратах лития, натрия, калия и нитрите натрия, можно наметить такой план разделения щелочноземельных металлов: магний, кальций, стронций отделяются от бария осаждением их гидроокисью натрия в нитрате калия; магний отделяется от щелочноземельных металлов в нитрате лития; разделение кальция и стронция можно осуществить в нитрите натрия.

На примере неодима можно показать возможность отделения редкоземельных элементов от бария, кальция и стронция в нитрате лития. В доказательство мы провели специальные опыты по разделению бария и стронция, неодима и кальция, а также очистку стронция от кальция. Условия разделения элементов методом осаждения не отличались от условий, описанных выше. Анализы выполнялись спектрохимическим

методом*. Эффективность разделения оценивалась по распределению элементов между осадком и фильтратом. В табл. 2 есть данные по распределению неодима и кальция между фильтратом и осадком, полученным при осаждении неодима гидратом окиси натрия в расплавленном нитрате лития. В осадке, как видно из табл. 2, получается неодим сравнительно высокой чистоты, что указывает на высокую селективность процесса, не зависящую от состава исходной смеси.

Было проведено 8 опытов по разделению бария и стронция в расплавленном нитрате калия. Стронций из смеси его с барием осаждался

Таблица 2
Результаты распределения неодима и кальция в осадке и фильтрате

Вес исходной смеси окислов, г	Состав исходной смеси, % окислов		Содержание Nd и Ca в осадке, % окислов		Содержание Nd и Ca в фильтрате, % окислов	
	Nd	Ca	Nd	Ca	Ca	Nd
0,6766	17,23	82,77	99,8	0,2	99,96	0,04
0,6416	45,44	54,56	99,8	0,2	99,88	0,12
0,3158	46,17	53,83	99,8	0,2	99,95	0,05
0,6165	76,92	23,08	99,9	0,1	99,93	0,07
0,3033	76,92	23,08	99,9	0,1	99,94	0,06

безводным гидратом окиси натрия. Фильтрат и осадок после разделения анализировались. Результаты анализа помещены в табл. 3. Точность анализов составляла 5% отн. Результаты анализа показывают высокую степень разделения, практически не зависящую от соотношения весовых процентов элементов в исходной смеси.

Таблица 3
Результаты распределения бария и стронция в осадке и в фильтрате

Вес исходной смеси, г нитратов	Состав исходной смеси, %		Содержание Sr и Ba в осадке, %		Содержание Ba и Sr в фильтрате, %	
	Ba	Sr	Sr	Ba	Ba	Sr
0,4574	25	75	99	1	—	—
0,4574	25	75	99	1	92,2	7,8
0,2000	29,7	70,3	98,6	1,4	97	3
0,4318	50	50	99	1	—	—
0,4318	50	50	97	3	—	—
0,2000	56	44	99	1	—	—
0,4061	75	25	98,8	1,2	99	1
0,4061	75	25	99	1	99	1

Для разделения стронция и кальция была взята смесь следующего состава: нитрат кальция — 0,1227 г, нитрат стронция — 0,4821 г, нитрит натрия — 27,0 г, гидрат окиси калия — 0,5 г. В результате получилась окись стронция чистотой 99,4%. В исходной смеси содержалось 85,7% стронция в пересчете на окислы.

* Анализы выполнялись Н. Ф. Мелехиной, М. Ф. Пырьевым, П. А. Скрипкиной.

Обсуждение результатов

1. При разделении элементов в расплавленных нитратах и нитритах щелочных металлов и аммония процесс следует проводить в пределах температур, при которых нитраты разделяемых элементов не теряют устойчивости. Нитраты редкоземельных элементов также устойчивы в расплавленных нитратах лития, натрия, калия, если температура процесса не превышает температуру плавления растворителя на 15—20°C. Однако следует предположить, что нитраты редкоземельных элементов менее устойчивы, чем нитраты щелочноземельных металлов.

По нашим наблюдениям, нитраты тория и уранила в расплавах нитратов щелочных металлов очень неустойчивы.

Опыты показывают, что нитрат уранила разлагается в расплавленном нитрате калия (тем. пл. 333°C, темп. процесса 350°C), в нитрате лития (тем. пл. 261°C, темп. процесса 275°C). Это обстоятельство несколько ограничивает возможность использования рассматриваемых методов для разделения таких элементов, нитраты которых не устойчивы в расплавленных нитратах калия, натрия и лития как наиболее доступных растворителей. В этом случае приходится подбирать растворители с температурой плавления, не нарушающей устойчивости этих нитратов. Например, выбирать низкотемпературные эвтетические смеси из нитратов калия, натрия, лития. Устойчивость может, по-видимому, зависеть также и от способности нитратов элементов вступать во взаимодействие с растворителем. Такие реакции могут давать продукты, мало растворимые в растворителе.

Очень низкую растворимость имеют нитраты редкоземельных элементов в нитрите натрия при 300°C и сравнительно высокую — в нитрате калия при 350°C. Это различие нельзя объяснить повышением температуры, так как растворимость нитратов редкоземельных элементов очень низка и в нитрите калия при 450°C. Мало растворяются в подобных условиях также нитраты щелочноземельных элементов.

2. Сопоставляя имеющиеся в нашем распоряжении факты, нельзя не сказать о влиянии на осаждение процесса взаимодействия растворенных соединений металлов и осадителей с растворителем. Эти далеко не полные данные получаются в основном из исследования бинарных систем: состав — свойство. Известно, что кальций и магний в нитратных расплавах щелочных металлов образуют химические соединения, в тех же условиях стронций и барий не взаимодействуют с растворителем. Однако это ни в какой мере не отражается на осаждении всей группы металлов сульфатами, оксалатами, фосфатами аммония и щелочных металлов. Видимо, такой характер взаимодействия не оказывает специфического влияния на осаждение кальция и магния.

Известно, что гидраты окислов щелочных металлов при растворении в нитратных и нитритных расплавах щелочных металлов взаимодействуют с растворителем.

Действие гидратов щелочей на растворители одинаково: все они образуют однотипные соединения с растворителем. Но факты показывают специфическое действие щелочей на осаждение кальция, стронция в нитрате натрия и бария в нитратах натрия и калия, которое, видимо, не находится в близкой зависимости от взаимодействия их с растворителями.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Вальцев, С. М. Артамонова, Н. Ф. Дидора, Л. Х. Кравченко. Изв. СО АН СССР, № 4, 1961.
2. П. И. Проценко, З. И. Белова. ЖНХ, II, вып. 11 (1957).
3. П. И. Проценко, А. Г. Бергман. ЖОХ, XX, вып. 8, (1950).
4. М. В. Токарева, А. Г. Бергман. ЖНХ, II, вып. 8, (1957).
5. П. И. Проценко, А. Г. Бергман. ЖОХ, XXI, вып. 9 (1951).
6. Техническая энциклопедия, 6. 174, 176, 178, (1931).
7. А. Г. Бергман, Н. А. Решетников, Изв. сектора физ.-хим. анализа, XXV, 208, (1954).

А. П. САМОДЕЛОВ

СОРБЦИЯ СКАНДИЯ ИОНИТАМИ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ, СЕРНОЙ, СОЛЯНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ

Процессы ионного обмена находят все более широкое применение в технологической практике. Поэтому изучению сорбции отдельных элементов ионитами из различных сред посвящено много работ. Сорбция скандия катионитом и его хроматографическое отделение от иттрия и лантана были детально изучены Радхакришна [1]. Опыты проводились в динамических условиях на колонке катионита амберлит IR-100 в водородной форме с растворами азотной кислоты. Сорбция скандия, иттрия и лантана из солянокислых сред анионитом и их разделение было изучено Краусом, Нильсоном и Смитом [2]. Опыты проводились на сильноосновном анионите дауэкс 1в 7—12М растворе HCl. Установлено, что при 12М HCl сорбируемость скандия значительно выше сорбируемости иттрия и лантана при количественном отделении скандия от них в этих условиях. Данных по сорбции скандия из кислых сред на отечественных ионитах в литературе нет.

Целью настоящей работы было изучение сорбции скандия из растворов азотной, серной, соляной и хлорной кислот в зависимости от их концентрации различными ионитами для нахождения оптимальных условий сорбции и выбора ионита, наиболее полно удовлетворяющего требованиям извлечения и отделения скандия от примесей.

Экспериментальная часть

Все растворы готовились путем растворения окиси скандия (чистота 99%) в соответствующих кислотах. При работе применялись азотная, серная и соляная марки «х.ч.» кислоты. Хлорная кислота применялась марки «особой чистоты», уд. вес 1,525. В работе использовались аниониты АН-1, АН-2Ф, ЭДЭ-10П, АВ-16, АН-31 и катиониты КУ-1, КУ-2, КУ-5М, КУ-21, КБ-4.

Характеристика ионитов:

КУ-1 — полуфункциональный сульфокатионит (активные группы HSO_3^- и OH^-) на основе парафенолсульфокислоты и формальдегида; КУ-2 — монофункциональный полистирольный сульфокатионит; КУ-5М и КУ-21 — монофункциональные сульфокатиониты на основе сульфонафталина и формальдегида; КБ-4 — слабокислотный катионит на основе метакриловой кислоты и дивинилбензола (активная группа COOH^- в ядре); АН-1 — слабоосновный анионит на основе меламина и формальдегида (в качестве ионогенных активных групп содержит слабоосновные вторичные и третичные аминогруппы); АН-2Ф — среднеосновный анионит на основе полиэтиленполиаминов и метилольных производных фенолов (активными группами являются вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда); ЭДЭ-10П — среднеосновный анионит на основе полиэтиленполиаминов и эпихлоргидрина; АВ-16 — сильноосновный анионит на основе аллиламинов и пиридиновых оснований (активные группы — сильноосновные четвертичные, вторичные и третичные алифатической аминогруппы); АН-31 — сильноосновный анионит на основе аллиламинов (активные группы — NH_2 , = NH).

Крупность частиц ионитов составляла 0,5—0,4 мм. Для работы катиониты КУ-2, КУ-1, КУ-5М, КУ-21 переводились в водородную форму; катионит КБ-4 переводился в натриевую форму. Аниониты переводились в форму аниона соответствующей рабочей среды.

В работе использовался статический метод исследования сорбции [3], метод отдельных навесок. Точную навеску воздушно-сухого ионита встряхивали с определенным объемом исследуемого раствора до наступления равновесия*, затем брались аликвотные порции раствора и определялось количество несорбированного элемента методом спектрального анализа. По данным анализа, вычислялся коэффициент распределения и процент сорбции по формулам:

$$K_p = \frac{M_1}{M - M_1} \cdot \frac{v}{m},$$

$$P = \frac{M_1}{M} \cdot 100,$$

где K_p — коэффициент распределения,

P — процент сорбции,

M — общее количество элемента в исходном растворе,

M_1 — количество элемента, сорбированного ионитом,

m — масса ионита,

v — объем раствора.

Сорбция скандия на катионитах изучалась в пределах кислотности от 0,1 N до 4 N, а в случае анионитов — от 1 N до 10 N. Результаты опытов представлены в виде зависимости $\lg K_p$ скандия от нормальности кислот в растворах.

Опыты по сорбции скандия из растворов соляной кислоты и хлористого натрия

Результаты опытов по сорбции скандия на катионитах КУ-1, КУ-2, КУ-5М, КУ-21 и на анионитах АВ-16 в Cl^- форме и АН-31 в OH^- форме представлены на рис. 1 и 2.

Сорбция скандия на слабоосновном анионите АН-1 отсутствует в пределах 1—10 N HCl. На среднеосновных анионитах АН-2Ф и ЭДЭ-10П при 10 N HCl сорбция скандия составляет 15 и 40% соответственно.

Влияние посторонних солей на сорбцию скандия изучалось с катионитом КУ-2 при различном содержании хлористого натрия в растворе. В исходный раствор 0,5 N HCl вносилась навеска хлористого натрия, и затем раствор встряхивался с навеской ионита до наступления равновесия. Результаты приведены на рис. 3.

Как видно из результатов опытов, с увеличением кислотности растворов сорбция скандия из растворов соляной кислоты снижается, что объясняется переходом ионной формы скандия в нейтральную соль и анионный комплекс. Наиболее удовлетворительные данные по сорбции скандия на катионитах получены с катионитами КУ-2 и КУ-5М: их емкость при 0,1 N HCl составляет 45—50 мг скандия на 1 г ионита. Данные опытов по сорбции скандия на сильноосновном анионите АН-31 указывают на закономерное увеличение комплексной формы скандия в солянокислой среде с увеличением кислотности от 6 N HCl до 10 N HCl.

* Время наступления равновесия определялось предварительными опытами. Равновесие считалось достигнутым, если при дальнейшем соприкосновении раствора с ионитом концентрация скандия в растворе оставалась постоянной.

Повышенная сорбция скандия на анионите АВ-16 из растворов 1—4 N HCl по сравнению с сорбцией из растворов 4—10 N HCl объясняется комплексобразованием скандия с пиридиновыми основаниями ионита, и доля этого вида сорбции снижается с ростом кислотности раствора.

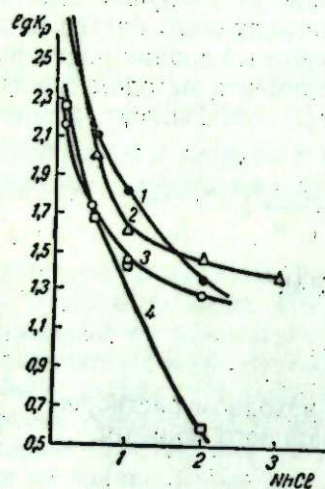


Рис. 1. Зависимость lgK_p скандия от HCl для катионитов. 1 — КУ-2; 2 — КУ-5М; 3 — КУ-1; 4 — КУ-21.

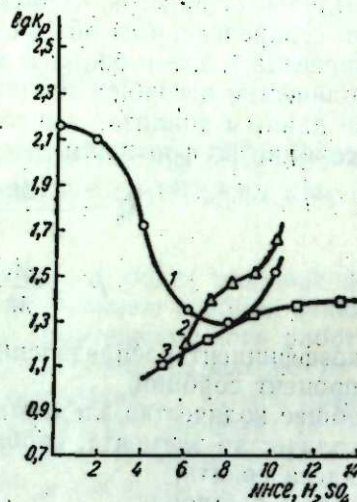


Рис. 2. Зависимость lgK_p скандия от NHCl, NH_2SO_4 для катионитов. 1 — АВ-16; 2 — АН-31 в растворах HCl; 3 — АН-1 в растворах H_2SO_4 .

Опыты по сорбции скандия из растворов серной кислоты и сернокислого натрия

Сорбция скандия из растворов серной кислоты в зависимости от ее концентрации изучалась на катионитах КУ-1, КУ-2 и анионите АН-1 в SO_4^{2-} форме. Удалось установить, что на катионите КУ-1 при кислотности выше 0,5 N H_2SO_4 скандий из растворов не сорбируется. Для концентрации 0,1 N H_2SO_4 $K_p = 72,3$, а для 0,5 N H_2SO_4 $K_p = 4,4$. Сорбция скандия на катионите КУ-2 из 0,1 N раствора серной кислоты с 0,5 N концентрацией сернокислого натрия не наблюдается, очевидно, ввиду образования двойного сульфата скандия — натрия. Наблюдается незначительная сорбция скандия анионитом, которая в пределах 0,5 N —

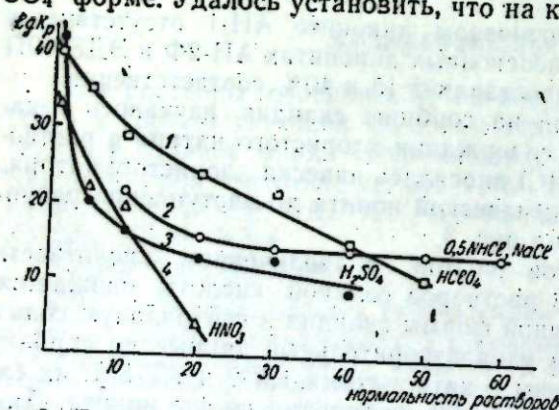


Рис. 3. Зависимость lgK_p скандия для катионита КУ-2 в растворах. 1 — $HClO_4$; 2 — NaCl; 3 — H_2SO_4 ; 4 — HNO_3 .

13 N H_2SO_4 остается приблизительно постоянной (см. рис. 2 и 3). Следует отметить, что растворимость сульфата скандия в значительной степени зависит от концентрации серной кислоты и составляет 0,655 г/л в 22,5 N H_2SO_4 .

Опыты по сорбции скандия из растворов азотной кислоты

Сорбция скандия из растворов азотной кислоты изучалась на катионитах КУ-2 и КБ-4. Сорбция скандия на катионите КБ-4 в Na^+ форме отсутствует в пределах 0,1—4 N HNO_3 . Результаты опыта по сорбции скандия на КУ-2 приведены на рис. 3.

Опыты по сорбции скандия из растворов хлорной кислоты и перхлората натрия

Результаты опытов по сорбции скандия на КУ-2 из растворов хлорной кислоты в зависимости от концентрации кислоты представлены на рис. 3. Сорбция скандия на анионите АВ-16 в ClO_4^- форме в пределах кислотности 1—8 N $HClO_4$ отсутствует. Сорбция скандия на катионите КУ-2 из 0,1 N раствора хлорной кислоты с различной концентрацией перхлората натрия (до 1 N $NaClO_4$) не зависит от концентрации последнего. Сравнение сорбции на катионите и анионите из данных растворов дает основание полагать, что в растворах хлорной кислоты скандий находится в двух формах, а именно, в ионной форме и в форме нейтральной соли — перхлората скандия. Комплексобразование скандия с перхлоратом натрия в данных растворах отсутствует.

Сравнение полученных результатов по сорбции скандия с данными И. К. Цитович [4] по сорбции элементов большого четвертого периода из растворов соляной кислоты катионитом КУ-2 дает основание полагать, что при кислотности раствора 1 N HCl можно полностью отделить скандий от кобальта, хрома, марганца и в значительной степени от железа, меди, титана, никеля.

Выводы

1. Изучена сорбция скандия на отечественных ионитах из растворов азотной, серной, соляной и хлорной кислот в зависимости от их концентрации.
2. На основании полученных экспериментальных данных установлено, что наиболее эффективно сорбируют скандий из слабокислых сред катиониты КУ-2, КУ-5М и анионит АВ-16.

Поступила в редакцию
14/VII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Radhakrishna, Anal. Chim. Acta, 8 (2), 140—145 (1953).
2. A. Kraus, F. Nelson, G. Smith, J. phys. Chem. 58 (1), 11—17 (1954).
3. В. И. Парамонова, А. Н. Сергеев, ЖНХ, III, 1, 215 (1958).
4. И. К. Цитович, ДАН, 128, 5 (1959).

Н. Е. ПОДКЛЕТНОВ

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ УГЛУБЛЕННОГО ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕФТЕЙ*

Исследование химического состава нефтей имеет большое значение для решения технологических вопросов, связанных с рациональной их переработкой, и задач геохимического характера, в том числе проблемы генезиса нефти.

Изучение состава нефтей затруднено наличием в них большого количества близких по физическим и химическим свойствам соединений — изомеров и гомологов. Об общем количестве соединений в нефти ясного представления нет, что же касается бензиновых фракций, выкипающих до 180°, то, по расчетам Россини, они содержат ~ 400 углеводородов. Из них в настоящее время найдено примерно 200 индивидуальных углеводородов, составляющих 80—90% от веса бензина. В более высококипящей части картина значительно сложнее: количество углеводородов растет с повышением температуры, увеличивается содержание соединений с гетероатомами, появляются вещества смешанной, насыщенно ароматической природы с высоким молекулярным весом. Соединения, выкипающие при температуре выше 200°, могут быть охарактеризованы главным образом только по групповому и структурно-групповому составу.

Для исследования химического состава нефтей в последнее время используют преимущественно физические и физико-химические методы. Так, при исследовании индивидуального углеводородного состава применяют дистилляцию, жидкостную хроматографию, дегидрогенизационный катализ, оптические методы (спектры поглощения в ультрафиолетовом и инфракрасном свете, спектры комбинационного рассеяния, рефрактометрия), масс-спектрометрию, а для изучения группового и структурно-группового состава также и усовершенствованный, «кольцевой» метод. Общим принципом при этом является предварительное максимальное упрощение состава изучаемых фракций.

К недостаткам этих методов относятся в первую очередь длительность и трудоемкость анализов, связанные с большим количеством исходного вещества, необходимость в дефицитном и дорогостоящем оборудовании, в кадрах высокой квалификации. Все это делает невозможным применение указанных методов для массовых детализированных анализов состава нефтяных фракций без чего трудно, а во многих случаях и вообще нельзя провести глубокое изучение нефтей какого-либо месторождения с геохимической и технологической точек зрения.

За последние годы широкое распространение получил новый метод исследования, называемый газожидкостной хроматографией, явившийся

ся результатом последовательного развития идеи хроматографического разделения М. С. Цвета. Благодаря высокой степени разделения, относительной простоте оборудования, а главное — быстрой скорости проведения анализа этот метод, по нашему мнению, должен сыграть значительную роль в расширении знаний о составе нефтей. Со времени появления в печати работы Джеймса и Мартина в 1952 г. [1] газожидкостная хроматография получила значительное распространение в исследовательской практике в основном для разделения сложных органических смесей, успешно конкурируя с общепринятым методом разделения, путем аналитической дистилляции.

Помимо анализа нефтей и их вторичных продуктов, с помощью газожидкостной хроматографии решается широкий круг вопросов, например, определение активной поверхности катализаторов и адсорбентов [2], разделение рацематов [3], определение молекулярного веса [4], получение чистых веществ в препаративных целях (чистотой до 99,9999%) [5], разделение фенолов в основном в виде эфиров, в частности триметилсилиловых [6], изучение изотопного состава, анализ смесей спиртов, кетонов, аминов, алкалоидов, жирных кислот, стероидов и т. д.

Сущность метода и область применения описаны в многочисленных работах [7], в том числе в опубликованных на русском языке монографиях Филлипса [8] и Кейлеманса [9], обзорных статьях Фукса [10] и автора совместно с Брянской [11].

Явление, благодаря которому происходит разделение, заключается в многократном перераспределении разделяемых паров между движущимся газом и неподвижной фазой. Такой фазой является жидкость, нанесенная на носитель, помещенный в колонку, или покрывающая стенки капиллярной колонки без носителя.

Установка для газожидкостной хроматографии состоит из следующих главных частей: колонки, в которой происходит разделение, детектора — приспособления для регистрации выходящих из колонки разделенных паров, и самописца — аппарата для записи результатов, по которым можно идентифицировать соединения и дать его количественную оценку. (Для примера ниже описывается установка двойного хроматографа). В результате для каждого соединения или группы соединений имеется кривая, показывающая, что концентрация паров, выходящих из колонки, вначале увеличивается, доходит до максимума и затем падает.

Качественная расшифровка производится с помощью предварительного калибрования по индивидуальным соединениям. Время выхода максимума является тем критерием, который позволяет идентифицировать вещество. Это время связано с «удерживаемым объемом», т. е. тем объемом газа, который необходимо пропустить через колонку до появления максимума пика. Можно также характеризовать соединение, пользуясь найденными зависимостями для удерживаемых объемов, представляющими собой прямые линии. Одна из них позволяет определить, сколько атомов углерода содержится в данном соединении [12], другая — охарактеризовать его химическую природу [13]. Для количественной оценки большинство исследователей применяет следующий способ расчета: площадь всех пиков принимают за 100%, и процент площади каждого пика, выражаемый обычно в весовых процентах, дает количественное содержание данного соединения в анализируемой смеси.

Переходя к вопросу о том, что сделано в области изучения состава нефтей с помощью метода газожидкостной хроматографии, следует отметить, что большинство опубликованных работ касается анализа нефтяных газов, а также легколетучих фракций, содержащих углеводо-

* Доложено на Объединенном ученом совете по химическим наукам СО АН СССР 7 апреля 1960 г.

роды до C_5 . Анализ таких смесей является относительно несложной задачей, так как в этом случае речь идет о разделении примерно 10 компонентов, а не сотен соединений, как это имеет место при исследовании бензинолигроиновых и других более высококипящих нефтяных фракций.

Работы такого рода относятся преимущественно к фракциям вторичного происхождения. Среди них можно указать на изучение катализатора дегидрирования изопентана в изоамиле и изопрене, затем пентаамиленовой фракции бензина каталитического крекинга и газового бензина, представляющих собой десятикомпонентные смеси олефинового типа. Такие анализы проведены Жуховицким и Казанским с сотрудниками [14], которые сочетали этот метод с методом хроматермографии.

Бродский и Лавровский с соавторами [15] исследовали состав ряда фракций непредельных соединений — продуктов высокоскоростного крекинга мазута, не содержащих углеводородов выше C_6 , изучали также газы дегидрогенизации бутана [16] и другие.

Переходя к анализу более высококипящих жидких фракций, следует указать на большое количество опубликованных работ по разделению модельных смесей. Среди них можно указать на анализ бензиновой смеси, составленной из 52 углеводородов [17], смеси продуктов дегидрогенизации декалина [18], смеси из 25 насыщенных углеводородов $C_5 - C_7$ [19] и т. д.

Что касается исследований детализированного состава природных нефтяных фракций и высококипящих продуктов нефтепереработки, то таких работ значительно меньше. Опубликован ряд статей по анализу фракции петролейного эфира (Хаслан и Джеффс [20], Джеймс и Мартин [21] и др.). Этим ученым в течение нескольких часов удавалось разделить, идентифицировать и дать количественную оценку 15—20 углеводородам насыщенного характера. Следует отметить также опубликованный недавно анализ 11 низкокипящих серусодержащих соединений, обнаруженных в иранской нефти [22]. Это исследование проводилось в сочетании с масс-спектрометрическим методом.

Бредфорд с сотрудниками [23] обнаружил 16 компонентов ароматического и насыщенного характера в образце бензина, выкипающего в интервале $50 - 146^\circ$, и добавочно 16 компонентов с помощью масс-спектрометрии.

Уайтхем [24] провел анализ нефтяной фракции, отобранной при температуре $170 - 260^\circ$. Он уловил пары, соответствующие одному участку (фактически одному пику), сконденсировал их по выходе из детектора, и исследовал выделенную пробу на масс-спектрометре. Полученные данные говорят о сложности анализа такой фракции, о многокомпонентности ее состава. Методом газожидкостной хроматографии изучены отдельные фракции нормальных парафинов — $C_1 - C_{24}$ [25], $C_{12} - C_{19}$ [26], $C_{12} - C_{30}$ [27], $C_{20} - C_{30}$ [28].

Газожидкостная хроматография еще далеко не исчерпала своих возможностей. Весьма многообещающим является применение капиллярных хроматографических колонок, изготовленных из металла [29], нейлона [30] или пирекса [31] с ионизационным (радиологическим) детектором [32]. На таких колонках удается, например, решить такую сложную задачу, как полное разделение мета- и параксилолов, применяя в качестве стационарной фазы 7-, 8-бензохинолин [33].

В последние 1—2 года замечается тенденция к изучению высококипящих смесей. Перспективными для этой цели могут быть существующие установки, представляющие собой газожидкостную хроматографическую колонку, работающую при температурах до $400 - 600^\circ$ [34], разделенные пары веществ из которой непрерывно поступают в импульс-

ный масс-спектрометр [35] или в инфракрасный [36] или ультрафиолетовый спектрографы [37]. Интересно, что в качестве неподвижной фазы, практически нелетучей при таких высоких температурах, предложено применять стеараты тяжелых металлов и расплавы неорганических солей [38].

Для исследования высококипящих нефтяных фракций можно также использовать хроматографические колонки больших габаритов, и, сконденсировав пары узкой фракции, изучать ее другими методами. Во всяком случае, очевидно, что массовое детализированное исследование нефтяных фракций лигроиново-керосинового интервала становится вполне реальным.

Исследование нефтей Сахалина

В Сахалинском комплексном научно-исследовательском институте СО АН СССР с 1955 г. проводится детализированное исследование химического состава нефтей Сахалина. На основании полученных данных будут даны рекомендации по более рациональной технологической переработке сахалинских нефтей. Имеется в виду использование бензинолигроиновых фракций этих нефтей в качестве сырьевой базы для организации на Дальнем Востоке или в Восточной Сибири самостоятельной нефтехимической промышленности. Помимо этого, данные химического

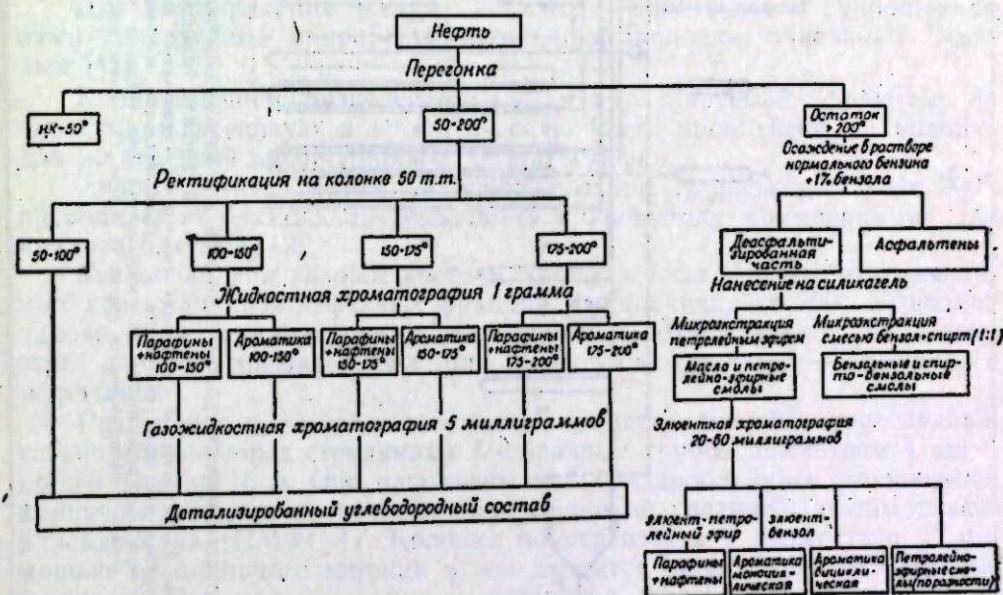


Рис. 1. Схема детализированного исследования нефти по ускоренному микрометоду.

состава нефтей будут использованы для выводов геохимического характера. Можно предположить, что выявление закономерностей в распределении индивидуальных углеводородов по разрезу многопластовых месторождений и по простиранью пластов и вкрест простиранья, поможет в решении вопросов, связанных с формированием нефтяных месторождений (миграция), позволит характеризовать месторождение и пласт (корреляция).

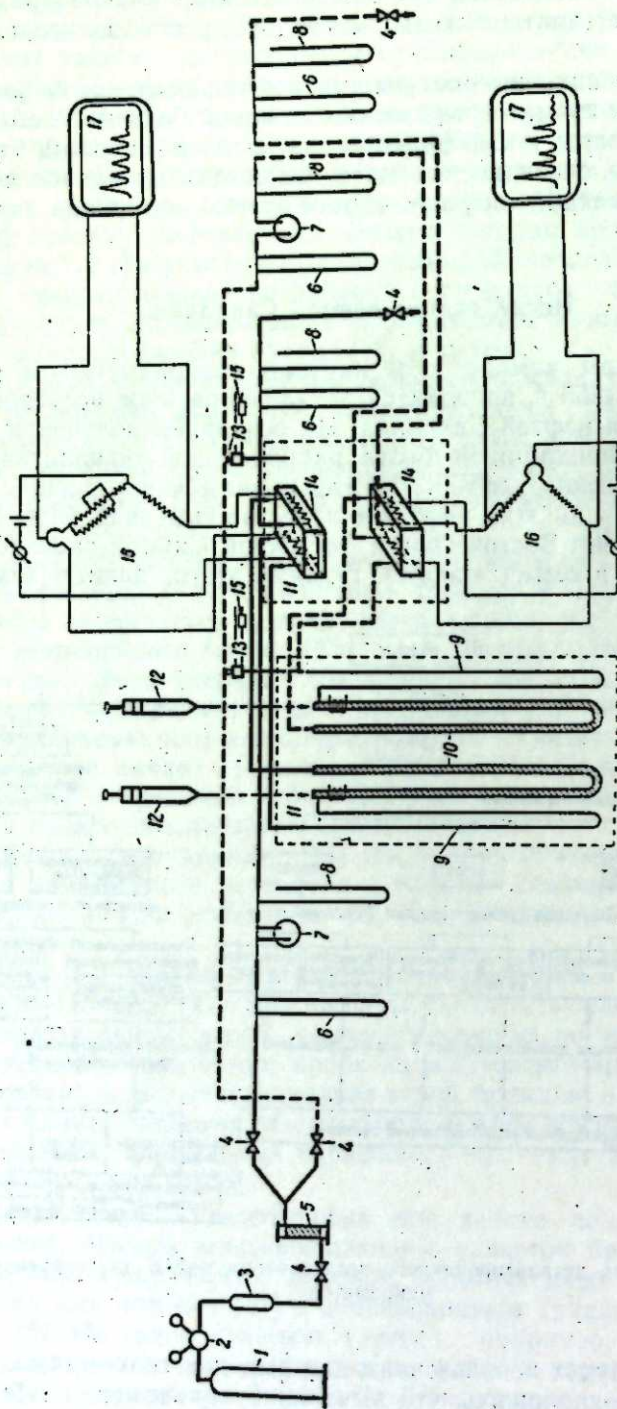


Рис. 2. Схема двойного хроматографа—установки для газожидкостной хроматографии нефтяных фракций, выкипающих в интервале температур 50—200°.

1 — баллон с газом, 2 — редуктор, 3 — буферная емкость, 4 — игольчатый вентиль, 5 — колонка для сушки гелия, 6 — ресометр, 7 — ловушка, 8 — манометр, 9 — трубка для подогрева гелия, 10 — разделительная колонка (огнесупор с 20% полиметилфенилсилоксана), 11 — термостат, 12 — электроспираль для подогрева пробы, 13 — микрошприц для введения анализируемой жидкости, 14 — контактный термометр, 15 — детектор теплопроводности паров, 16 — реле, 17 — плечи моста Уитстона, 18 — электронный самописец.

Применив первоначально разработанный коллективами двух институтов АН СССР так называемый комбинированный метод [39], сочетающий дистилляцию, жидкостную хроматографию и исследование спектров комбинационного рассеяния, удалось расшифровать индивидуальный углеводородный состав фракций, выкипающих до 175°, пяти нефтей [40], затратив на изучение фракций одной нефти 10 человеко-месяцев. Это находится в пределах официальной нормы времени. Однако на основании полученных данных нельзя было решить поставленной задачи, учитывая к тому же многообразие состава сахалинских нефтей и значительную изменчивость состава даже в пределах одного месторождения. В связи с этим возникла необходимость в методе ускоренного детализированного анализа, дающего возможность получить массовые данные.

Такой метод ускоренного микроанализа нефти был разработан нами (схема анализа показана на рис. 1). Анализ бензино-лигроиновой фракции осуществляется с помощью газожидкостной хроматографии. За 14 часов работы на хроматографе во фракции, выкипающей в интервале температур 50—200°, удается найти 170 индивидуальных углеводородов и количественно охарактеризовать ~60 групп с узким углеводородным составом. Температурные пределы семи фракций, указанные в схеме анализа на рис. 1, были установлены в результате специального исследования, проведенного с контролем состава выделенных фракций по спектрам комбинационного рассеяния.

Для ректификации малых количеств применяется упрощенная нами конструкция микроректификационной колонки, описанная Левиным [41].

Количественное разделение 1—2 мл анализируемой фракции на парафино-нафтеновую и ароматическую часть проводится на колонке для жидкостной адсорбционной хроматографии.

Анализ остатка нефти, выкипающего при температуре выше 200°, проводится по несколько измененному микрометоду, применяемому для анализа битумов [42].

Установка для газожидкостной хроматографии, разработанная нами с целью анализа нефтяных фракций, выкипающих до 200°, позволяет одновременно анализировать два образца. Соответственно на схеме этого двойного хроматографа (рис. 2) имеются две линии — сплошная и штриховая.

Разделение происходит в колонке, представляющей ряд последовательно соединенных стеклянных U-образных трубок диаметром 4 мм и общей длиной 16 м. Они наполнены мелкоизмельченным огнеупорным кирпичом, частицы которого покрыты тонкой пленкой полиметилфенилсилоксана (ПМФС-4). Колонка подогревается в термостате. С помощью специального шприца в нее вводится около 5 мг исследуемой жидкости. Попадая в колонку, в поток газа, жидкость испаряется, и ее пары проносятся газом-носителем (гелием) в датчик, реагирующий на изменение теплопроводности паров, помещенный в термостат. Датчик представляет собой металлический блок, в каналах которого находятся две спирали из вольфрамовой проволоки диаметром 20 мк, являющиеся двумя плечами моста Уитстона. Объем каждого канала составляет 0,1 мл, а сопротивление спирали — 70 ом. При поступлении в детектор паров с различной теплопроводностью происходит разбалансировка моста и возникает электрический ток от элемента моста (аккумулятор — 18 в; ток — 230 ма), который записывается электронным самописцем ЭПП-0,9 М1 со шкалой на 10 мв. Отметим, что имеются различные детекторы: основанные на замерах плотности паров ионизационного тока,

возникающего при действии на пары радиоактивных излучений (бета- или гамма-лучей), теплоты сгорания выходящих из колонки паров в пламени водорода и т. д. Пары после датчика выпускаются в атмосферу или могут конденсироваться для изучения другими способами.

Для отработки оптимальных режимов проведено более 100 опытов на модельных смесях. В качестве примера можно привести разделение четырех компонентов с C_6 — 2-метилпентана, норм. гексана, бензола и циклогексана. Анализ продолжается пять минут на укороченной колонке в 1 м, и бензол, отличающийся от циклогексана по температуре кипения на $0,6^\circ$, отделяется полностью. Нахождение оптимальных условий разделения является обязательным этапом, вполне оправдывающим затраченное на него время. При этом следует принять во внимание значительное число влияющих на работу хроматографа факторов.

Для исследования автором отобрано около 100 проб нефтей следующих основных промышленных месторождений северо-востока Сахалина: Эхаби, Восточное Эхаби, Тунгор, Паромай, Сабо, Некрасовка, Одопту. Нефти взяты из отдельных скважин, на выкиде, до поступления их в сборники, а в случае фонтанирующих скважин — из трапа.

В течение ближайшего времени исследование всех отобранных нефтей по схеме ускоренного микроанализа будет закончено. Для контроля состав 50 фракций, выкипающих в пределах $50-200^\circ$, изучается масс-спектрометрическим методом во Всесоюзном научно-исследовательском институте нефтепереработки (ВНИИ НП). Следует отметить, что эта работа, проводимая совместно с сотрудниками ВНИИ НП К. И. Зиминной и А. А. Поляковой, представляет самостоятельный научный интерес, так как до сих пор сопоставление методов газожидкостной хроматографии и масс-спектрометрии проводилось только на искусственных смесях или единичных фракциях [43].

Уже предварительное ознакомление с индивидуальным углеводородным составом исследованных фракций позволяет сделать вывод о возможности использования газожидкостной хроматографии в некоторых случаях для химической корреляции нефтяных пластов. В качестве примера можно привести пласт 27 месторождения Восточное Эхаби (северо-восток о. Сахалина). Нефти из семи скважин этого пласта имеют практически одинаковый состав по основным углеводородам составляющим фракции, выкипающие в пределах температур $50-100^\circ$ и $100-150^\circ$. На рис. 3 и 4 изображены соответственно хроматограммы фракций $50-100^\circ$ и насыщенной части фракции $100-150^\circ$, характерные для нефти 27 пласта.

Нефти же разных пластов одного или различных месторождений, заметно отличаются по количественному содержанию основных углеводородов, выкипающих в пределах температур $50-150^\circ$. Хроматограммы получены при следующих условиях опыта: длина колонки 16 м, диаметр колонки — 4 мм, неподвижная фаза — огнеупорный кирпич 30—50 меш с 20% полиметилфенилсилоксана, газ-носитель гелий, скорость газа 20 мл/мин, давление на входе 1900 мм рт. ст., давление на выходе 765 мм рт. ст., температура колонки $80^\circ \pm 0,5^\circ$, вес пробы порядка 5 мг, в качестве стандарта применялся ацетон.

Помимо прямогонных бензино-лигроиновых фракций, нами исследован на хроматографе состав катализаторов, полученных при платформинге товарного бензина из сахалинской нефти.

Для выявления ресурсов ароматических углеводородов, выкипающих выше 150° , намечено проведение платформинга и бензино-лигроиновой фракции $70-170^\circ$ с последующим изучением платформата при помощи газожидкостной хроматографии. Платформинг товарного бензина проведен на опытной установке проточного типа. Состав легких

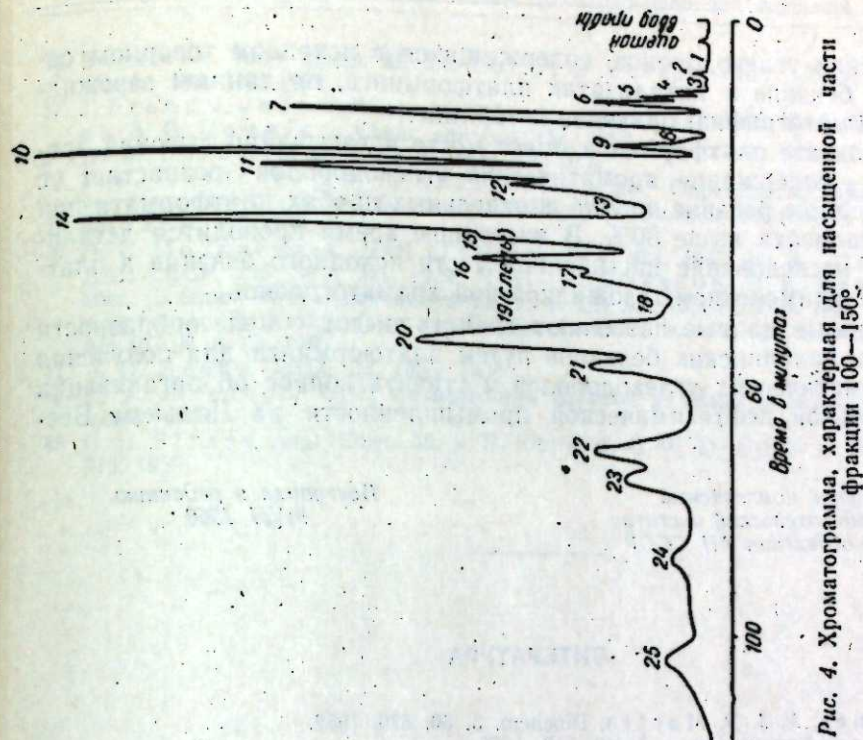


Рис. 4. Хроматограмма, характерная для насыщенной части фракции $100-150^\circ$.

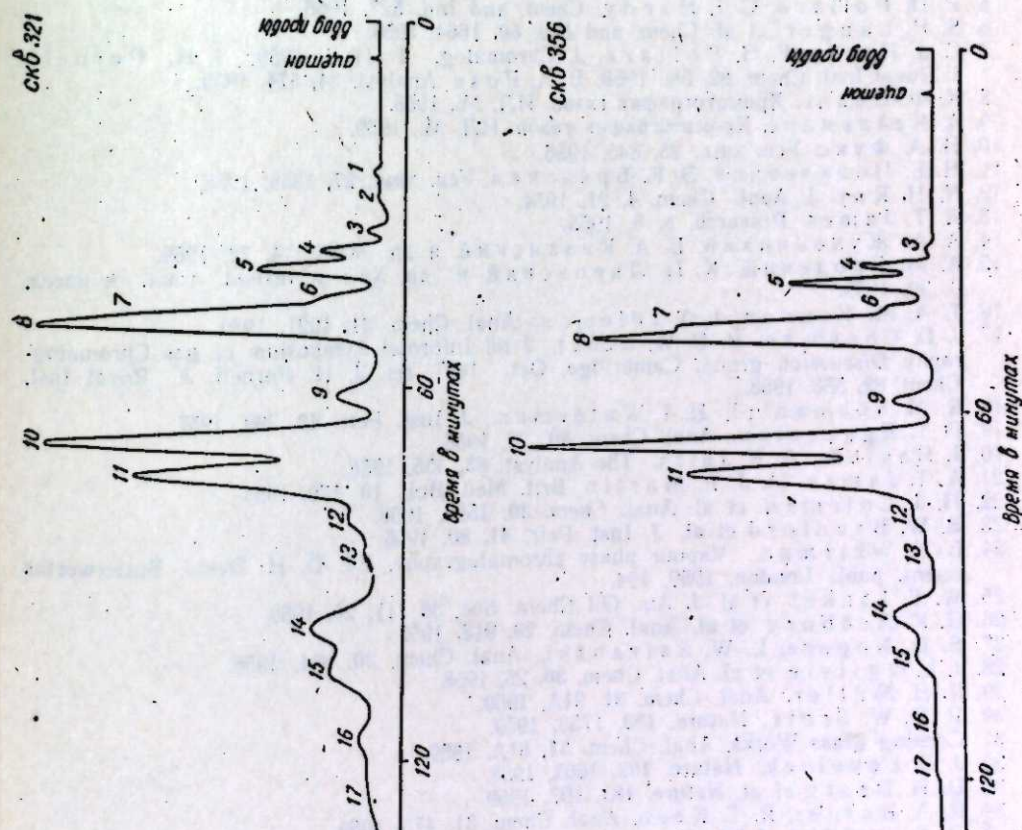


Рис. 3. Хроматограммы фракций $50-100^\circ$.

ароматических углеводородов, содержащихся в исходном товарном сахалинском бензине и катализатах платформинга, по данным газожи-дкостной хроматографии, приведен в таблице.

В результате платформинга имеет место чрезвычайно высокая аро-матизация — содержание ароматических углеводородов возрастает с 9,2% в исходном бензине до 70% в отдельных пробах платформата при выходе катализата выше 80%. В настоящее время проводится детали-зированное исследование насыщенной части исходного бензина и плат-форматов с применением газожи-дкостной хроматографии.

Полученные данные позволяют сделать вывод о целесообразности переработки сахалинских бензинов путем платформинга для получения легких ароматических углеводородов и ставить вопрос об организации самостоятельной нефтехимической промышленности на Дальнем Вос-токе.

Сахалинский комплексный
научно-исследовательский институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
9/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. James, A. J. P. Martin. *Biochem. J.* 50, 679, 1952.
2. E. Cremer. *Angew. Chem.* 15/16, 512, 1959.
3. G. Karagounis, G. Lippold. *Naturwissenschaften.* 46, 145, 1959.
4. A. Liberty, L. Conty, V. Crescenzy. *Nature.* 178, 1067, 1956.
5. F. H. Pollard, C. I. Hardy. *Chem. and Ind.* 527, 1956.
6. S. H. Langer et al. *Chem. and Ind.* 50, 1664, 1958.
7. C. J. Hardy, F. H. Pollard. *J. Chromatog.* 2 (1), 1, 1959; J. H. Purnell. *J. Royal Inst. Chem.* 82, 586, 1958; B. A. Rose. *Analyst.* 84, 574, 1959.
8. К. Филлипс. *Хроматография газов.* ИЛ, М., 1958.
9. А. Кейлеманс. *Хроматография газов.* ИЛ, М., 1959.
10. Н. А. Фукс. *Усп. хим.*, 25, 845, 1956.
11. Н. Е. Подклетнов, Э. К. Брянская. *Усп. хим.*, 27, 1354, 1958.
12. N. H. Ray. *J. Appl. Chem.* 4, 21, 1954.
13. A. T. James. *Research.* 8, 8, 1955.
14. А. А. Жуховицкий, Б. А. Казанский и др. *ЖАХ*, 14, 72, 1959.
15. А. М. Бродский, К. П. Лвовский и др. *Хим. и технол. топл. и масел.* 3, 30, 1959.
16. T. A. McKenna, J. A. Idleman. *Anal. Chem.* 31, 1021, 1959.
17. J. D. Cheshire, R. P. W. Scott. 2nd Informal Symposium of gas Chromatog-raphy Discussion group, Cambridge, Oct. 1957, ref. J. H. Purnell. *J. Royal Inst. Chem.* 82, 588, 1958.
18. R. M. Soemantri, H. I. Waterman. *J. Inst. Petr.* 43, 399, 1957.
19. F. T. Eggersten. *Anal. Chem.* 30, 20, 1958.
20. J. Haslam, A. R. Jeffs. *The Analyst.* 83, 455, 1958.
21. A. T. James, A. J. P. Martin. *Brit. Med. Bull.* 10, 170, 1954.
22. H. J. Coleman et al. *Anal. Chem.* 30, 1592, 1958.
23. B. W. Bradford et al. *J. Inst. Petr.* 41, 80, 1955.
24. B. T. Whitman. *Vapour phase chromatography.* Ed. D. H. Desty. Butterworths scient. publ. London, 1959, 194.
25. W. E. Linket et al. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 36 (1), 20, 1959.
26. G. K. Ashbury et al. *Anal. Chem.* 29, 918, 1957.
27. S. D. Nogare, L. W. Safranski. *Anal. Chem.* 30, 894, 1958.
28. J. L. Ogilvie et al. *Anal. Chem.* 30, 25, 1958.
29. R. H. Müller. *Anal. Chem.* 31, 91A, 1959.
30. R. P. W. Scott. *Nature.* 183, 1753, 1959.
31. Corning glass Works. *Anal. Chem.* 31, 81A, 1959.
32. J. E. Lovelock. *Nature.* 182, 1663, 1958.
33. D. H. Desty et al. *Nature.* 183, 107, 1959.
34. R. A. Baxter, R. T. Keen. *Anal. Chem.* 31, 475, 1959.
35. R. S. Gohlke. *Anal. Chem.* 31, p. I, 535, 1959.

36. Beckman, *Anal. Chem.* 31, 3A, 1959; P. U. Zoller. *Bull. Assoc. franc. techn. pétrole.* 133, 113, 1959.
37. J. Franc, J. Jokl. *Coll. czechosl. chem. comm.* 24, 144, 1959; R. A. W. Johnstone, A. G. Douglas. *Chem. and Ind.* 154, 1959.
38. D. W. Barber et al. *J. Chem., Soc.* 18, 1959.
39. Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. Изд. АН СССР, М., 1959.
40. Н. Е. Подклетнов. *ДАН СССР*, 116, № 6, 973, 1957; Н. Е. Подклетнов. *ДАН СССР*, 125, № 4, 821, 1959; Н. Е. Подклетнов, Э. К. Брянская. *Сообщ. Сахалин. компл. научно-исслед. ин-т. СО АН СССР*, 6, 3, 1958; Н. Е. Подклетнов, Э. К. Брянская. *Сообщ. Сахалин. компл. научно-исслед. ин-т СО АН СССР*, 8, 36, 1959.
41. А. И. Левин. *ЖПХ*, 31, 1655, 1958.
42. Д. К. Жестков, Опыт исследования битумов в малых навесках. Южно-Саха-линск, 1959.
43. H. H. Strain. *Anal. Chem.* 30, p. II, 620, 1958; C. W. Drew et al. *Anal. Chem.* 28, 979, 1956.

Г. С. КОМОЛОВА, М. С. ЛЕВИНСОН

РОЛЬ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ОЗВУЧЕННОЙ ВОДЕ
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОРАЖАЮЩЕМ ДЕЙСТВИИ
УЛЬТРАЗВУКА НА ДРОЖЖЕВЫЕ КЛЕТКИ

В последние годы быстро расширяется сфера практического применения ультразвука, и в будущем ему, несомненно, принадлежит немаловажная роль в медицинской и промышленной микробиологии. Ограниченное использование его в этих областях в настоящее время отчасти объясняется еще недостаточной изученностью причин, которые приводят к весьма разнородным эффектам.

Ультразвук может разрушать клетку или стимулировать ее жизненные процессы, а при определенных условиях приводит к образованию новых форм. Научиться выбирать правильные параметры ультразвукового воздействия на микроорганизмы для достижения желательных результатов — актуальная задача в вопросе использования ультразвуковых колебаний в практике.

Отсюда возникает необходимость исследования всех сторон ультразвукового воздействия на микробную клетку. Значительный интерес представляет изучение влияния на микроорганизмы тех химических изменений, которые происходят в озвучиваемой среде. Известно, что подвергшаяся ультразвуковой обработке вода оказывает на некоторые химические вещества значительное окислительное действие [1, 2]. Согласно литературным данным, в озвученной воде содержится перекись водорода и азотистая кислота, конечные продукты химических превращений, имеющих место в кавитационных пустотах [3, 4, 5]. Возникающая азотистая кислота в процессе озвучивания окисляется перекисью водорода в азотную, в результате чего при длительной ультразвуковой обработке pH водной среды значительно снижается.

В данной работе исследовалось влияние, которое оказывает на озвучиваемые дрожжевые клетки химическое изменение водной среды. Ставилась также задача выявить, какое из образующихся в облучаемой ультразвуком воде химических соединений вызывает наибольший биологический эффект.

Ранее нами совместно с Ф. А. Гуревичем было показано, что озвученная при длительных экспозициях вода токсична для некоторых живых организмов [6, 7]. Наблюдаемый протистоцидный эффект объясняется снижением pH среды в результате накопления в ней азотной кислоты.

Чтобы разграничить действие H_2O_2 и HNO_2 , с одной стороны, и низкого значения pH за счет накопления HNO_3 — с другой, удобнее было проводить исследование с организмами довольно стойкими к повышенной кислотности. Такому условию неплохо, на наш взгляд, удовлетворяют дрожжи из рода *Saccharomyces*.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили диплоидные дрожжевые клетки культуры *Saccharomyces vini*, штамм Мегри-139. Использовалась двухдневная Баллингу. Перед опытом дрожжи агаризированном сусле крепостью 5 по рильной воды. Полученная суспензия разбавлялась затем до концентрации 300 тыс. кл/мл.

В качестве источника ультразвуковых колебаний использовался пьезокварцевый ультразвуковой генератор с частотой 800 кГц. Применяемая в работе интенсивность — 7 Вт/см².

Дрожжевая суспензия в количестве 10 мл озвучивалась при различных экспозициях: 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 90 мин. Затем она высевалась на чашки Петри, и через 48 часов подсчитывалась выживаемость в процентах от контроля при каждой экспозиции озвучивания.

Для выявления форм гибели дрожжей при различном времени их озвучивания был применен метод микроколоний, разработанный В. И. Корогодиным [8]. Покровное стекло заливалось тонким слоем питательного агара. После того как агар застывал, на препарат наносилась капля исследуемой дрожжевой суспензии, которая равномерно размазывалась по поверхности питательного слоя. После инкубаций в течение 24—30 часов в термостате при 30°С препараты изучались под микроскопом МБИ-6 (ув. 20×15). На препаратах просчитывали 1000 микроскопических колоний, дифференцируя их по классам:

1. Отдельные клетки, не дающие на питательной среде ни одной генерации (единицы).
2. Колонии, состоящие всего из нескольких клеток, образующиеся в результате 1—3 циклов размножения.
3. Чечевицеобразные колонии, состоящие из активно почкующихся клеток (диски). Последние при дальнейшей инкубации разрастаются в колонии макроскопических размеров.

Таблица 1

Выживаемость дрожжей при воздействии на них ультразвуком в течение различного времени

Экспозиция озвучивания, мин.	Выживаемость, %
1	41,5±6
2	32,4±5
3	29,2±5
5	25,3±3
10	17,7±1
15	6,2±0,8
20	2,6±0,5
30	2,3±0,45
60	1,2±0,4
90	—

Таблица 2

Соотношение между различными формами поражения дрожжей при озвучивании их в течение различного времени

Экспозиция озвучивания, мин.	Содержание различных форм поражения, %		
	1 группа (единицы)	2 группа (микроколонии)	3 группа (диски)
2	66,5	0,5	33
5	74,4	1,3	24,3
10	75,5	7,2	17,3
15	76,6	18	5,4
20	76,8	21	2,2
30	76,7	21,3	2,0
60	78,1	20,9	1,8
90	78,5	20,1	1,4

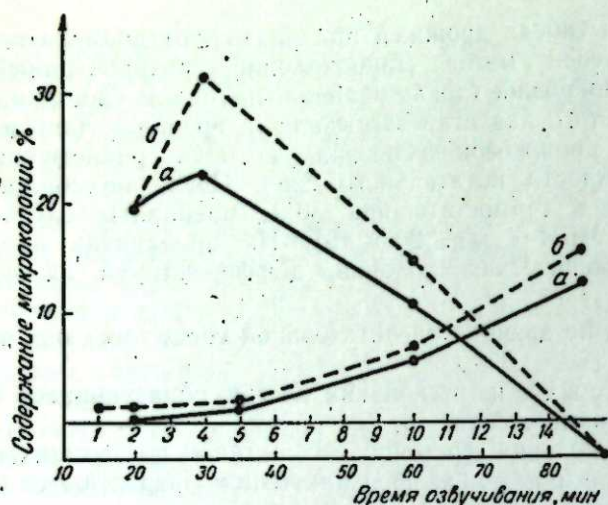
Примечание. За 100% выживаемости принимается среднее из 3 опытов число колоний, вырастающих на чашках Петри при высеве неозвученной суспензии.

Выживаемость озвученных дрожжей определялась путем подсчета числа макроколоний, вырастающих на чашках Петри спустя 48 часов пос-

ле высева. Контролем служили дрожжевые клетки, не подвергшиеся озвучиванию.

Из табл. 1 следует, что большинство клеток популяции погибает при непродолжительном озвучивании. Через 2 мин. после начала облучения погибает 78% клеток. Затем некоторое время снижение выживаемости при увеличении времени озвучивания идет медленно, становясь, однако, более выраженным при экспонировании свыше 5 мин. После 90 мин. озвучивания на чашках Петри не вырастает уже ни одной колонии.

Изучение препаратов микроколоний выявило интересные различия в формах гибели озвученных в различное время дрожжевых клеток. При озвучивании от 1 до 5 мин. высеиваемые на питательную среду клетки либо оказывались неспособными к размножению (единицы), либо образовали нормальные колонии (диски). Увеличение экспозиции ультразвукового воздействия приводит к появлению новой формы гибели дрожжей, характеризующейся тем, что инактивация клетки наступает



Процентное содержание клеток дрожжей, способных образовывать микроскопические колонии на твердом питательном агаре.

а — при воздействии на дрожжи воды, озвученной в течение различного времени, б — при воздействии на дрожжевые клетки растворами перекиси водорода в концентрациях, соответствующих таковым в озвученной воде в течение данного времени.

только спустя один или несколько циклов размножения. В результате этого на питательной среде вырастают не макроскопические колонии (диски), а микроколонии, состоящие только из нескольких клеток. Дрожжи в таких колониях не почкуются и при продолжительном термостатировании подвергаются лизису. Такая форма гибели выявлена и ранее описана при воздействии на дрожжевые клетки ионизирующей радиации [8]. Из табл. 2 следует, что с увеличением экспозиции озвучивания свыше 5 мин. количество микроколоний растет, достигая максимального значения при 20—30-минутном экспонировании. Из табл. 2 также видно, что, начиная с 5 мин. озвучивания, число клеток, погибающих без деления при дальнейшем увеличении экспозиции облучения, остается практически постоянным. Снижение выживаемости, подсчитываемой путем просчета макроскопических колоний на чашках Петри (табл. 1), происходит в основном за счет появления новой формы поражения клеток, гибнущих после нескольких делений.

В поле ультразвука на дрожжевые клетки действует механический фактор, связанный с кавитационным явлением. Резистентность клеток к этому фактору зависит в первую очередь от их величины. Для каждой интенсивности существует свой предельный размер клеток, ниже которого они оказываются стойкими даже при длительном озвучивании.

Можно полагать, что гибель клеток без деления характерна для действия механических кавитационных сил, а на резистентную к ним компоненту влияет другой фактор, которому соответствует форма ги-

бели с предшествующим почкованием. Не обусловлена ли она накоплением в озвучиваемой водной среде химических веществ: азотистой кислоты и перекиси водорода? Для выяснения этого вопроса были поставлены опыты по действию на дрожжи озвученной в течение различного времени воды. Исследовались дрожжи, резистентные к ультразвуку при непродолжительном облучении. Это достигалось озвучиванием 10 мл дрожжевой суспензии в течение 2 мин. Такая экспозиция воздействия была вполне достаточна, чтобы при используемой интенсивности выбить из популяции наиболее чувствительные к механическому фактору клетки. Затем дрожжи центрифугировались в стерильных усло-

влиях и центрифугат помещался на 3 часа в озвученную при различных экспозициях (5, 10, 15, 20, 60 и 90 мин.) воду. С помощью центрифугирования дрожжи отмывались, суспендировались в стерильной водопроводной воде и высеивались для получения препаратов микроколоний. Оказалось, что формы гибели с предшествующим инактивацией размножением имели место при действии на дрожжи воды, озвученной достаточно длительное время. Из рисунка (кривая а) видно, что количество микроколоний, образованных на питательном агаре дрожжевыми клетками, выдержанными в озвученной воде, растет с экспозицией ее облучения. Максимальный процент клеток, способных давать перед инактивацией несколько циклов размножения, имел место при воздействии на дрожжи водой, экспонированной в ультразвуковом поле в течение 30 мин. Однако при дальнейшем увеличении экспозиции озвучивания воды ее биологическая активность снижается. Обработанная ультразвуком в течение 90 мин. вода уже не вызвала гибели клеток с предшествующим инактивацией делением.

Таблица 3
Результаты химического анализа воды, озвученной в течение различного времени при интенсивности 7 Вт/см²

Экспозиция озвучивания, мин.	Количество HNO ₂ , мг/л	Количество H ₂ O ₂ , мг/л	pH
5	0,4	1,45	6,0
10	3,2	1,7	6,0
15	5,5	3,8	5,7
20	6,2	6,6	4,9
30	7,5	9,5	4,3
60	12	3,4	3,6
90	2	0,65	3,3

влиях и центрифугат помещался на 3 часа в озвученную при различных экспозициях (5, 10, 15, 20, 60 и 90 мин.)

воду. С помощью центрифугирования дрожжи отмывались, суспендировались в стерильной водопроводной воде и высеивались для получения препаратов микроколоний. Оказалось, что формы гибели с предшествующим инактивацией размножением имели место при действии на дрожжи воды, озвученной достаточно длительное время. Из рисунка (кривая а) видно, что количество микроколоний, образованных на питательном агаре дрожжевыми клетками, выдержанными в озвученной воде, растет с экспозицией ее облучения. Максимальный процент клеток, способных давать перед инактивацией несколько циклов размножения, имел место при воздействии на дрожжи водой, экспонированной в ультразвуковом поле в течение 30 мин. Однако при дальнейшем увеличении экспозиции озвучивания воды ее биологическая активность снижается. Обработанная ультразвуком в течение 90 мин. вода уже не вызвала гибели клеток с предшествующим инактивацией делением.

Полученные данные дают основание полагать, что причиной гибели дрожжей при длительном озвучивании является в основном накопление в воде химических веществ.

Был произведен количественный анализ 10 мл воды, облученной ультразвуком в течение 5, 10, 15, 20, 30, 60 и 90 мин. Затем в пробах производилось определение HNO₂ при помощи реактива Грисса и перекиси водорода, путем окисления восстановленного фенолфталеина с последующим спектрофотометрическим измерением плотности окраски фенолфталеина на спектрофотометре СФ-4, pH среды измерялось индикаторным методом по шкале Михаэлиса. Результаты количественного

Таблица 4

Процентное содержание микроколоний, вырастающих на питательной среде при действии на дрожжи растворов перекиси водорода в смеси с азотистой кислотой в концентрациях, соответствующих таковым в озвученной воде

По содержанию H ₂ O ₂ и HNO ₂ испытуемый раствор соответствует озвученной воде при следующих экспозициях (мин)	% микроколоний
5	1,8
10	5,2
15	11,35
20	18,2
30	19,1
60	9,4
90	0,15

анализа озвученной при различных экспозициях воды представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, больше всего перекиси водорода и азотистой кислоты накапливается при экспонировании воды в ультразвуковом поле в течение 30—60 мин., причем максимальное содержание H_2O_2 имеет место именно при 30-минутном озвучивании. При дальнейшем увеличении экспозиции облучения в результате окисления азотистой кислоты перекисью водорода в воде содержится главным образом азотная кислота, чем и объясняется довольно низкое значение ее pH .

Данные экспериментов дают основание считать, что форма гибели озвученных дрожжей с предшествующим размножением имеет место при условии значительного накопления в среде H_2O_2 и HNO_2 . Рост их со временем озвучивания сопровождается увеличением клеток, способных образовывать при высеве на питательную среду микроскопические колонии.

При больших экспозициях озвучивания, когда в среде в результате взаимодействия азотистой кислоты и перекиси, накапливается азотная кислота, инактивация клеток с предшествующим ей размножением не наблюдается.

Дальше необходимо было выявить, какое из накапливающихся в воде веществ, H_2O_2 или HNO_2 , обуславливает описанное действие озвученной воды. С этой целью была проведена серия опытов по изучению влияния на резистентный компонент популяции дрожжей растворов перекиси водорода, азотистой кислоты и их смесей в тех же концентрациях, в каких они образуются в экспонированной в ультразвуковом поле воде.

Озвученные в течение 2 мин. дрожжи центрифугировались и центрифугат помещался на 3 часа в раствор H_2O_2 , HNO_2 и $H_2O_2 + HNO_2$ той же концентрации, что и в озвученной воде. Добавлением к опытным растворам HNO_3 во всех случаях создавалась такая кислотность среды, какая имела место в озвученной соответствующее время воде (см. значение pH в табл. 4). Отмытые от растворов дрожжи суспендировались в стерильной водопроводной воде и высевались для получения препаратов микроколоний. Оказалось, что азотистая кислота в тех концентрациях, в каких она накапливается в озвученной воде, инактивации дрожжей с предшествующим почкованием не вызывала. Описанная форма гибели имела место только при действии на дрожжи растворов H_2O_2 и $H_2O_2 + HNO_2$ в концентрации, соответствующей концентрации в озвученной в течение различного времени воде.

Представляет интерес тот факт, что растворы перекиси водорода вызывали больший биологический эффект (кривая б на рисунке), чем озвученная вода с таким же содержанием H_2O_2 (кривая а на рисунке). Причина этого явления хорошо объясняется следующим опытом. К растворам перекиси водорода такой же концентрации, что и в озвученной воде, добавлялась азотистая кислота в таком количестве, чтобы концентрация ее в растворе $H_2O_2 + HNO_2$ была равна концентрации HNO_2 в озвученной воде. Из табл. 4 видно, что помещенные в такие растворы дрожжевые клетки при высеве на питательный агар давали меньший процент микроколоний, чем при действии растворов одной перекиси. В то же время растворы $H_2O_2 + HNO_2$ мало отличны по действию на дрожжи от озвученной воды с таким же содержанием этих веществ.

Вероятно, форма гибели с предшествующим инактивации почкованием характерна для перекисного воздействия на дрожжевые клетки, а азотистая кислота, будучи добавлена к растворам H_2O_2 , окисляется последней, ослабляя тем самым действие перекиси на дрожжи.

Заметим, что описанная форма гибели дрожжевых клеток не могла

быть связана с влиянием на резистентный к ультразвуку компонент продуктов распада клеток, погибших при коротких экспозициях озвучивания. Облучение ультразвуком суспензии в течение 3 мин. давало возможность выбить из популяции большую часть клеток. Оставленные на 3 часа в суспензии в соприкосновении с продуктами распада мертвых дрожжей резистентные к ультразвуку клетки не инактивировались, образуя на твердом питательном агаре макроскопические колонии.

Полученные данные говорят за то, что при длительном озвучивании дрожжевых клеток в суспензии в действие вступают два механизма, для которых характерны различные формы инактивации клеток. Большинство клеток, инактивирующихся уже при непродолжительном озвучивании, подвергается воздействию главным образом кавитационных механических сил. Форма гибели с предшествующим инактивации размножением появляется в результате действия на дрожжи перекиси водорода, накапливающейся в озвучиваемой воде.

Следовательно, в процессе обработки дрожжевой суспензии ультразвуком в зависимости от условий озвучивания могут выявляться качественно различные эффекты. В их числе следует учитывать то действие, которое производят на микроорганизмы накапливающиеся в процессе озвучивания химические продукты.

Выводы

1. Резистентные к механическому воздействию ультразвука дрожжевые клетки погибают в результате влияния на них перекиси водорода, накапливающейся в озвучиваемой водной среде.
2. Образующаяся в среде озвучивания азотистая кислота не оказывает губительного действия на облучаемые ультразвуком дрожжи.
3. Поскольку проявление того или иного механизма действия ультразвука на организмы (кавитационный эффект, химическое действие H_2O_2) зависит от времени озвучивания, то практически выбор параметров ультразвукового воздействия должен основываться на определении продолжительности действия ультразвука.

Институт физики
Сибирского отделения АН СССР,
Красноярск

Поступила в редакцию
10/11 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Е. Эльпинер, О биологических и химических процессах в поле ультразвука, вих волн. ЖТФ, 21, 1205, 1951.
2. М. С. Левинсон, Б. Г. Ковров, Действие ультразвука на дистиллированную воду. Биохимия, 24, вып. 3, 1959.
3. A. Weissler, Depolymerization by Ultrasonic Irradiation. The Role of Cavitation. J. Appl. phys., 21, 171, 1950.
4. И. Г. Полоцкий, Химическое действие кавитаций. ЖОХ, 17, 1048, 1947.
5. И. Г. Полоцкий, Определение NO_2 , NO_3 , H_2O_2 в воде, экспонированной в ультразвуковом поле. ЖОХ, 17, 649, 1947.
6. М. С. Левинсон, Г. С. Комолова, Ф. А. Гуревич, О механизме действия озвученной воды на простейшие. Изв. СО АН СССР, № 8, 1959, стр. 114.
7. Ф. А. Гуревич, М. С. Левинсон, Г. С. Комолова, Действие озвученной воды на некоторые животные и растительные организмы. ДАН, 130, № 4, 1960.
8. В. И. Корогодни, Формы инактивации дрожжевых клеток ионизирующей радиацией. Биофизика, 3, вып. 2, 1958.

Ф. Т. СУХЕНКО, Е. С. ПОДГАЙНАЯ

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРОЛИНА НЕКОТОРЫМИ ДЕРМАТОФИТАМИ И НЕДЕРМАТОФИТАМИ

С целью изучения азотного питания в нашей лаборатории ранее проведены наблюдения за ростом грибов [1—3] на средах, содержащих в качестве источника азота одну какую-либо аминокислоту. Но тогда пролин для этой цели нами не применялся. Между тем эта аминокислота (иминокислота) представляет интересный объект для наших исследований уже потому, что она (и ее производное — оксипролин) в довольно больших количествах содержится в белках кожного покрова (проколлаген, коллаген, кератин). Пролин в значительном количестве имеется и в некоторых белках растений (глиадин, зеин и др.). Надо полагать, что грибы — как дерматофиты, так и паразитирующие на растениях и сапрофиты, — находясь в естественных условиях существования, в какой-то мере используют его для питания. Тем не менее есть основание предполагать, что пролин не в одинаковой степени обеспечивает пищевые потребности и, следовательно, рост отдельных грибов. Мы решили проверить это предположение и проследить за динамикой пролина в культурах этих организмов.

Изучение динамики пролина в питательных средах параллельно с наблюдением за ростом грибов желательнее хотя бы для того, чтобы судить о скорости расщепления его отдельными грибами во время их роста, что, в свою очередь, позволит иметь некоторое, пусть даже приближенное, представление о ферментативной активности отдельных грибов по отношению к пролину.

Отметим, что изучению роста грибов на питательных средах, содержащих в качестве источника азота отдельные аминокислоты, посвящены работы Арчибальда и Райсса [4], Берестон [5], Стайнберга [6, 7] и др. Их данные свидетельствуют о хорошем росте этих организмов на среде с пролином. Но эти авторы не определяли пролин в питательных средах во время роста грибов и об использовании его грибами судили только по количеству образованного ими мицелия.

Для выяснения интересующих нас вопросов проведено две серии опытов. В первой серии было взято 4 гриба, из них два штамма (2 и 282) пушистого микроспорума (*Microsporum lanosum*), один штамм (КК) ржавого микроспорума (*Microsporum ferrugineum*) и эпидермофитон Кауфманн — Вольф (*Epidermophyton Kaufmann — Wolf*). Во второй серии, кроме указанных, были взяты еще два штамма (1045 и sp.) фузариев, один штамм (К) ржавого микроспорума и триходерма *Trichoderma lignorum*).

Методика

Состав питательной среды был такой же, как и в предыдущих работах [7, 8], но вместо аргинина или гиппуровой кислоты был взят *d, l*-пролин, добавлявшийся в количестве около 250 мг на 100 мл среды.

Приготовленную питательную среду разливали в 100-миллилитровые плоскодонные колбы: в первой серии опытов по 42 мл, а во второй — по 45 мл и затем стерилизовали ее (трехкратно) паром. Среда, на которую в первой серии опытов высевали эпидермофитон, стерилизовали при помощи фильтра Зейтца, рН питательной смеси после стерилизации был в первой серии опытов 6,15 и во второй — 5,9.

Посев грибов, кроме триходермы, производили суспензиями мицелия, выращенного на глюкозо-пептонной среде. Суспензии готовили так, как и в предыдущей работе [3]. Триходерму высевали спорами. Каждый гриб высевали в 8—10 колб. Грибы выращивали в условиях лаборатории.

За изменением содержания в культурах грибов пролина и других веществ следили путем периодического их определения. Для этого содержимое 2—3 колб переносили в измерительный сосуд, доводили объем до исходного водой и затем фильтровали. Отделенный таким путем мицелий промывали водой, высушивали на воздухе и взвешивали, а фильтрат подвергали анализу. В жидкостях культур и контрольных средах, находившихся в тех же, что и культуры грибов, условиях и доведенных до первоначального объема, определяли глюкозу, общий азот, аммиак, пролин и рН. Определение глюкозы и общего азота производили так же, как и в предыдущей работе [8]. Аммиак определяли по Конвею, пользуясь для этого чашками С. Р. Мардашова и Н. Н. Листровой [9]. Для этого в каждую чашку помещали 3 мл культуральной жидкости. Все указанные вещества определяли с двукратной повторностью.

Известно несколько методов определения пролина [10—15], мы определяли его по методу Чинарда [13]. Для измерения оптической плотности пользовались фотоэлектроколориметром (ФЭК-М).

Экспериментальные данные

1. Краткая характеристика роста грибов

В первой серии опытов рост пушистого микроспорума 2 был хорошо заметен через несколько дней после посева, и уже через 5 дней на дне колб имелась рыхлая войлокообразная масса мицелия. К 10-му дню этот гриб настолько разросся, что занимал всю толщу питательной среды и вышел на ее поверхность, где и образовал тонкую паутинную пленку. К этому времени поверхность пленки была покрыта белым редко расположенным воздушным мицелием. Через 29 дней после посева на поверхности среды образовалась довольно толстая грибная пленка (подушка), обильно покрытая белым воздушным мицелием. В дальнейшем общий вид культур оставался таким же, но поверхностная пленка стала еще толще, увеличилось и количество воздушного мицелия. В этой серии опытов культуры пушистого микроспорума 282 по внешнему виду ничем не отличались от культур пушистого микроспорума 2.

Во второй серии опытов, проводившихся в менее благоприятное время года (зимой), рост обоих штаммов пушистого микроспорума происходил несколько медленнее, чем в первой. Так, у штамма 282 мицелий, выросший первоначально придонно, вышел на поверхность среды и образовал тонкую пленку только через 20 дней после посева, тогда как в первой серии опытов это наблюдалось на 10-й день. И все же к 34-му дню в культурах этого штамма гриба образовались довольно толстые пленки, обильно покрытые воздушным мицелием. На 63-й день общий вид культур был таким же, как и на 34-й день. Штамм

2 пушистого микроспорума во второй серии опытов рос медленнее, чем штамм 282.

Влияние времени года сказалось не только на скорости роста, но и на пигментации пленок пушистого микроспорума. Так, в первой серии опытов грибные пленки с нижней стороны имели лимонно-желтую окраску с коричневатым оттенком, а во второй они были почти белыми.

Ржавый микроспорум К (II серия) через 5 дней после посева образовал на дне колб отдельные небольшие хлопья мицелия. Далее размер их увеличивался, и к 20-му дню опыта мицелий в виде войлокообразной массы пронизывал почти всю толщу питательной среды, а к 34-му дню он вышел на поверхность жидкости, где и образовал тонкую пленку. К этому времени на поверхности последней начал появляться воздушный мицелий. В дальнейшем толщина пленки и количество воздушного мицелия увеличились незначительно. Заметим, что этот гриб и на других средах растет медленнее, чем пушистый микроспорум и эпидермофитон. Рост ржавого микроспорума КК на среде с пролином был в общем такой же, как и у штамма К. Заслуживает внимания то, что при росте ржавого микроспорума на среде с пролином пигментация мицелия появилась (у обоих штаммов) сравнительно рано. Так, в первой серии опытов лимонно-желтая окраска его была хорошо заметна на 14—17-й, а во второй — на 20—22-й день после посева. В культурах этого гриба, развивающегося на глюкозо-пептонной среде, такая окраска мицелия появилась на 10—15 (а то и больше) дней позже, чем в культурах на пролине.

Эпидермофитон на среде с пролином в начале опытов (примерно 15—20 дней) рос медленно, но затем интенсивность роста значительно увеличилась, и к концу опытов в его культурах образовалось довольно большое количество мицелия. Видимый рост этого гриба на среде с пролином отмечен на 5—6-й день после посева. Через 10—14 дней, в зависимости от опыта, дно и стенки колб были сплошь покрыты небольшими колониями гриба, вследствие чего стекло казалось матовым. В это время и на поверхности питательной жидкости были видны различного размера (от 1 до 5 мм) колонии мицелия, которые, соединяясь между собой, образовывали паутинообразную пленку. Для того, чтобы оторвать мицелий от стенок колб и создать этим более благоприятные условия роста, содержимое колб взболтали, после этого гриб рос в толще среды и на ее поверхности. К 34—46-му дню после посева на поверхности среды сформировалась довольно толстая грибная пленка, обильно покрытая белым воздушным мицелием.

В отличие от микроспоров и эпидермофитона рост фузариев на среде с пролином был замечен на второй день после посева, а через 8 дней вся питательная жидкость была пронизана мицелием и на ее поверхности появилась мицелиальная пленка. Таким образом, рост фузариев на среде с этой аминокислотой, как единственным источником азота, в начале опытов был достаточно хорошим. Примерно к 15—20-му дню после посева начала появляться характерная для этих грибов слабозеленая окраска. В дальнейшем фузариум 1045 рос медленнее, чем фузариум sp. Судя по внешнему виду культур и по количеству образованной в них на одну колбу биологической массы, рост фузариев к 34—50-му дню закончился и начался процесс обратного развития, то есть автолиз грибницы.

Споры триходермы уже на второй день после внесения в питательную среду дали рост, а через 5 дней вся толща питательной среды с пролином, как и глюкозо-пептонной среды, была пронизана мицелием,

а на ее поверхности имелась очень тонкая, в виде паутины, пленка. К 12-му дню толщина пленки несколько увеличилась, а находившийся у дна колб мицелий «подтянулся» ближе к поверхности среды. Отметим, триходерма образует значительно более тонкую пленку, чем фузариум, триходермы появилось довольно много характерных для этого гриба темно-зеленых спор, которые располагались на поверхности пленки равномерно: в одних местах их было значительно больше, чем в других. Через 20—25 дней после посева один цикл развития этого гриба закончился и началось вторичное образование молодого мицелия, возникшее, надо полагать, в результате прорастания ранее образовавшихся спор. Вследствие этого на 34-й день на поверхности пленки было видно много спор, над которыми выступал молодой белый мицелий. Далее, примерно к 50—63-му дню, вновь образовавшийся мицелий также дал репродуктивные органы, благодаря чему количество спор на поверхности пленки значительно увеличилось. Аналогичное явление наблюдалось и на глюкозо-пептонной среде.

Следует указать, что на глюкозо-пептонной среде все грибы, кроме триходермы, росли лучше, чем на среде с пролином.

Количество мицелия, полученного в различные сроки после посева грибов, приведено в табл. 1 (см. стр. 91), данные которой подтверждают визуальные наблюдения и показывают, что взятые нами грибы за время опытов образовали неодинаковое количество мицелия. При этом как в первой, так и во второй сериях опытов в культурах пушистого микроспорума и эпидермофитона обнаружено его достаточно много и значительно больше, чем в культурах ржавого микроспорума К и КК. Сравнительно много оказалось мицелия и в культурах триходермы и фузариума sp. У фузариума 1045 образовалось его почти столько же, сколько у ржавого микроспорума, и намного меньше, нежели у других взятых нами для опытов грибов.

Данные, полученные во второй серии опытов, показывают, что в первый период (примерно 20 дней) после посева нарастание биологической массы у дерматофитов происходило медленнее, чем во второй период (14 дней). В течение первого периода образовалось мицелия в 3—6 раз меньше, чем в течение второго. Создается впечатление, что в первое время после посева грибы как бы «набирали силу» для последующего интенсивного роста. Аналогичное явление наблюдалось и в культурах недерматофитов, но продолжительность первого периода, судя по визуальным наблюдениям, была значительно короче, чем у дерматофитов.

Сравнительно быстрое нарастание мицелия во второй период роста может быть объяснено отчасти, а может быть и главным образом, тем, что грибы, достигнув поверхности среды, оказались в более благоприятных, чем ранее, условиях кислородного питания и что к этому времени они успели уже «настроить» свой ферментный аппарат на более быстрое использование пролина.

В последний период, период с 34-го дня и до конца опытов (вторая серия), рост грибов, за исключением пушистого микроспорума 2 и фузариев, продолжался, но мицелия за этот период образовалось меньше, нежели в предыдущий период, и только у эпидермофитона его оказалось больше. У фузариев и пушистого микроспорума 2 к концу опыта количество мицелия не только не увеличилось, а, наоборот, уменьшилось по сравнению с тем, что было раньше. Уменьшение веса мицелия в культурах этих грибов в последний период опыта говорит о том, что к этому

времени развитие их закончилось и автолиз грибницы начался раньше конца опытов.

Таким образом, видно, что на среде, в состав которой из азотсодержащих веществ входил лишь один пролин, пушистый микроспорум, эпидермофитон, фузариум sp. и триходерма росли хорошо, хотя и несколько хуже (исключая триходерму), чем на глюкозо-пептонной среде, содержащей разнообразные органические соединения азота. Оба штамма ржавого микроспорума и фузариум 1045 на среде с пролином росли хуже других изучаемых нами грибов.

2. Изменение состава питательной среды во время роста грибов

Прежде чем приступить к рассмотрению результатов анализа питательных сред, на которых росли грибы, необходимо отметить, что мы находились в затруднительном положении в отношении выбора сроков анализа сред и определения веса мицелия, так как взятые нами грибы даже на богатых в питательном отношении средах растут с различной скоростью. Это затруднение усугублялось также отсутствием каких-либо видимых на глаз признаков, характеризующих стадии развития этих организмов, кроме триходермы, у которой образуются хорошо заметные репродуктивные органы. Поэтому сбор мицелия и анализ сред производили в сроки, выбранные до некоторой степени произвольно и в обеих сериях опытов разные.

В первой серии опытов первый анализ сред сделан тогда, когда у пушистого микроспорума образовалась толстая поверхностная пленка, в связи с чем предполагалось, что произошло довольно ясное изменение содержания в среде пролина и продуктов его распада. Убедившись, что заметная убыль пролина наступает при образовании значительно меньшего количества мицелия, чем обнаружено его в первой серии опытов, во второй серии опытов анализ сред произведен тогда, когда в культурах пушистого микроспорума мицелий только вышел на поверхность питательной среды и образовал очень тонкую пленку, а во второй — когда пленка гриба была уже довольно толстой, в третьей — когда на глаз заметных изменений в нарастании мицелия у этого гриба не было видно. Результаты анализа питательных сред приведены в табл. 1, из которой видно, что во время роста грибов содержание пролина в питательных средах во всех случаях уменьшается. Так как в контрольных средах количество пролина оставалось практически постоянным, то, следовательно, надо считать, что снижение концентрации этой аминокислоты в жидкостях культур грибов связано исключительно с жизнедеятельностью последних.

Убыль пролина в культурах взятых пробов разная и в зависимости от вида колеблется в довольно широких пределах. В одних случаях, как, например, в культурах ржавого микроспорума, концентрация его за время опыта снизилась незначительно (на 17% в первой и на 25% во второй серии опытов), тогда как в других культурах содержание пролина в среде уменьшилось на сравнительно большую величину; в культурах эпидермофитона количество его снизилось до нуля.

В некоторых случаях содержание пролина в питательной среде в конце опыта (I серия) увеличилось по сравнению с тем его количеством, которое найдено при втором анализе. Так, содержание его повысилось в культурах, пушистого микроспорума 282 на 5,9 мг, пушистого микроспорума 2 — на 8,5 мг и фузариума 1045 — на 5,3 мг. Поскольку в культурах названных грибов наряду с увеличением пролина наблюдалось

уменьшение количества мицелия, естественно допустить, что указанное увеличение содержания пролина в жидкостях культур связано с автолизом грибницы, регрессивным превращением ее белков и, следовательно,

Таблица 1
Результаты анализа питательных сред, на которых росли грибы

Название грибов	Дни после посева	Вес мицелия на 1 колбе, мг	pH	Обнаружено мг в одной колбе			ПК**	
				глюкозы	азота общего	аммиака		пролина
I серия								
Контрольная среда	29	—	6,15	1221	18,5	нет	154,1	—
Пушистый микроспорум 282	29	156	6,50	798	14,3	2,3	85,3	—
	49	304	5,25	215	10,9	нет	8,0	—
Пушистый микроспорум 2	49	302	6,08	172	10,9	.	следы	—
Ржавый микроспорум КК	29	20	6,85	1115	18,8	.	141,5	—
	46	46	6,66	1063	15,9	.	130,0	—
Контрольная среда*	29	—	6,80	1198	18,8	.	154,1	—
Эпидермофитон К.—В.	29	58	7,47	1080	17,3	1,6	36,5	—
II серия								
Контрольная среда	20	—	5,90	1284	19,7	нет	156,6	(—)
	50	—	5,94	1280	19,5	.	157,5	(—)
Пушистый микроспорум 282	20	32	6,25	1170	17,3	.	141,4	(+—)
	34	205	4,84	453	9,5	.	57,1	(—)
	63	248	4,48	419	12,8	.	63,0	(—)
Пушистый микроспорум 2	20	18	6,42	1196	18,3	.	149,4	(—)
	34	188	5,25	756	10,4	.	41,9	(++)
	63	181	5,32	522	11,7	.	50,4	(+)
Ржавый микроспорум К	20	12	6,12	1196	17,6	.	136,4	(+—)
	34	49	6,50	1156	16,1	.	128,3	(+—)
	63	92	6,36	1036	14,5	.	115,7	(++)
Ржавый микроспорум КК	20	10	6,00	1219	18,6	.	142,2	(+—)
	34	14	5,85	1170	17,9	.	135,9	(+)
	63	75	6,47	1088	16,4	.	115,9	(+)
Эпидермофитон К.—В.	20	45	7,05	1196	15,5	1,3	113,4	(+)
	34	138	6,14	1158	11,3	2,6	13,5	—
	50	278	3,78	741	8,8	нет	следы	(+++)
	63	446	5,24	124	5,8	.	нет	(++++)
Фузариум 1045	20	44	4,30	867	16,0	нет	131,9	(—)
	34	67	4,09	708	14,7	.	123,6	(—)
	63	57	4,57	557	15,1	0,9	128,9	(—)
Фузариум sp.	20	86	4,25	597	14,0	нет	116,1	(—)
	34	82	4,61	227	12,9	.	102,2	(—)
	50	180	6,55	нет	9,5	2,2	—	(—)
	63	114	6,21	.	11,3	2,4	53,7	(—)
Триходерма лигнорум	20	105	5,10	855	15,5	нет	123,7	(—)
	34	177	4,14	756	12,6	.	92,2	(+)
	63	235	6,15	нет	10,7	0,9	65,3	(+)

* Стерилизация фильтром Зайтца.

** ПК — Δ'-пирролин-5-карбоновая кислота: — не определялась; (—) — нет ПК, (+—) — следы ПК, (+) — (++++) — положительная реакция на ПК различной интенсивности.

образованием этой аминокислоты, а также, возможно, лизина и орнитина, которые при принятых нами условиях определения пролина могут реагировать с нингидрином.

Из табл. 1 можно видеть, что чем больше в культурах любого гриба образовалось мицелия, тем больше убыль в питательной среде пролина. Но, сравнивая количество мицелия, образованного разными грибами, и убыль в их культурах пролина, нетрудно также заметить, что в культурах одного гриба образовалось мицелия больше, а убыль этой аминокислоты меньше, чем в культурах другого, где, наоборот, убыль пролина больше, а мицелия получено меньше. Например, у пушистого микроспорума 282 (II серия опытов) в течение 34 дней на одну культуру образовалось мицелия 205 мг и из 157 мг имевшегося в ней пролина израсходовано 99,5 мг, тогда как у пушистого микроспорума 2 образовалось мицелия 188 мг, а убыль пролина составляет 114,7 мг. Еще большее различие между количеством образованного мицелия и израсходованного пролина наблюдалось в культурах микроспорумов и эпидермофитона: в культурах последнего за 34 дня опыта образовалось 138 мг мицелия, а содержание в среде пролина уменьшилось на 143,1 мг. Из этого следует, что между скоростью роста грибов и скоростью пре-

Таблица 2

Количество пролина, израсходованного грибами на образование 1 мг мицелия

Название грибов	I серия			II серия		
	продолжительность роста грибов, дни	образовалось мицелия, мг	израсходовано пролина на 1 мг мицелия	продолжительность роста грибов, дни	образовалось мицелия, мг	израсходовано пролина на 1 мг мицелия
Эпидермофитон К.—В.	46	190	0,62	34	138	1,07
Пушистый микроспорум 2	49	302	0,51	34	188	0,61
» » 282	49	304	0,48	34	205	0,48
Ржавый микроспорум КК	46	46	0,52	63	75	0,53
» » К	—	—	—	34	49	0,57
Фузариум 1045	—	—	—	34	67	0,50
» »	—	—	—	34	82	0,66
Триходерма	—	—	—	34	177	0,36

вращения (расщепления) ими пролина имеется прямая пропорциональность, но для каждого гриба она количественно разная.

Данные табл. 2 показывают, что на образование единицы веса мицелия наибольшее количество пролина израсходовал эпидермофитон, а наименьшее — триходерма; остальные грибы в этом отношении занимают промежуточное положение между ними. Данные этой таблицы наводят также на мысль, что убыль пролина в жидкостях культур грибов хотя и связана с количеством образованной биологической массы, но обуславливается она главным образом биохимической активностью данного гриба, его способностью расщеплять пролин.

Уменьшение количества в питательной среде пролина складывается из двух процессов: расщепления его грибами и включения в состав веществ тела грибов в нерасщепленном виде. Если допустить, что грибы, растущие на среде с пролином, не синтезируют его вновь и что весь содержащийся в мицелии пролин ассимилирован ими в готовом виде, то и тогда он составит всего лишь несколько процентов от убыли его в среде. Таким образом, с некоторым допущением можно считать, что убыль пролина в жидкостях культур грибов происходит главным образом, если не исключительно, вследствие расщепления его грибами. Из

взятых нами для исследования грибов наиболее энергично расщепляли пролин эпидермофитон и пушистый микроспорум.

По динамике пролина и общего азота в культурах грибов можно с некоторой долей вероятности судить не только о расщеплении пролина, но и потреблении каждым грибом продуктов его распада. В этом отношении наблюдалось следующее.

В культурах недерматофитов — фузариев и триходермы — как в первый период опыта, так и в последующие, пока в питательной среде имелась глюкоза, все продукты расщепления пролина сразу же после их образования практически полностью потреблялись грибами. Накопление их в культурах отмечено лишь тогда, когда эти грибы достигли полного развития и начался автолиз мицелия.

В культурах ржавого микроспорума продукты распада пролина по мере их образования также почти полностью потреблялись, и только к концу опыта (II серия) произошло накопление небольшого их количества в питательной среде, на которой рос штамм КК этого гриба.

В культурах пушистого микроспорума и эпидермофитона в отличие от культур других грибов лишь в первое время после посева количество усвоенного этими грибами пролина и продуктов его превращения было близко к убыли его в среде. В дальнейшем, по мере продолжения опыта, расщепление пролина совершалось с большей скоростью, чем использование грибами продуктов его распада. В результате этого последние накапливались в питательной среде. Так, судя по разности между убылью пролинового азота и количеством азота, усвоенного грибами, содержание продуктов распада пролина в культурах пушистого микроспорума в I серии опытов на 49-й день составляло 57,3% (штамм 282) — 60,2% (штамм 2) от общей убыли его в среде, а во II серии к 34-му дню соответственно — 15,9—33,4%; в культурах эпидермофитона к указанному времени эти продукты составляли в I серии опытов 42%, а во II — 51,8% от количества израсходованного пролина.

То, что в культурах пушистого микроспорума и эпидермофитона через некоторое время после начала опыта накапливались продукты распада пролина, а в культурах ржавого микроспорума, фузариев и триходермы они не накапливались в сколько-нибудь заметном количестве, наводит на мысль о некотором, по крайней мере количественном, различии метаболизма пролина у этих грибов. У первых двух указанных грибов он совершался более интенсивно, чем у последних трех. Так как обмен веществ совершается при участии ферментов, то вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что ферментативная активность у эпидермофитона и пушистого микроспорума достаточно высокая, значительно выше, нежели у ржавого микроспорума, фузариев и триходермы.

Известно много работ [16—32], касающихся метаболизма пролина в тканях животных, бактерий и некоторых грибов (*Neurospora crassa*). Но нам не удалось найти данных о том, как протекает этот процесс у дерматофитов, фузариев и других грибов. В связи с этим мы предприняли попытку выяснить, какие азотсодержащие вещества образуются при расщеплении пролина грибами во время их роста на среде с этой аминокислотой.

Анализ показал, что в жидкостях культур эпидермофитона уже через 20—29 дней после посева появился аммиак. В дальнейшем, по мере продолжения опыта, содержание его увеличилось, а затем снизилось до нуля. Накопление аммиака в культурах этого гриба происходило лишь тогда, когда в питательной среде было достаточно много пролина. Когда же его оставалось в ней мало, образование аммиака происходило зна-

чительно медленнее, чем шло потребление его грибом, и потому вскоре он был полностью израсходован.

Аммиак обнаружен нами и в культурах пушистого микроспорума, но только в I серии опытов и только в питательной среде, на которой рос штамм 2 этого гриба. Во II серии опытов в культурах обоих штаммов пушистого микроспорума обнаружить аммиак не удалось; вероятно, и в этом случае он образовывался, но сразу же потреблялся грибами.

В культурах ржавого микроспорума, фузариев и триходермы обнаружить аммиак также не удалось. В жидкостях, на которых росли два последних гриба — фузариум и триходерма, — присутствие аммиака установлено лишь тогда, когда рост их практически прекратился и начался автолиз мицелия; возможно, что не весь найденный в это время аммиак образовался за счет автолиза грибницы — часть его могла образоваться за счет распада пролина.

То, что в период развития культур ржавого микроспорума, фузариев и триходермы, а во II серии опытов и в культурах пушистого микроспорума обнаружить аммиак не удалось, не говорит еще о том, что эти грибы не способны расщеплять пролин до аммиака и в наших опытах не расщепляли его частично до этого азотистого продукта. Это скорее показывает, что при биологическом превращении этой аминокислоты аммиак сразу же после его образования потреблялся грибами и потому не обнаруживался в жидкостях культур этих организмов. Сказанное не является умозрительным заключением, а вытекает из того факта, что в опытах с пленками этих грибов, о которых более подробно будет сказано в следующем сообщении, расщепление пролина сопровождалось образованием достаточно большого количества аммиака, а не только промежуточных продуктов его распада. Итак, полученные нами экспериментальные данные позволяют прийти к заключению, что конечным азотсодержащим продуктом расщепления грибами пролина является аммиак и что все взятые нами для опытов грибы могут расщеплять во время роста пролин до аммиака; наиболее интенсивно этот процесс совершался в культурах эпидермофитона.

Однако не весь израсходованный во время роста грибов пролин расщеплялся до аммиака. Часть его разлагалась только до промежуточных продуктов, и если последние использовались грибами медленнее, чем образовывались, то в этом случае они накапливались в питательной жидкости, как, например, в культурах эпидермофитона.

На основании приведенных выше литературных данных можно было предположить, что из промежуточных продуктов превращения пролина в культурах грибов могут присутствовать глютаминовый γ -полуальдегид и Δ' -пирролин-5-карбоновая кислота. Для обнаружения этих веществ в жидкостях культур грибов мы, как и Финчам [27], воспользовались пара-диметиламинобензальдегидом, дающим с пирролами и родственными им соединениями цветную реакцию. При этом оказалось (табл. 1), что в культурах пушистого микроспорума 282 эти вещества (следы) присутствовали лишь в начале опыта (первый анализ); в дальнейшем они не обнаружены. В культурах ржавого микроспорума указанные вещества обнаруживались также в небольшом количестве на протяжении всего опыта, а в культурах пушистого микроспорума 2 и триходермы в небольшом количестве они появились к 34-му дню опыта. В культурах фузариев обнаружить их не удалось. Несколько иная картина наблюдалась в питательной среде, на которой рос эпидермофитон. При первом анализе содержание этих веществ в культурах эпидермофитона было небольшое, но затем количество их постепенно повышалось и к концу опыта значительно увеличилось.

Интересно то, что наибольшее количество веществ, реагирующих с пара-диметиламинобензальдегидом, в жидкостях культур эпидермофитона обнаружено тогда, когда в среде пролина уже не было и этот гриб рос за счет продуктов его распада.

На основании данных реакции с пара-диметиламинобензальдегидом можно считать, что дерматофиты и триходерма расщепляют пролин с образованием глютаминового γ -полуальдегида и спонтанно образующейся из него Δ' -пирролин-5-карбоновой кислоты. Наиболее интенсивно этот процесс происходил в культурах эпидермофитона.

Несмотря на то, что в культурах фузариев Δ' -пирролин-5-карбоновая кислота не обнаружена, эти грибы, как показали опыты с их пленками, превращают пролин через глютаминовый γ -полуальдегид и Δ' -пирролин-5-карбоновую кислоту. Отсутствие последней в культурах фузариев указывает лишь на то, что эти грибы сравнительно медленно расщепляли пролин и относительно быстро использовали образующиеся при этом продукты его распада.

Используя метод бумажной хроматографии, мы надеялись обнаружить в жидкостях культур изучаемых грибов еще какие-либо, кроме названных веществ, промежуточные продукты распада пролина, однако нам не удалось определить их с достаточной убедительностью. В некоторых случаях этим методом в фильтрах культур обнаруживались глютаминовая кислота и некоторые другие нингидрин-положительные вещества, проявившиеся на хроматограммах в виде небольших слабо окрашенных пятен, но так как в питательных средах присутствовала глюкоза, то эти вещества могли быть вторичного происхождения, а не продуктами распада пролина.

В предыдущем сообщении [2] нами было уже отмечено, что недерматофиты — фузариум, триходерма и аспергиллюс — расходуют глюкозу в культуре значительно быстрее, нежели дерматофиты — микроспорумы и эпидермофитон. То же наблюдалось и при выращивании грибов на среде с пролином, содержащей глюкозу. Поэтому на вопросе об использовании отдельными грибами этого сахара останавливаться не будем, укажем лишь, что фузариум sp. и триходерма израсходовали всю предоставленную им глюкозу раньше, чем был закончен опыт, и когда в питательной среде оставалось еще достаточно много пролина; эпидермофитон же, наоборот, расходовал эту аминокислоту (но не продукты ее распада) к тому времени, когда большая часть прибавленной к среде глюкозы оставалась неиспользованной. Микроспорумы в отличие от других взятых нами грибов расщепляли пролин и глюкозу почти с одинаковой скоростью. Наблюдавшееся нами различие в расходовании отдельными грибами глюкозы и пролина, несомненно, является отражением тех условий, в которых эти грибы обычно существуют. Эти различия наводят на мысль о том, что и в условиях паразитизма эпидермофитон питается преимущественно за счет азотистых соединений, среди которых немалая роль принадлежит пролину, тогда как в питании которых немалая роль принадлежит глюкозе; для фузариев же, ведущих главным образом сапрофитный образ жизни, и триходермы основными источниками питания являются углеводы, а азотсодержащие вещества, в том числе и пролин, содержащиеся в растительном материале обычно в небольшом количестве, служат в основном лишь как источник азота.

Во время роста дерматофитов рН питательной среды с пролином изменялся несколько иначе, чем во время роста на ней недерматофитов. Так, в культурах дерматофитов он первоначально во всех случаях по-

высился по сравнению с исходным его значением, хотя и на небольшую и разную величину. В дальнейшем по мере продолжения опытов в культурах эпидермофитона и обоих штаммов пушистого микроспорума *pH* уменьшился и стал ниже, чем в контрольной среде, а в культурах ржавого микроспорума в течение всего времени опыта он оставался несколько выше первоначального его значения. Отметим, что наибольшее повышение *pH* в начале опытов и наибольшее последующее его снижение имело место в культурах эпидермофитона. Такое изменение *pH* в культурах эпидермофитона, отличное от изменения его в культурах других грибов, может быть объяснено тем, что этот гриб относительно быстро расщеплял пролин до аммиака. Когда же последний был полностью использован и за счет пролина и глюкозы образовались кислореагирующие соединения в достаточном количестве, *pH* резко снизился.

В культурах фузариев и триходермы в отличие от культур дерматофитов уже к 20-му дню опыта произошло значительное подкисление питательной жидкости. Это объясняется тем, что взятые нами недерматофиты сравнительно быстро расщепляли глюкозу, дающую при этом кислореагирующие вещества, и медленно расщепляли пролин до аммиака. Подщелачивание жидкостей культур недерматофитов произошло лишь тогда, когда рост их практически прекратился и начался автолиз мицелия.

Укажем, что в опытах с пролином *pH* питательных сред во время роста грибов не спускался до таких низких значений, как в опытах с аргинином [2], ни в культурах пушистого микроспорума, ни в культурах фузариев и триходермы.

Заканчивая рассмотрение экспериментальных данных, хочется высказать некоторые соображения по вопросу, решение которого не входило в задачу данной работы, но связано с ней и будет предметом следующего сообщения. Это вопрос о ферментах грибов, участвующих в расщеплении пролина и промежуточных продуктов его метаболизма. Стедтман [22, 23] показали, что у *Clostridium* штамма HF имеется пролин-редуктазная система ферментов, количественно восстанавливающая *d, l*-пролин до δ -аминовалериановой кислоты, и что при этом Δ' -пирролин-5-карбоновая кислота не образуется. Далее Стедтман и Эллиот [33] установили, что пролин-редуктазная система состоит из двух ферментов и что при их участии осуществляется полное восстановление *d, l*-пролина до δ -аминовалериановой кислоты. Один из них — редуктаза — восстанавливает *d*-пролин до указанной кислоты, но не восстанавливает *l*-форму его, а другой — рацемаза — быстро превращает оптически изомер пролина в рацемическую смесь, но не обладает восстанавливающей активностью. Так как прибавленный нами к питательной среде *d, l*-пролин в некоторых культурах грибов полностью или почти полностью расщеплялся, есть основание считать, что у изучаемых нами грибов имеются ферменты, при участии которых или обе (*d* и *l*) формы пролина расщепляются, или они содержат рацемазу, превращающую одну форму этой аминокислоты в другую.

Как сообщили Грин и Люмис [34], почки кролика представляют богатый и удобный объект для получения так называемой циклофоразной системы ферментов. Эта система доводит окисление пировиноградной кислоты до углекислого газа и воды. Далее оказалось, что эта система, по данным Таггарта и Кракаура [16], также катализирует окисление *l*-пролина до двуокиси углерода, воды и аммиака через глютаминовую кислоту и цикл трикарбоновых кислот. Таггарт и Кракаура считают, что в циклофоразной системе ферментов имеется пролин-оксидаза, отличная

от других оксидаз аминокислот, описанных ранее. Эти авторы считают, что в качестве промежуточного продукта окисления пролина образуются глютаминовый γ -полуальдегид и Δ' -пирролин-5-карбоновая кислота. Стреккер [35], изучая процесс образования Δ' -пирролин-5-карбоновой кислоты из глютаминовой кислоты, нашел, что инкубирование пролина с предварительно замороженными и затем оттаявшими клетками *Clostridium sticklandii* приводит к образованию Δ' -пирролин-5-карбоновой кислоты или сходного с ней продукта.

Из изложенного видно, что имеется, по крайней мере, два пути расщепления пролина — восстановительный и окислительный — и, следовательно, два вида ферментов, при участии которых этот процесс может осуществляться. Изучаемые нами грибы являются аэробными организмами. Поэтому надо полагать, что расщепление ими пролина идет окислительным путем. Подтверждением этого может служить обнаружение в жидкостях культур грибов Δ' -пирролин-5-карбоновой кислоты.

Опыты показали, что ферменты грибов, участвующие в расщеплении пролина, легко разрушаются при высушивании мицелия на воздухе или в вакуумированном эксикаторе и растирании в аэробных условиях с фосфатным буфером (*pH* 7,0) или с водой как высушенного, так и только что отделенного от питательной среды мицелия.

Выводы

Проведены наблюдения за ростом грибов на питательной среде, состоящей из пролина — единственного источника азотного питания, глюкозы, солей и витаминов. Кроме того, прослежено изменение состава питательной среды во время роста этих организмов. Установлено, что пролин не в одинаковой мере обеспечивает рост взятых для опытов грибов.

Epidermophyton Kaufmann — Wolf, *Microsporum lanosum* (штаммы 2 и 282), *Fusarium* sp. и *Trichoderma lignorum* хорошо растут на среде с пролином. Следовательно, при наличии в среде глюкозы пролин полностью удовлетворяет пищевые потребности этих грибов.

Microsporum ferrugineum (штаммы К и КК), *Fusarium* из секции *Sporotrichiella* (штамм 1045), хотя и используют пролин, но на среде с этой аминокислотой растут хуже других грибов; пищевые их потребности не полностью удовлетворяются за счет пролина.

Во время роста все взятые нами грибы расщепляют пролин, но с различной скоростью. Наиболее быстро расщепляют его из дерматофитов *Epidermophyton* К.—W., а затем *M. lanosum*, а из недерматофитов — *Trichoderma lignorum* и *Fusarium* sp. В отличие от других дерматофитов *M. ferrugineum* крайне медленно расщепляет пролин. *Fusarium* 1045 тоже медленно расщепляет эту аминокислоту.

Расщепление грибами пролина связано с разрывом пирролидинового кольца и образованием в конечном счете аммиака. Этот процесс совершается через ряд промежуточных продуктов, одним из которых является Δ' -пирролин-5-карбоновая кислота.

Fusarii и *Trichoderma lignorum* потребляют продукты распада пролина почти полностью сразу же после их образования, в результате чего последние в жидкостях культур этих грибов не накапливаются в заметных количествах. Примерно то же имеет место и в культурах *M. ferrugineum*, *Epidermophyton* К.—W. и *M. lanosum* используют продукты распада пролина значительно медленнее, чем расщепляют его, что приводит

к накоплению их в культурах этих грибов. В последних обнаружены аммиак и Δ' -пирролин-5-карбоновая кислота.

У изучаемых нами грибов имеется комплекс ферментов, при участии которых происходит расщепление пирролидинового кольца пролина и промежуточных продуктов его распада.

Новосибирский
Медицинский институт

Поступила в редакцию
1/VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Т. Сухенко, Аминокислотное питание микроспорумов и фузариумов. В кн. Итоговая за 1955 г. науч. конф., посвящ. 20-летию Новосибирского мед. ин-та. Новосибирск, 1956, стр. 15—18.
2. Ф. Т. Сухенко и Е. С. Подгайная, Об использовании аргинина некоторыми грибами. Изв. СО АН СССР, № 8, 1959, стр. 96—106.
3. О. Л. Семеновских, Аминокислоты как источник азотного питания для ахориа Шонлейна (*Achorion Schönleini*) и их влияние на морфологию этого гриба. В кн. Итоговая за 1955 г. науч. конф., посвящ. 20-летию Новосибирского мед. ин-та. Новосибирск, 1956, стр. 231—233.
4. R. M. Archibald and F. Reiss, Some biochemical implications from a study of growth of fungi on media containing single amino acids. *Annals New-York Acad. Sc.*, vol. 50, p. 1388—1404, 1950.
5. E. S. Bereston, The vitamin, amino acid and growth requirements of genus *Microsporum*. *J. investig. Dermatol.*, vol. 2, N 6, p. 461—470, 1953.
6. R. A. Steiberg, Effect of trace elements on growth of *Aspergillus niger* with amino acids, *Argic. Res.*, vol. 64, p. 455—475, 1942.
7. R. A. Steinberg, Growth of fungi in synthetic nutrient solution II. *The Botanical review*, v. 16, N 4, p. 208—228, 1950.
8. Ф. Т. Сухенко, Об использовании гиппуровой кислоты некоторыми грибами. *Биохимия*, т. 23, вып. 4, 1958, стр. 439—501.
9. С. Р. Мардашов, Н. Н. Листровая, Некоторые данные об активности аспарагиназы и глутаминазы в норме и при раке. *Вопросы медицинской химии*, т. 1, вып. 1—2. Изд. АМН СССР, 1949, стр. 203—216.
10. Р. Блок, Д. Боллинг, Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов. М., ИЛ, 1949.
11. Ф. Т. Сухенко и Е. С. Подгайная, Превращение мочевой кислоты некоторыми грибами. *Биохимия*, т. 23, вып. 2, 1958, стр. 185—193.
12. S. Moore and W. H. Stein, Photometric ninhydrin method for use in the chromatography of amino acid. *J. Biol. Chem.*, v. 176, p. 367—387, 1948.
13. F. P. Chinard, Photometric estimation of proline and ornithine. *J. Biol. Chem.*, v. 199, N 1, p. 91—95, 1952.
14. W. Troll and R. K. Cannon, A modified photometric ninhydrin method for the analysis of amino and imino acids. *J. Biol. Chem.*, v. 200, N 2, p. 803—811, 1953.
15. W. Troll and J. Lindsley, A photometric method for the determination of proline. *J. Biol. Chem.*, v. 215, N 2, p. 655—660, 1955.
16. J. V. Toggart and R. B. Krakaur, Studies on the cyclophorase system. V. The Oxidation of proline and hydroxyproline. *J. Biol. Chem.*, v. 177, N 2, p. 641—653, 1949.
17. L. H. Stickland, Studies in the metabolism of the strict anaerobes genus *Clostridium*. II. The reduction of proline by *Cl. sporogenes*, *Biochem. J.*, v. 29, N 2, 288—290, 1935.
18. L. H. Stickland, Studies in the metabolism of the strict anaerobes. III. The oxidation of alanine by *Cl. sporogenes*, *Biochem. J.*, v. 29, p. 889—896, 1935.
19. L. H. Stickland, Studies in the metabolism of the strict anaerobes. IV. The reduction of glycine by *Cl. sporogenes*, *Biochem. J.*, v. 29, p. 896—898, 1935.
20. G. Cohen-Bazire, G. N. Cohen and A. R. Prevot, Nature et mode de formation des acides volatiles dans des cultures de quelques bactéries anaérobies protéolytiques du groupe de *Cl. sporogenes*. Formation par réaction de Stickland des acides isobutyrique, isovalérianique et optiquement actif. *Ann. inst. Pasteur*, v. 75, p. 291—304, 1948.
21. D. D. Woods, Studies in the metabolism of the anaerobes Genus *Clostridium*. V. Further experiments on the coupled reactions between pairs of amino acids induced by *Cl. sporogenes*, *Biochem. J.*, v. 30, p. 1934—1946, 1936.
22. T. C. Stadtman, Studies on the enzyme reduction of amino acids: proline reduc-

- tase of an amino acid-fermenting *Clostridium*, strain, HF., *Biochem. J.*, v. 62, N 4, p. 614—621, 1956.
23. T. C. Stadtman, On the metabolism of an amino acid-fermenting *Clostridium*, *J. Bacteriology*, v. 67, p. 314—320, 1954.
 24. H. J. Vogel and B. D. Devis, Glutamic- γ -semialdehyde and Δ' -pyrroline-5-carboxylic acid, intermediates in the biosynthesis of proline. *Jour. American Chemical Society*, v. 74, N 1, p. 109—112, 1952.
 25. A. M. Srb, J. R. S. Fincham and D. M. Bonner, Evidence from gene mutations in *Neurospora* for close metabolism relationship among ornithine, proline and α -amino- δ -hydroxyvaleric acid, *Amer. Jour. Bot.*, v. 37, N 7, p. 533—538, 1950.
 26. J. R. S. Fincham, Transaminases in *Neurospora crassa*, *Nature*, v. 168, N 4283, p. 957—958, 1951.
 27. J. R. S. Fincham, Ornithine transaminase in *Neurospora* and its relation to the biosynthesis of proline. *Biochem. J.*, v. 53, N 2, p. 313—320, 1953.
 28. H. A. Krebs, Untersuchungen über den Stoffwechsel der Aminosäuren in Tierkörper, *Zeitschr. f. physiol. Chem.*, B. 217, s. 191—227, 1933.
 29. H. A. Krebs, Metabolism of amino acids: deamination of amino acids, *Biochem. Jour.*, v. 29, p. 1620—1644, 1935.
 30. H. A. Krebs, The oxidation of (d) proline acid oxidase, *Enzymologia*, v. 7, p. 53—57, 1939.
 31. M. Blanchard, D. E. Green, V. Nocito and S. Ratner, I.—Amino acid oxidase of animal tissue, *Jour. Biol. Chem.*, v. 155, p. 421—440, 1944.
 32. P. K. Stumpf and D. E. Green, I.—Amino acid oxidase of *Proteus vulgaris*, *Jour. Biol. Chem.*, v. 153, p. 387—399, 1944.
 33. T. C. Stadtman and P. Elliot, Studies on the enzymic reduction of amino acids. II. Purification and properties of a d-proline reductase and a proline racemase from *Clostridium Sticklandii*, *Jour. Biol. Chem.*, v. 288, N 2, p. 983—997, 1957.
 34. D. E. Green, W. F. Loomis and V. H. Auerbach, Studies on the cyclophorase system. I. The complete oxidation of pyruvic acid to carbon dioxide and water, *Jour. Biol. Chem.*, v. 172, N 2, p. 389—403, 1948.
 35. H. J. Strecker, The interconversion of glutamic acid and proline. I. The formation of Δ' -pyrroline-5-carboxylic acid from glutamic acid in *Escherichia Coli*, *Jour. Biol. Chem.*, v. 225, N 2, p. 825—834, 1957.

М. В. ПОНОМАРЕНКО

О ДИНАМИКЕ ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЫ ЛЕСА В ГОРАХ ЮЖНОГО СИХОТЭ-АЛИНЯ

Леса по своей верхней границе, как и высокогорная растительность в целом, имеют большое водорегулирующее и почвозащитное значение. Деревья в полосе верхней границы леса находятся в крайних для себя условиях существования. Изучение их роста и развития может вскрыть интересные и важные, с лесохозяйственной точки зрения, особенности. Кроме того, в полосе верхней лесной границы произрастает ряд ценных лекарственных дубильных, технических растений, которые могут быть широко использованы в практике народного хозяйства.

Впервые наличие высокогорной растительности в южном Сихотэ-Алине было отмечено И. К. Шишкиным. Им же установлено существование на всем Сихотэ-Алине, как он выражался, «северной» флоры и растительности [1]. До него на основании отрывочных сведений В. К. Арсеньева считали, что такая растительность возможна только на северном Сихотэ-Алине.

И. К. Шишкин дает довольно подробные сведения о зарослях микробиоты (*Microbiota decussata*) и их динамике [2]. Он различает на россыпях две ассоциации, из которых одна развивается на осыпях, образующихся благодаря естественному разрушению горных пород (*Microbiotetum schistosum*), а другая — на осыпях, обнажающихся после лесных пожаров (*Microbiotetum incendiosum*).

Д. П. Воробьев [3] и Н. Е. Кабанов [4] также указывают на развитие зарослей микробиоты на месте лесных формаций (высокогорных ельников). Эти же авторы сообщают о сменах растительности после пожаров на верхнем пределе леса в южном Сихотэ-Алине. Находим у них также сведения о причинах безлесия верхних частей гор. Например, Д. П. Воробьев [3] считает, что причиной безлесия вершин гор Пидан, Хуалаза, Лысый дед является не их абсолютная высота над уровнем моря, а форма и крутизна склонов и действие ветра. Н. Е. Кабанов [4] отмечает, что снижение лесной границы по мере продвижения к морскому берегу связано с действием морских ветров, большим количеством осадков и туманов, препятствующих развитию лесной растительности на больших высотах близ моря.

Б. П. Колесников [5, 6] указывает, что на положение верхней границы леса в Сихотэ-Алине сильно влияют зимний режим ветров и связанное с ним распределение мощности снегового покрова. Ветры оказывают непосредственное физическое воздействие на лесную растительность: прижимают ее к земле, обламывают вершины и ветви, вызывают снеговую коррозию и повышают зимнее испарение, — все это вместе препятствует продвижению леса на вершины гор.

По опушкам ельников, вблизи границы леса, очень часто накапливаются большие сугробы снега в результате сноса его с открытых вер-

шин и наветренных склонов, что приводит к искривлению стволов, ухудшению самосева и подроста. Однако снеговой покров определяет только характер лесных группировок по верхней границе леса, но не высоту ее расположения над уровнем моря.

В. Б. Сочава [7, 8] на основании изучения гольцов Приамурья и Приморья считает, что безлесье высших точек гор обусловлено климатом, в частности, жестким температурным режимом, сокращающим на гольцах вегетационный период.

Верхняя граница леса изучалась и в других частях Советского Союза, а также за рубежом. Так, В. Б. Сочава [9], Г. И. Поплавская [10], П. Л. Горчаковский [11], В. В. Сапожников [12] связывают изменение положения верхней границы лесов в горах с географической широтой местности. Брокман-Ерош [13] обратил внимание на связь континентальности климата с положением верхней границы леса. Он показал, что повсюду континентальный климат с холодными зимами и высокими летними температурами и сильной теплоотдачей обуславливает поднятие лесной границы. Океанический климат с мягкими зимами и холодным летом снижает эту границу. Такую же точку зрения разделяют Л. С. Берг [14], В. З. Гулисашвили [15], К. В. Станюкович [16], И. Л. Крылова [17], А. Г. Абрамян [18].

А. С. Берг [14] указывает на зависимость верхнего предела от массивности гор. Об этом же говорят К. В. Станюкович в отношении Тянь-Шаня, Памира и Тибета [16], А. Г. Долуханов — Кавказа [19], Хермес — в отношении Альп [20]. А. Г. Долуханов придает большое значение геоморфологии верхней границы леса.

Вот те главные соображения, которые имеются в литературе по интересующему нас вопросу.

Настоящая работа проведена автором (в 1958—1959 гг.) методом маршрутного обследования в сочетании с полустационарными наблюдениями, сопровождавшимися закладкой пробных площадей и применением перечислительной таксации. Крутизна склонов определялась эклиметром, экспозиция склонов — с помощью компаса. Положение верхней границы леса над уровнем моря устанавливалось по anerоиду — высотомеру, который регулярно проверялся на ближайшей метеостанции. В наиболее типичных местах по границе леса производились геоботанические описания. При описании фитоценозов автор придерживался в основном «Методики полевых геоботанических исследований», изданной АН СССР в 1938 г., и «Методических указаний к изучению типов леса» (В. Н. Сукачев, С. В. Зонн, Г. П. Мотовилов), изданных Академией наук в 1957 г.

Для характеристики древесного яруса вырубались модальные деревья, брались анализы стволов.

Естественное возобновление леса изучалось как на пробных площадях, так и вне их. Учет его производился с помощью пробных площадей и «лент», размер и число которых устанавливались таким образом, чтобы площадь учета возобновления на каждом описываемом участке была не менее 100 м². Было заложено 18 пробных площадей. Общая площадь естественного возобновления составила 3700 м² (в зависимости от конкретных условий площадки брались 1×1, 2×2 м и «ленты» 10×1 м и т. д.). Сделано 122 анализа стволов, взята 301 модель подроста, произведено большое число глазомерных описаний. Исследования велись на восточном склоне горы Пидан, Хуалаза, Лысый дед, Облачная, Цхано-дынза, Три сестры и др., относящихся к южной части горной системы Сихотэ-Алиня.

Южный Сихотэ-Алинь рассматривается нами в границах, установленных еще работами его первых исследователей: Д. В. Иванова [21] и Я. С. Эдельштейна [22], а затем подтвержденных Ю. А. Ливеровским и Б. П. Колесниковым [23]. Северная граница высокогорной области южного Сихотэ-Алиня проходит на 44° с. ш. и совпадает с северной границей заманихи (*Echinopanax elatum*). Физико-географические условия данного района освещены в литературе [3, 23, 24 и др.].

Наши исследования и литературные данные позволяют высказать ряд соображений о состоянии и динамике верхней границы леса в этом районе. Высокогорную область южного Сихотэ-Алиня можно подразделить на две части: южную и северную. К южной мы относим хребты Пидан, Макаровский, Дадян-шань (в Шкотовском, Сучанском, Партизанском, Лазовском административных районах) с характерными группировками микробиоты, сирени крупной (*Syringa robusta*), со значительным участком заманихи в подлеске ельников. Этот комплекс растительных группировок ставит в выделенный район в особое положение. Группировки микробиоты способны расширять свою площадь за счет высокогорных ельников, уничтоженных пожарами [1, 2, 4].

К северной части южного Сихотэ-Алиня мы относим горы Облачную, Цхано-дынзу, Три сестры и др. (в Чугуевском, Ольгинском, Лазовском административных районах). Здесь характерны заросли кедрового стланика и пятна горных тундр. Сирени крупной здесь нет, роль заманихи становится незначительной, и, как правило, стебли ее подмерзают у верхушек, микробиота встречается лишь единичными пятнами под пологом кедрового стланика. В пределах высокогорной северной части южного Сихотэ-Алиня можно выделить, следуя сверху вниз, следующие растительные пояса: альпийский (гольцы и горные тундры) и субальпийский с подпоясами: а — заросли кустарников (кедрового стланика, багульников широколистного и болотного; рододендронов: золотистого и амурского); б — каменноберезников и высокогорных ельников.

В южной части альпийский пояс отсутствует, а в субальпийском распространены заросли микробиоты.

На верхнюю границу леса (высокогорные ельники), особенно на хребте Пидан, значительное влияние оказали пожары. На это указывают Д. П. Воробьев [3] и И. К. Шишкин [2] и другие. Мы отмечали неоднократно, что в полосе верхней лесной границы места ельников, уничтожены пожарами, занимают густые заросли вейника Лангсдорфа (*Calamagrostis langsdorffii*), сирени крупной, жимолости съедобной (*Lonicera edulis*), спиреи березолистной (*Spiraea betulifolia*).

Более двадцати лет назад И. К. Шишкиным и Д. П. Воробьевым отмечалось полное облесение вершины горы Воробей (1200 м), находящейся севернее хребта Пидан. С 1953 г. она оголена действием пожаров и рубок. Теперь вершина занята вейниковыми и кустарниковыми группировками и лишь изредка встречается на ней подрост ели аянской и пихты белокорой 10—15-летнего возраста. Поселению самосева древесных пород препятствуют заросли вейника Лангсдорфа, образующие очень плотное задернение, мощность которого достигает 12—15 см. Без вмешательства человека процесс восстановления леса будет здесь очень длительным. Ниже, на ближайших к вершине склонах горы, лесовозобновление в основном хорошее как по количеству, так и по качеству, как под пологом леса, так и в местах соприкосновения его с вейниковыми и кустарниковыми группировками. Наилучшее возобновление отмечено в осоковом ельнике и разнотравном каменноберезнике. Менее активно оно в ельнике-зеленомошнике.

В составе крупного подроста (от 150 см и выше) главная роль принадлежит пихте белокорой. Небольшими пятнами встречаются чистые лихтарники II—III класса возраста, очевидно, представляющие одну из возрастных стадий развития ельников.

На хребте Пидан верхняя граница леса наиболее отчетливо прослеживается по мере приближения к берегу моря. На горе Хуалаза, наиболее удаленной от моря вершине этого хребта, верхняя граница леса выражена отчетливо на южном, восточном и западном склонах и менее ясно — на северном.

Северный склон Хуалазы почти до самого верха облесен каменноберезниками и ельниками, среди которых встречаются пятна кедрового стланика с кассиопой Редовского, а местами пятна микробиоты. На южном, восточном и западном склонах, под самой вершиной, распространены каменные осыпи, на фоне которых произрастают редкостойные леса из ели аянской, каменной березы и пихты белокорой с густым подлеском микробиоты. Большой частью микробиота образует самостоятельные группировки без участия древесных пород. Здесь верхняя граница леса проходит на высоте 1150—1180 м, а выше нее распространены преимущественно густые заросли микробиоты, которые на горе Пидан (расположенной ближе к морю) встречаются на всех склонах.

На северном склоне горы Пидан верхняя лесная граница образована большей частью лихтарниками на фоне каменных россыпей в виде больших каменных глыб и проходит на высоте 1240—1280 м над уровнем моря. На южных склонах она поднята до 1300 м и представлена каменноберезниками, а на восточном и западном склонах — ельниками и каменноберезниками. Здесь увеличивается роль кассиопы и уменьшается роль микробиоты, больше встречается кедрового стланика, а верхняя граница леса в основном образована каменной березой и белокорой пихтой.

На горе Лысый дед (1130 м), расположенной еще ближе к морю, верхнюю границу леса образуют каменноберезники, реже — ельники. В зависимости от экспозиции склона верхняя граница леса здесь проходит: на северном склоне на высоте 990—1060 м над уровнем моря, на южном — 1070—1100 м, на восточном — 980—2050 м, западном — 1080—1110 м. На этой горе встречается элемент горной тундры — альпийская толокнянка (*Arctous alpina*), образующая вместе с амурским рододендроном (*Rhododendron mucronulatum*) и брусничкой (*Vaccinium vitis-idaea*) особую группировку.

По мере продвижения по хребту Пидан, в направлении к морю, чаще наблюдается стланикообразная форма (для ели и пихты) и кустарниковая (для березы каменной). Увеличивается и соотношение между самым большим и самым меньшим диаметрами древесных пород (ели и пихты) у корневой шейки, так что поперечное сечение нижней части ствола с округлого становится овально-продолговатым. Так, на горе Хуалаза соотношение таких диаметров составляет 1,1 : 1,2, тогда как на горе Лысый дед (которая ближе к морю) доходит до 1,5. Кроме того, здесь у комлевой части стволов ели и пихты, выходящих на верхний предел леса, отмечается сечение большей частью резко неправильной формы, что реже встречается на горе Хуалаза и почти не наблюдается на горе Воробей.

Повсюду на указанных горах удовлетворительное возобновление леса наблюдается как по его верхней границе, так и выше ее, в субальпийских кустарниковых группировках. Однако продвижению леса вверх часто мешают каменные россыпи. Под влиянием пожаров местами увеличилась роль кустарниковых, кустарниково-вейниковых и каменноберезниковых группировок за счет

пихтово-еловых лесов. Однако в большинстве случаев имеется тенденция к естественному восстановлению уничтоженного пожаром леса.

В северной части южного Сихотэ-Алиня верхняя граница леса проходит на высоте от 1500 до 1740 м над уровнем моря (табл. 1).

По горным распадкам и ложбинам лес заходит гораздо выше, чем на ровных склонах, более подверженных действию ветра.

Возобновление леса на его верхнем пределе протекает успешно. В качестве примера приводим результаты учета возобновления в северной части высокогорий южного Сихотэ-Алиня.

Таблица 1
Расположение верхней границы леса в северной части южного Сихотэ-Алиня

Пункты исследования	Экспозиция склона				Лесные ценозы, образующие верхнюю границу
	с	ю	в	з	
Гора Облачная (1856 м)	1540 1640	1660 1740	1590 1680	1500 1640	Каменноберезники, редко ельники
Гора Цхан-дынза (1606 м)	1520— 1550	1560— 1580	1500— 1520	1540 1560	В основном ельники
Гора Три сестры (1660 м)	1550— 1580	1560— 1590	1540— 1560	1510 1550	Преобладают каменноберезники

Пробная площадь № 1 (соприкасается с зарослью кедрового стланика). Восточный склон 17—19° горы Цхан-дынза, 1540 м над уровнем моря. Состав древостоя: 6 ель аянская, 3 пихта белокорая, 1 береза каменная, сомкнутость полога 0,9. Возраст 130—150 лет, ср. высота 15 м, ср. диаметр 26 см. В подлеске: заманиха (*Echinopanax elatum*), диервилла Миддендорфа (*Diervilla Middendorffii*), спирея березолистная (*Spiraea betulifolia*), рябинолистник обыкновенный (*Sorbaria sorbifolia*), смородина Максимовича (*Ribes Maximoviczianum*). В покрове *Cornus canadensis*, *Linnaea borealis*, *Cacalia auriculata*, *Oxalis acetosella*, *Dryopteris amurense*, *Majanthemum bifolium* и др. Проективное покрытие травяного покрова 60—65%. Возобновление здоровое, равномерное. В пересчете на 1 га: пихты белокорой — 3,5 тыс. шт., возраст 15—30 лет, высота 50—150 см; ели аянской — 4,0 тыс. шт., возраст 15—30 лет, высота 50—120 см; березы каменной — 0,5 тыс. шт.

На горе Три сестры, на высоте 1560 м, в ельнике-зеленомошнике на границе с зарослями кедрового стланика насчитывалось 18 тыс. экземпляров подроста ели аянской и пихты белокорой на 1 га. Отсутствие здесь возобновления кедрового стланика и наличие отмерших его стволов под пологом леса является одним из признаков надвигания верхней границы леса на заросли кедрового стланика.

Успешно возобновляется лес в полосе его верхней границы и на горе Облачной [25].

В южной части высокогорий Сихотэ-Алиня возобновление леса носит следующий характер. На с.-в. склоне 8—9° горы Хуалаза (1190 м) к каменной россыпи примыкает осоковый ельник. Древостой имеет состав: 6 ель аянская, 3 береза каменная, 1 пихта белокорая, единично кедр корейский. Возраст 120—150 лет, высота древостоев 14—15 м, диаметр 25—26 см. Сомкнутость полога 0,7—0,8. Подлесок не выражен. В покрове преобладает осока мечевидная (*Carex xiphium*). Проективное покрытие травяного покрова 80—85%. Возобновление здоровое, равномерно-групповое: ели аянской — 2,2 тыс. шт., пихты белокорой — 4,7 тыс. шт.; высота 80—120 см, возраст 15—20 лет. На северном склоне

этой горы, под пологом майниково-грушанкового каменноберезника, примыкающего к вершине, отмечается удовлетворительное возобновление темнохвойных пород: 2,4 тыс. шт. пихты белокорой, 1,1 тыс. шт. ели аянской, возраст подроста 15—30 лет, высота 50—200 см. Наличие возобновления хвойных пород под пологом указанного каменноберезника говорит о том, что в будущем может произойти смена березы елью и пихтой, однако процесс этот сложный и длительный. Одному поколению каменной березы, очевидно, могут соответствовать 2—3 поколения пихты белокорой и не менее двух поколений ели аянской, так как предельный возраст каменной березы определяется до 400 лет. Следовательно, в данном случае имеют место длительно-восстановительные смены.

В 110 м от вершины горы Пидан, на высоте 1270—1280 м, мы произвели учет возобновления в бадановом пихтарнике. С.-в. склон 16—20°, с выходом на поверхность горной породы. Состав древостоя: 8 пихта белокорая, 2 береза каменная, единично ель аянская; возраст 80—110 лет, высота 7—7,5 м, диаметр 14—16 см, сомкнутость крон 0,6. В подлеске преобладает жимолость съедобная (*Lonicera edulis*), реже встречается заманиха (*Echinopanax elatum*), единично жимолость Максимовича (*Lonicera Maximoviczianum*), рябинолистник (*Sorbaria sorbifolia*), багульник (*Ledum dilatatum*), каспиея (*Cassiope Redowskianum*). В покрове sp. cop. *Bergenia pacifica*, sol. *Vaccinium vitis-idaea*, *Oxalis acetosella*, *Linnaea borealis*, *Majanthemum bifolium* и др. Проективное покрытие травяного покрова 60—70%. Возобновление здоровое, в пересчете на 1 га: пихты белокорой — 5,1 тыс. шт., возраст 10—25 лет, высота 50—110 см; ели аянской — 0,12 тыс. шт.; березы каменной — 1,5 тыс. шт.

На преобладание пихты белокорой в составе древостоя указывали Н. С. Кабанов [4] для южной оконечности Сихотэ-Алиня (гора Пидан), Б. П. Колесников [6] для среднего Сихотэ-Алиня (горы Шишкина, Снежная), В. Н. Васильев [26] для Малого Хингана (на шлейфе увала в бассейне р. Шукинки).

Анализируя возобновление под пологом описанного пихтарника, можно с уверенностью сказать, что здесь оно обеспечивает и в дальнейшем существование пихтарника без смены его другой лесной формацией. В данном случае мы, очевидно, имеем дело с пихтарником, представляющим не возрастную стадию развития пихтово-елового леса, а самостоятельный тип. Этот вопрос очень интересен и заслуживает особого рассмотрения.

В северной части высокогорий Сихотэ-Алиня верхнюю границу леса чаще составляют каменноберезники, соприкасающиеся большей частью с зарослями кедрового стланика и реже с горными лугами, имеющими некоторые черты высокотравья (травостой до 1,5 м высоты, сильно затемняющий почву, слабое задернение). Наблюдается проникновение в эти луга березы каменной, реже — ели и пихты (горы Облачная, Цхан-дынза, Три сестры и др.).

В южной части высокогорий южного Сихотэ-Алиня отмечается проникновение подроста ели, пихты и березы каменной в полосу субальпийских кустарников. Так, на горе Хуалаза, на восточном склоне 22—25° (1190 м над уровнем моря), нами учитывалось возобновление древесных пород в зарослях микробиоты, сомкнутость которой 0,8—0,9, а средняя высота 80—90 см. В прогалинах зарослей микробиоты изредка встречаются *Syringa robusta*, *Spiraea betulifolia*, *Lonicera edulis*. В травяном покрове единично *Calamagrostis Langsdorffii*, *Cirsium schantarense*. Подпокрове единично микробиоты большей частью рост древесных пород среди зарослей микробиоты. Здесь мы отметим в встречается по прогалинам, реже — под ее пологом. Здесь мы отметим в

пересчете на 1 га: ели аянской — 7,5 тыс. шт., пихты белокорой — 1,6 тыс. шт., березы каменной — 5,7 тыс. шт. Возраст ели и пихты 15—30 лет, высота 100—150 см. Подрост здоровый, причем заметно усиление его прироста в высоту за последние годы (табл. 2).

Таблица 2

Рост подроста ели и пихты среди зарослей микробиоты

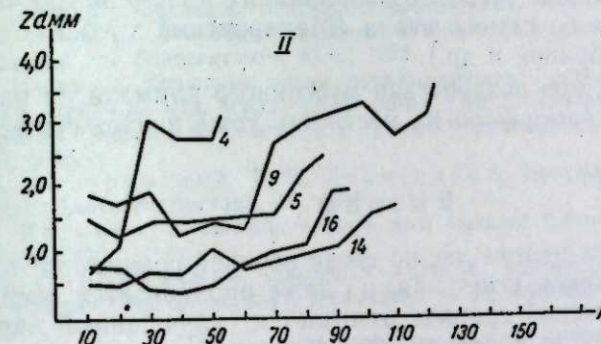
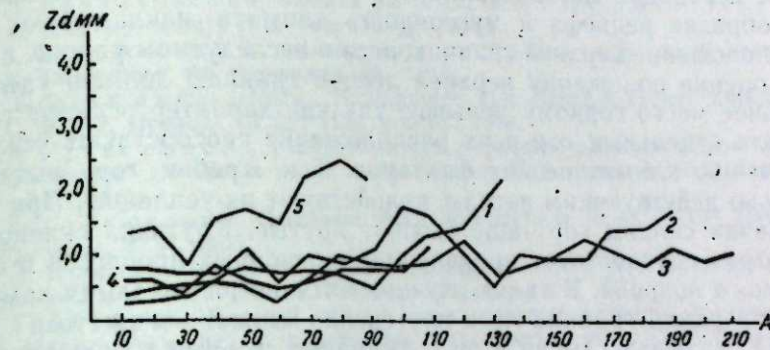
Порода	Возраст	Диаметр у основания стволика, мм	Общая высота, см	Годичный прирост по высоте, см									
				1959	1958	1957	1956	1955	1954	1953	1952	1951	1950
Ель аянская	22	23	98	13,5	12,0	12,0	10,5	10,0	6,5	6,5	2,5	5,0	5,0
Пихта белокорая	17	28	130	18,0	13,5	13,0	14,5	10,0	7,5	3,5	6,5	3,5	6,0
Пихта белокорая	25	34	215	22,5	17,5	17,5	11,5	7,0	6,0	9,5	14,0	9,5	10,0
Ель аянская	20	18	101	5,0	1,6	3,0	6,5	6,5	2,4	7,3	4,6	2,4	1,3
Пихта белокорая	25	35	160	23,5	9,5	11,5	17,0	12,0	14,0	12,5	9,5	4,0	2,5

Как видно из табл. 2, подрост пихты белокорой отличается лучшим ростом в высоту по сравнению с елью аянской. Под пологом леса пихта также отличается более быстрым ростом, чем ель. На это указывал также Ю. И. Манько [27]. Можно полагать, что пихта белокорая сочетает в себе как признаки теневыносливости, так и признаки светолюбия.

Древесный подрост, проникший в заросли микробиоты, отличается меньшим возрастом, чем сама микробиота, возраст которой от 40 до 80 лет (подсчет годичных слоев производился с помощью 10-кратной лупы в месте корневой шейки. Годичные слои хорошо заметны).

Еще в большей мере наблюдается проникновение возобновления древесных пород в кустарниковые группировки на горе Лысый дед. На горах Облачной, Цхано-дынза, Трех сестрах отмечается внедрение древесных пород (березы каменной, ели аянской, пихты белокорой) в полосу кедрового стланика с более или менее частыми пятнами каменных россыпей. Здесь заросли кедрового стланика занимают сравнительно большие площади. В высокогорьях Южной окраины Сихотэ-Алиня кедровый стланик встречается в виде небольших очагов в полосе верхней границы леса или спускается несколько ниже ее. Вероятно, в период плейстоценового похолодания климата кедровый стланик широко распространился в горах южной окраины Сихотэ-Алиня. Теперь же он встречается там в виде отдельных пятен среди леса в верхнем горном поясе. По-видимому, эти группировки кедрового стланика могут рассматриваться здесь как реликтовые. Остатки его зарослей среди леса свидетельствуют о том, что верхний предел леса впоследствии далеко продвинулся вверх. Это продвижение, как мы видим, продолжается и в настоящее время. Интересным показателем расширения вверх границы леса является также сирень крупная. Встречается она среди ельников и каменноберезников в южной части исследуемого района. Под пологом леса этот кустарник сильно угнетен и представлен стелющейся формой, в большинстве случаев неплодоносящей. На открытых же местах, по гребням и вершинам гор, сирень является вполне жизненной. Очевидно, в прошлом ее группировки были более широко распространены в верхней части гор, но затем вследствие надвигания леса частью поглотились им и стали деградировать.

Анализы стволов 122 модельных деревьев показали, что у 87% их отмечается улучшение прироста по диаметру за последние 30—40 лет. Остальные 13% чаще были или перестойными, находясь на стадии отмирания, или же были частично повреждены действием ветра, эрозией почвы, снежными навалами и т. д.



Кривые изменения текущего прироста по диаметру ели аянской на вертикальном пределе леса. (I — гора Облачная, II — гора Лысый дед).
Zd — прирост по диаметру, A — возраст, 1, 2, 3... — номера моделей.

Для характеристики прироста по диаметру приводим данные по нескольким модельным деревьям ели аянской, взятым нами в каменноберезниках и ельниках на горах Облачной и Лысый дед в 1958—1959 гг. (рис.). Из графика видно, что текущий прирост по диаметру у модельных деревьев имеет тенденцию к увеличению в последнем полувековии. Так, на горе Лысый дед (рис. 1, II) у модели № 5 улучшенный прирост наблюдается за последние 48 лет, у модели № 16 — за 54 года, у модели № 14 — даже за последние 70 лет. На горе Облачной (рис. — I) улучшенный прирост по диаметру наблюдается у модели № 1 за последние 43 года, у модели № 2 — за последние 30 лет, у модели № 4 — за 45 лет и т. д. В целом можно отметить, что в южном Сихотэ-Алине лес по своей верхней границе не только не обнаруживает признаков угнетения, но даже продвигается вверх. В. А. Розенберг [24], касаясь наиболее существенных черт динамики еловых лесов южного Сихотэ-Алиня, указывает, «что наблюдается расширение пояса ельников и за счет надвигания вверх на высокогорные кустарниковые группировки. Свидетельством этого процесса являются остатки криволеся, встречающиеся в баданово-моховых ельниках, явная деградация высокогорных кустарников под пологом появляющихся среди них отдельных деревьев и групп ели и пихты и др.».

Расширению верхнего предела леса, очевидно, благоприятствуют окружающие условия (почвенные, климатические). Однако этому процессу часто препятствуют эдафические условия и прежде всего каменные осыпи и россыпи.

В субальпийском поясе мы неоднократно наблюдали, как без постепенных переходов лес внезапно обрывается каменными россыпями. Своеобразие рельефа и муссонность климата накладывают отпечаток на положение верхней границы леса в исследуемом районе.

При оценке положения верхней лесной границы должно уделяться значительное место горному рельефу, так как характер рельефа горных хребтов или отдельных гор и их расположение способствуют усилению или смягчению климатических факторов. Так, гребни гор, вытянутые параллельно действующим ветрам, содействуют их усилению. При таком расположении склоны гор чаще бывают крутые. Крутизна склонов при частых ветрах способствует проявлению эрозионных процессов и сдуванию снежного покрова. В таких случаях активно развиваются каменные россыпи и верхняя граница леса постепенно может снижаться (горы Лысый дед, Чатынза, Лысая и др.). Наоборот, горные хребты, расположенные поперек дующим ветрам, ослабляют их и склоны гор чаще всего бывают облесены до самого верха (Макаровский хребет, отдельные вершины горы Изюбриной и др.).

Таким образом, при воздействии муссонного климата на растительность высокогорий геоморфология местности тоже играет существенную роль.

Выводы

1. В исследуемом районе лес по своей верхней границе не только не обнаруживает признаков угнетения, но даже продвигается вверх.
2. На верхней лесной границе отмечается улучшенный прирост у деревьев по диаметру за последние 30—40 лет.
3. Продвижение леса вверх шло бы еще быстрее, если бы не было тормозящих факторов, частью климатических, но в большей мере эдафических.
4. Геоморфология местности усиливает или смягчает проявление отдельных климатических факторов и их воздействие на верхнюю границу леса.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения АН СССР,
Владивосток

Поступила в редакцию
11/VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Шишкин, Сучанская ботаническая экспедиция. Сб. Приморье, его природа и хозяйство, Владивосток, 1923.
2. И. К. Шишкин, Microbiota decussata, как элемент растительного покрова Уссурийского края. Тр. ДВФАН СССР, т. I, М.—Л., 1935.
3. Д. П. Воробьев, Растительный покров южного Сихотэ-Алиня и дикорастущие плодово-ягодные растения на нем. Тр. ДВФАН СССР, т. I, М., 1935.
4. Н. С. Кабанов, Типы растительности южной оконечности Сихотэ-Алиня. Тр. ДВФАН СССР, т. II, М.—Л., 1937.
5. Б. П. Колесников, Высокогорная растительность среднего Сихотэ-Алиня. ДВФАН СССР, 1937.
6. Б. П. Колесников, Растительность восточных склонов среднего Сихотэ-Алиня. Тр. Сихотэ-Алиньского госзаповедника, вып. I, М., 1938.
7. В. Б. Сочава, Причины безлесья гольцов Восточной Сибири и в Приамурье. Природа, № 2, 1944.

8. В. Б. Сочава, Тайга и гольцы северного Сихотэ-Алиня. Уч. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. А. И. Герцена, т. 49, 1946.
9. В. Б. Сочава, Пределы лесов в горах Лепинского Урала. Тр. бот. музея АН СССР, вып. XXVII, 1930.
10. Г. И. Поплавская, К вопросу о характере верхней границы леса в Крыму. ЖРБО, М.—Л., 1925.
11. П. Л. Горчаковский, Лесная растительность подгольцового пояса Урала. Сб. тр. по лесному хоз-ву, т. 2, Свердловск, 1954.
12. В. В. Сапожников, У верхней черты растительности. В кн. сб. статей, посвящ. К. А. Тимирязеву его учениками. М., 1916.
13. Н. Вогсктапп—Jerosch., Baumgrenze und Klimacharakter. Zürich, 1919.
14. Л. С. Берг, Природа СССР, Изд. 2-е. М., 1938.
15. В. З. Гулисашвили, Закономерности в распространении лесной растительности и главных древесных пород в Закавказье. Бот. журн., т. 40, 1 изд. АН СССР М.—Л., 1955.
16. К. В. Станюкович, Основные типы поясности в горах СССР, Изв. Всесоюз. геогр. об-ва, т. 87, 1955.
17. И. Л. Крылова, О высокогорной границе древесной растительности. Тр. Крымского филиала АН СССР, т. I, ботаника, Симферополь, 1951.
18. А. Г. Абрамян, Верхний предел лесов северных районов Армении и причины его обуславливающие. Сб. работ Мин. сельск. хоз-ва Арм. ССР, Ереван, 1957.
19. А. Г. Долуханов, Верхние пределы леса в горах восточной части Малого Кавказа. Тр. геобот. обследов. пастбищ Азербайджана, вып. 3, Баку, 1932.
20. Karl Heimes, Die Lage der oberen Waldgrenze in den Gebirgen den Erde und ihr Abstand zur Schneegrenze. Köln, 1955.
21. Д. В. Иванов, Основные черты орогеологического строения хребта Сихотэ-Алиня. Зап. Приамур. отд. Русск. геогр. об-ва, вып. 3. Хабаровск, 1897.
22. Я. С. Эдельштейн, Северный и средний Сихотэ-Алинь. Изв. Гос. геогр. об-ва, т. XLI, 1905.
23. Ю. А. Ливеровский, Б. П. Колесников, Природа южной половины советского Дальнего Востока. М., 1949.
24. В. А. Розенберг, Пихтово-еловые леса южного Сихотэ-Алиня. Автореф. Владивосток, 1955.
25. В. М. Пономаренко, Заманиха—ценное высокогорное растение южного Сихотэ-Алиня. Матер. к изуч. жень-шеня и лимонника, вып. 4, Изд. АН СССР, Л., 1960.
26. В. Н. Васильев, Растительный покров Малого Хингана. Тр. ДВФАН СССР, т. II, М.—Л., 1937.
27. Ю. И. Манько, Естественное возобновление в темнохвойных лесах северного Сихотэ-Алиня в связи с рубками главного пользования. Тр. научно-производств. конф. по системе рубок главного пользования в горных лесах Алтая и Тянь-Шаня. Алма-Ата, 1959.

Г. А. ПЕШКОВА

КОБРЕЗНИКИ В ПРИАНГАРЬЕ

При геоботаническом исследовании Приангарских степей была обнаружена не отмечавшаяся ранее никем из ботаников для указанной территории формация кобрезников (из *Cobresia filifolia* (Turcz.) Meinsh.). Формация эта очень своеобразна как по условиям местобитания, в которых она встречается, так и по составу образующей ее флоры. Дело в том, что кобрезники отмечаются, с одной стороны, по крутым южным склонам на сильно щебенчатых почвах, а с другой — в притеррасных участках пойменных долин, где близко имеется слой сезонной или устойчивой мерзлоты. Кроме того, они встречаются по склонам северной экспозиции, наиболее холодным и наиболее увлажненным.

Что же объединяет столь разнообразные по рельефу местобитания? Может быть, просто кобрезия обладает широкой экологической амплитудой? Если бы это было так, то мы должны бы находить ее гораздо чаще и в самых разнообразных условиях (подобно, например, кровохлебке и др.). На самом же деле, кроме указанных выше участков, она нигде не встречается.

Объясняется это следующим образом: кобрезники большинством авторов относятся к подтипу криофильных степей, т. е. степей, существующих на чрезвычайно холодных, но сухих почвах. С этой точки зрения, внешне различные экологические условия при внимательном анализе оказываются близкими. Сухость почвы, как известно, может быть двух видов: физическая и физиологическая. Физическая сухость, т. е. отсутствие влаги в почве, создается в наших условиях на крутых каменистых южных склонах. Сильно каменистая почва является очень хорошим проводником тепла, поэтому температурный режим на южных склонах характеризуется большими скачками: днем почвы здесь довольно сильно нагреваются, а в ночное время становятся очень холодными.

Низкая температура почв, а нередко и наличие мерзлоты характерны для северных склонов и притеррасных участков долин. В этих условиях создается физиологическая сухость почв, т. е. отсутствие воды, способной усваиваться растениями.

Таким образом, кобрезники строго приурочены к определенной экологической обстановке: к холодным и сухим почвам, образующимся, как мы видим, различным путем и на разных участках рельефа.

Кобрезиевые степи на территории Приангарья наиболее часто отмечаются в Эхирит-Булагатском и Баяндаевском районах Усть-Ордынского национального округа. Травостой их имеет небольшую высоту — 15—20 см. Проективное покрытие почвы выражается в среднем цифрой 60—70%, но варьирует от 40 до 90%. Сложение кобрезников пятнистое, основную массу составляют довольно крупные, до 15—20 см в диаметре, дернины кобрезии, в промежутках между ними ютится разнотравье. Аспект описываемой формации, как правило, желтовато-бурый, создает

его листва кобрезии, к ней нередко примешиваются желтовато-зеленые дернинки *Carex pediformis*.

Ярусность травостоя вследствие его пятнистости плохо выражена, но иногда можно выделить два-три яруса. Первый — высотой до 35 см, обыкновенно очень плохо выражен, его создают одиночные и редкие стебли крупных злаков (ковыля — *Stipa decipiens*, житняка — *Agropyrum cristatum*) и разнотравья (подмаренника — *Galium verum*, горчичника — *Peucedanum baicalense*, нивяника — *Leucanthemum sibiricum* и др.). Чаше же растения первой величины отсутствуют, и в таком случае верхний ярус высотой 15—20 см образуется эдификатором формации — кобрезией (*Cobresia filifolia*) с примесью других видов (эдельвейса — *Leontopodium sibiricum*, астры — *Aster alpinus*, осоки — *Carex pediformis* и др.). Второй ярус (или третий, если имеются высокие растения) образует низкое разнотравье (проломник беловойлочный — *Androsace incana*, тимьян — *Thymus serpyllum*, лапчатка — *Potentilla acaulis*).

Характерно, что в кобрезниках, встречающихся по долинам рек и подвергающихся интенсивному выпасу, появляются такие растения, как гусиная лапчатка — *Potentilla anserina*, осот — *Cirsium esculentum*, ясколка — *Cerastium arvense*, подорожник — *Plantago media* и т. п. На южных склонах в большем числе присутствуют тимьян, проломник и др.

При описании фитоценозов для каждого из них отмечено от 16 до 22 видов, в среднем — 18. Общее число видов, зарегистрированных в данной формации, равно 47 (в пяти описаниях).

Мы попытались разбить их на группы геоэлементов (см. сводную таблицу). Они распределились следующим образом:

Группа	Число видов	% от общего числа
Евро-азиатские и голарктические	10	21
Сибирские и сибирско-монгольские	22	47
Даурско-монгольские и маньчжурские	8	17
Аркто-альпийские	6	13
Эндемичные	1	2

Не вдаваясь в подробный анализ каждой группы, остановимся на группе аркто-альпийцев, в которую входит эдификатор формации — *Cobresia filifolia*. К этой группе на основании литературных данных отнесены: *Aster alpinus*, *Gentiana decumbens*, *Cobresia filifolia*, *Patrinia sibirica*, *Androsace incana*, *Minuartia verna*. Их принадлежность к группе аркто-альпийцев не вызывает сомнений. В. В. Ревердатто [1] и К. А. Соболевская [2] считают их реликтами ледникового периода. Несмотря на то, что все они кажутся одиночными представителями родов, их объединяет то обстоятельство, что все они имеют многочисленных близких родственников, которые произрастают в высокогорных областях в альпийском поясе или в тундре.

Кроме этих видов, в кобрезниках Приангарья отмечается еще ряд видов, относимых В. В. Ревердатто к разряду перигляциально-степных реликтов (растения горных степей): *Avenastrum desertorum*, *Avenastrum Schellianum*, *Potentilla sericea*. К. А. Соболевская [2] относит их к гляциально-альпийским реликтам.

Е. М. Лавренко [13] отмечает, что *Avenastrum Schellianum* — характерное растение луговых степей — является одним из главнейших компонентов субальпийских лугов Средней Азии, в частности Тянь-Шаня. *Avenastrum desertorum* — не менее характерное растение разнотравно-ковыльных степей — также является основным компонентом горных степных лугов Тянь-Шаня и субальпийских лугов.

Сводная таблица кобрезневой формации

№ п/п	Имя растения	Ассоциация	К. степно-ландо-осокный	К. астровый	К. тимофановый	К. про-домникный	К. про-домникный	Группы геоэлементов						
								северо-затские	сибирско-монгольские	даурско-монгольские и маньчжурские	аркто-альпийские	эндемичные		
1	Полевой № описания		70	65	45	38	100							
1	Злаки													
2	<i>Agropyrum cristatum</i>					Sol	Sol	+						
3	<i>Agrostis Trinii</i>					Sol	Sol	+						
4	<i>Avenastrum desertorum</i>		Sol			Sol	Sol	+						
5	<i>Avenastrum Schellianum</i>		sp			sp	sp	+		+				
6	<i>Festuca lenensis</i>			sp										
7	<i>Leucopoa albida</i>			sp										
8	<i>Stipa decipiens</i>	Осоки												
9	<i>Carex pediformis</i>		Cop ¹	Sol	sp	sp	sp	+						
10	<i>Cobresia filifolia</i>		Cop ²⁻³	Cop ³	Cop ³	Cop ²	Cop ³							
11	Бобовые				Sol		Sol							+
12	<i>Astragalus angarensis</i>													
13	<i>Guldenstaedtia pauciflora</i>						Sol				+			
14	<i>Oxytropis uralensis</i>						Sol							
15	Разноотравье													
16	<i>Alyssum biovulatum</i>		Sol	Sol	Sol		Sol							
17	<i>Amblynotus obovatus</i>		Sol	Sol			Sol				+			
18	<i>Androsace incana</i>		Sol	sp		Cop ¹	Sol							
19	<i>Arenaria capillararis</i>		Sol	Sol	sp	Sol	Cop ²							
20	<i>Artemisia commutata</i>		Sol	Sol	sp	Sol	Sol					+		

21	<i>Artemisia frigida</i>		Sol	Cop ¹	sp	sp	sp				+			
22	<i>Aster alpinus</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
23	<i>Bupleurum scorzonifolium</i>											+		
24	<i>Crepis tenuifolia</i>													
25	<i>Cymbaria dahurica</i>		sp											
26	<i>Galium verum</i>		Sol	Sol							+			
27	<i>Gentiana decumbens</i>													
28	<i>Gypsophila Patrinii</i>													
29	<i>Iris flavissima</i>		Sol	Sol	sp	Un	Sol							
30	<i>Leucanthemum sibiricum</i>		Sol	sp	sp	sp	Sol							
31	<i>Leontopodium leontopodioides</i>		Sol	sp	sp	Sol	Sol							
32	<i>Minuartia verna</i>		Sol	Sol										
33	<i>Patrinia sibirica</i>													
34	<i>Pedicularis rubens</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
35	<i>Peucedanum baicalense</i>		Sol	Sol	Cop ¹	Sol	Cop ¹							
36	<i>Potentilla acaulis</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
37	» <i>bifurca</i>		Sol	Sol							+			
38	» <i>sericea</i>										+			
39	<i>Pulsatilla Turczaninovi</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
40	<i>Saussurea salicifolia</i>		Sol	Sol	Un	Sol	Sol							
41	<i>Scabiosa Fischeri</i>		Sol	Sol	Un	Un	Un							
42	<i>Senecio integrifolius</i>		Sol	Sol										
43	<i>Serratula centauroides</i>		Sol	Sol										
44	<i>Sibbaldianthe adpressa</i>		Sol	Sol										
45	<i>Tanacetum sibiricum</i>		Sol	Sol										
46	<i>Thalictrum petaloideum</i>		Sol	Sol										
47	<i>Thymus serpyllum</i>		Sol	Sol	Cop ²	Sol	Sol							
48	<i>Veronica incana</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
49	<i>Viola Gmeliniana</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
50	» <i>rupestris</i>		Sol	Sol	Sol	Sol	Sol							
Итого			22	16	18	22	20	10	22	8	6	1		

По поводу встречающейся в кобрезниках *Arenaria capillaris* у М. Г. Попова [4] находим указание, что это растение является более тундровым, аркто-альпийским, чем степным.

Таким образом, кроме аркто-альпийцев, являющихся, несомненно, реликтами ледникового периода вышеуказанных 6 видов, к перигляциально-степным реликтам ледникового периода должны быть отнесены и четыре приведенных вида: *Avenastrum Schellianum*, *Avenastrum desertorum*, *Potentilla sericea*, *Arenaria capillaris*.

В итоге из 47 видов, установленных в кобрезниках, 10 (т. е. 21%) являются реликтами ледникового периода. Такой большой процент участия в составе одной формации гляциальных и перигляциальных реликтов говорит о фитоценологических связях, установившихся в кобрезниках со времени ледникового периода. Сохранению этих связей способствовал в значительной мере сухой, резкоконтинентальный климат Восточной Сибири и наличие сезонной или устойчивой мерзлоты.

Можно сказать, что кобрезники — низкогорная формация, встречающаяся в степных ландшафтах Приангарья на каменистых или дерново-луговых (обязательно холодных) почвах, сохранилась со времени ледникового периода. За это время она претерпела значительные изменения. Описываемые кобрезники (из *Cobresia filifolia*) в настоящее время не встречаются в аркто-альпийском поясе, хотя их альпийское происхождение несомненно. На это указывает анализ представителей рода *Cobresia*, а также видов, составляющих формацию *Cobresieteta filifoliae*. Современная флора кобрезиевых степей имеет родственные связи с флорой высокогорий (сравни род *Cobresia*, *Gentiana*, *Androsace* и др.). Эти связи прервались сравнительно давно (ледниковый период), так как виды, пришедшие с альп в степи, изменились и приспособились к экологической обстановке степей; но их приуроченность к холодным почвам, открытым хорошо освещаемым склонам говорит о их прошлом.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения АН СССР,
Иркутск

Поступила в редакцию
10/XI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Ревердатто, Основные моменты развития послетретичной флоры Средней Сибири. Сов. бот., № 2, 1940.
2. К. А. Соболевская, Реликтовые ассоциации ледниковой эпохи в Хакасии. Изв. Всес. геогр. об-ва, т. 73, вып. 3, 1941.
3. Е. М. Лавренко, История флоры и растительности СССР по данным современного распространения растений. Растит. СССР, т. I. М.—Л., 1938.
4. М. Г. Попов, Степная и скальная флора западного побережья Байкала. Тр. Байк. лимн. станции, XV, 1957.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Ф. Г. САЛИМГАРЕЕВА, М. Ф. ИВАНОВА, Б. В. ТРЖИЦКАЯ, И. В. КАЛЕЧИЦ

О ПРЕВРАЩЕНИЯХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

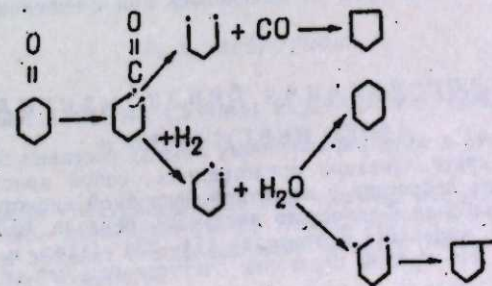
В полукоксовых смолах — распространенном сырье деструктивной гидрогенизации — весьма вероятно присутствие веществ, содержащих карбонильные группы. Из них были выделены некоторые простейшие альдегиды и кетоны [1]. В полукоксовой смоле из черемховского угля С. М. Григорьев, З. Т. Зонина и М. Д. Матвеева [2] обнаружили 10,6% карбонильных соединений, считая на нейтральные кислородные соединения. Представлялось интересным в дополнение к нашим опытам с высшими фенолами, сложными и простыми эфирами [3—5] провести опыты деструктивной гидрогенизации простейших ароматических и алициклических кетонов и альдегидов, чтобы выяснить химизм их превращений в условиях, близких к условиям промышленного жидкофазного процесса. До настоящего времени гидрогенизация карбонилсодержащих соединений изучалась лишь в присутствии активных катализаторов в мягких условиях, большей частью исключаяющих деструкцию [6].

Таблица I

Гидрогенизация карбонильных соединений (температура 485°, начальное давление 160 атм, продолжительность 3 часа, количество катализаторов 5%)

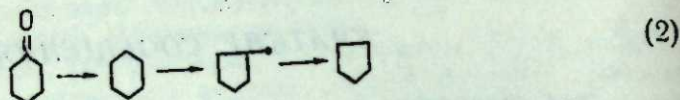
Исходное вещество	% превращения	Выход жидкого продукта, %	Вещества, выделенные из гидрогенизата, их количество (вес. % на исход. вещество)
Бензофенон	100,0	97,5	Гидрогенизат почти нацело состоит из дифенилметана
Бензальдегид	100,0	88,6	Кислых веществ 2,8% (гл. образом бензойная кислота), бензол 4,3%, толуол 45,7%, продукты конденсации при 114—254° 37,0%
Циклогексанон	100,0	61,2	Циклопентан 13,0%, метилциклопентан 27,2%, циклогексан 26,5%, остаток с температурой кипения > 80° 17,1%, вода 7%

Нами были проведены опыты гидрогенизации бензофенона, бензальдегида и циклогексанона, моделирующих различные типы структур (табл. I). Данные табл. I показывают, что карбонильные соединения в условиях жидкофазного процесса превращаются полностью, с глубоким восстановлением карбонильной группы. В ароматическом кетоне на восстановлении до углеводорода превращение заканчивается. Объяснить это



(1)

можно прочностью связи $C_{алк} - C_{ар}$, энергия образования которой в толуоле, например, составляет 90 ккал/моль [7]. В алициклическом кетоне, наоборот, имеются только относительно непрочные связи $C_{алк} - C_{алк}$, причем связи между карбонильной группой и соседними метиленовыми группами будут еще дополнительно ослаблены сдвигом электронов к электроотрицательному атому кислорода. Аналогичное явление имеет место и в случае сложных эфиров [4]. Поэтому циклогексанон претерпевает дальнейшие превращения, идущие скорее всего по радикальному механизму. (См. формулу 1).



Большая вероятность такого или аналогичного механизма образования метилциклопентана и циклопентана по сравнению с путем доказывается тем, что в параллельном опыте с циклогексаном было получено больше жидкого продукта (86,7%), в котором при 30% метилциклопентана были только следы циклопентана.

Главным продуктом превращения бензальдегида является толуол, частично метилирующийся в бензол, но одновременно протекают реакции конденсации и реакции Тищенко—Канницаро, приводящие к бензойной кислоте и бензиловому спирту. Оба эти вещества, особенно спирт, очевидно, быстро восстанавливаются [8].

Экспериментальная часть

Все исходные вещества очищались перегонкой (табл. 2). Опыты гидрогенизации проводились так же, как с простыми и сложными эфирами [4, 5], в присутствии промышленного железного катализатора; гидрогенизаты разделялись на кислую и нейтральную части путем экстракции раствором бикарбоната натрия, которые анализировались раздельно.

Таблица 2

Физические константы исходных веществ

Вещество	Экспериментальные данные			Литературные данные			ссылка
	тем. кип., °C	тем. плав., °C	показатели преломления	тем. кип., °C	тем. плав., °C	показатели преломления	
Бензофенон	300—303	49,0	—	305,4	48,5	—	[9]
Бензальдегид	178,5—179,0	—	1,5456 (n_D^{20})	179	—	1,5463 (n_D^{20})	•
Циклогексанон	152—153,0	—	1,4520 (n_D^{15})	155—156	—	1,4503 (n_D^{20})	•
Циклогексан	80,8	—	1,4290 (n_D^{15})	80,75	—	1,4263 (n_D^{20})	•

Гидрогенизация бензофенона

Выход гидрогенизата в двух параллельных опытах составил 96,1 и 98,9%. Выход гидрогенизат представлял собой кристаллический продукт, который не ацетилировался (что доказывает отсутствие спиртов) и после перекристаллизации имел темп. кип. 263° и темп. плав. 26—27°, которая не изменялась при смешении с известным дифенилметаном.

Гидрогенизация бензальдегида

Выход гидрогенизата в двух параллельных опытах составил 87,1 и 90,0%. Кислые компоненты после перекристаллизации представляли собой кристаллы, плавящиеся при 121,0° C и не давшие депрессии с известной бензойной кислотой. Перегонка нейтральных веществ из колбочки Фаворского дала 4,3% бензола, 45,7% толуола и 37,0% веществ (вязкое масло), кипевших в пределах 114—254° (здесь и ниже все проценты на исходное вещество). На кривой перегонки отсутствовал перегиб, соответствующий фракции бензальдегида.

Гидрогенизация циклогексанона

Средний выход гидрогенизата составил 61,2%, в том числе 7% воды; обезвоженный гидрогенизат был перегнан на колонке эффективностью 22 т. т., получены фракции циклопентана (13,0%), метилциклопентана (27,2%) и циклогексана (26,5%). Остаток (17,1%), кипевшей выше 80°, имел рефракцию $n_D^{20} = 1.4441$, ближе не исследовался. Чистота фракций циклопентана, метилциклопентана и циклогексана подтверждена спектрами комбинационного рассеяния света.

Гидрогенизация циклогексана

Средний выход гидрогенизата 86,7%. Перегонка гидрогенизата на колонке дала 30% фракций, кипевших ниже 80°. Отгон почти целиком переходил при температуре кипения метилциклопентана; циклопентана — только следы.

Выводы

1. Изучен химизм превращений 3 простейших карбонильных соединений в условиях, близких к промышленному жидкофазному процессу деструктивной гидрогенизации (485°, 300 атм, промышленный железный катализатор). Найдено, что в этих условиях карбонильные соединения превращаются полностью.

2. Установлено, что превращение ароматических кетонов (бензофенон) ограничивается восстановлением карбонильной группы; ароматические альдегиды (бензальдегид) наряду с продуктами восстановления дают продукты конденсации и окисления — восстановления, а в случае алициклических кетонов (циклогексанон) расщепление протекает интенсивнее восстановления. Наиболее вероятно расщепление циклогексанона по связям, примыкающим к карбонильной группе с образованием пента- и гексаметиленовых нафтеновых углеводородов через промежуточное образование радикалов.

Иркутский Институт органической химии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
24/VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. O. Rhodes. В кн. Chemistry of Coal Utilization, т. 2, 1357. N. J. (1954).
2. С. М. Григорьев, З. Т. Зонова, М. Д. Матвеева. Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, № 1, 164 (1960).
3. И. В. Калечиц, Си Цзу-вей, Ф. Г. Салимгареева. Тр. ВСФ СО АН СССР, 26 (1959).
4. И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгареева, М. Ф. Иванова, Т. В. Тржцинская. Изв. СО АН СССР, № 1, 1961.
5. И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгареева, Т. В. Тржцинская, М. Ф. Иванова. Изв. СО АН СССР, № 4, 1961.
6. H. A. Smith. В кн. Catalysis ред. Р. Н. Emmett, 5, 157, (1957).
7. В. Н. Кондратьев. Успехи химии, 26, 861 (1957).
8. А. В. Лозовой. Тр. ИГи АН СССР, 9, 148 (1959).
9. Справочник химика, 2, (1951).

Г. И. ЗАВОРТНОВА

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СУММЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ОЛОВА

В настоящее время спектральные методы анализа редкоземельных элементов находят все более широкое применение [1—6]. Использование их для анализа технологических полупродуктов придает особое значение вопросу определения редких земель в присутствии посторонних элементов.

Монацитовый концентрат, являющийся побочным продуктом при переработке оло-

вянного сырья, содержит, кроме редкоземельных элементов, различные примеси и, в частности, олово. Олово не всегда удается удалить даже при перечистке моноцитового концентрата и выделении суммы редких земель в лабораторных условиях. В спектре олова имеются линии, очень близкие к линиям гадолиния, используемые для анализа.

Разделение пар

Sn 3032,77A — Gd 3032,85A

Sn 3034,12A — Gd 3034,06A

возможно только на спектрографе с дифракционной решеткой. Спектрографы с кварцевой оптикой ИСП-28 и КСА-1 не разделяют эти линии.

При отсутствии спектрографа с дифракционной решеткой использование спектро-

графа КСА-1 с большей линейной дисперсией в области спектра более 3000A дает лучшие по сравнению с ИСП-28 результаты не только при определении гадолиния, но и таких элементов, как диспрозий, тербий, гольмий и иттрий. Средняя квадратичная ошибка определения этих элементов в чистой Σ р. з. э. составляет $\pm 5-6\%$, тогда как при проведении анализа на спектрографе ИСП-28 ошибка равна $\pm 10-11\%$.

Дисперсия спектрографа КСА-1 и размеры кассеты не позволяют проводить одновременно фотографирование спектра на участке от 2400A до 3500A, где расположены аналитические линии большинства редкоземельных элементов. С другой стороны, использование спектрографа ИСП-28 для анализа в области спектра менее 3000A дает хорошие результаты.

Исходя из этого, мы применили одновременно съемку на двух спектрографах, используя ИСП-28 для области

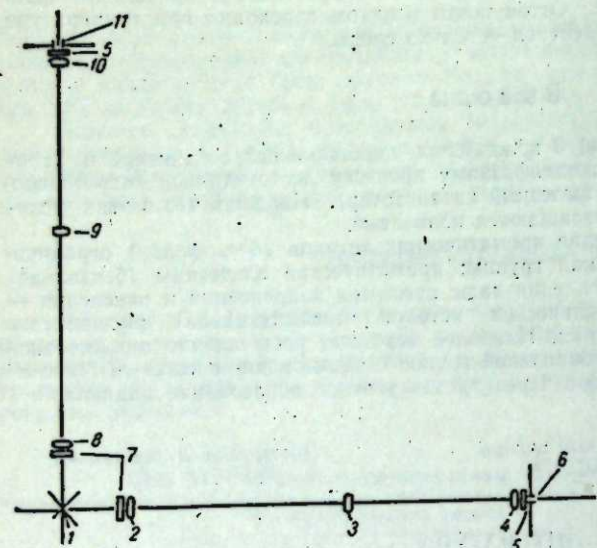


Рис. 1. Схема расположения осветительных систем щелей спектрографов ИСП-28 и КСА-1.

1 — дуга; 2, 3, 4 — конденсоры ИСП-28; 5 — диафрагма; 6 — щель ИСП-28; 7 — защитные насадки; 8, 9, 10 — КСА-1;

менее 3000A и КСА-1 — для линий с длиной волны больше этой величины. Небольшие изменения в осветительной системе щели КСА-1 позволяют компактно установить спектрографы ИСП-28 и КСА-1 и одновременно фотографировать спектры обоними аппаратами. Для этого необходимо развернуть на 90° рельс, на котором установлена осветительная система щели и штатив с электродами, убрать из осветительной системы поворотное зеркало перед щелью спектрографа, изменить расстояние между коллиматорами, а штатив с электродами установить на пересечении осветительных систем щелей спектрографов ИСП-28 и КСА-1. Схема расположения осветительных систем щелей спектрографов ИСП-28 и КСА-1 приведена на рис. 1.

В связи с тем, что спектрограф КСА-1 не разделяет вышеприведенные пары линий гадолиний—олово, то необходимо учитывать возможность перекрытия аналитических линий гадолиния и контролировать чистоту проб по олову. В спектрах искусственных бинарных смесей CaO—Sn при условиях возбуждения подобранных для анализа суммы редких земель линия олова Sn 3032,778A появляется при содержании олова 0,3—1,0%, а линия Sn 3034,12A — при 0,03—0,1%. Учитывая десятикратное разбавление редкоземельных проб кальциевой основой, максимальное содержание олова, не мешающее определению гадолиния в таких пробах, составляет около 1,0%. Контроль за содержанием в пробах олова можно проводить по линии Sn 3175,02A, свободной от наложения линий редкоземельных элементов (за исключением случаев, когда концентрация церия превышает 40% и появляется линия церия, перекрывающая указанную линию олова). Появление линии олова Sn 3175,02A предупреждает о возможных ошибках в определении гадолиния по линиям Gd 3032,85A и Gd 3034,06A. В этом случае определение гадолиния можно провести по линии Gd 3422,47A с несколько большей ошибкой (до $\pm 15\%$) и нижним пределом 0,4% вместо 0,1% по линии Gd 3043,06A.

Условия проведения анализа следующие: спектрографы с кварцевой оптикой КСА-1 и ИСП-28; входная щель спектрографов 0,015 мм; освещение щели трехлинзо-

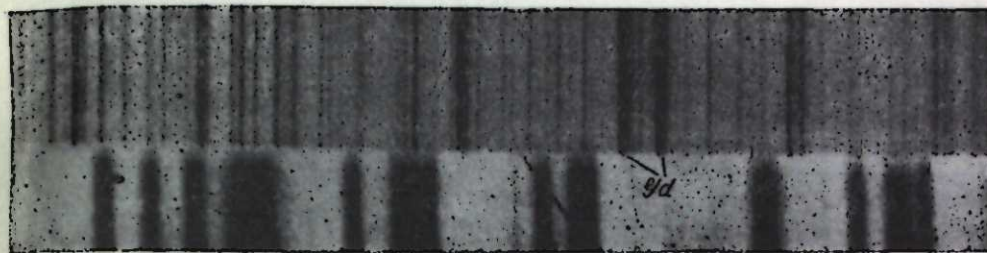


Рис. 2. Участок спектра с аналитическими линиями гадолиния и спектр железа.

во; фотопластинки: для ИСП-28 — спектральные, тип III, для КСА-1 — спектральные, тип II. Навеска пробы разбавляется углекислым кальцием и графитом, содержащим внутренний стандарт — 0,5% окиси скандия, в соотношении 1 : 9 : 10. Аналитическая смесь помещается в кратер угольного электрода, пропитывается насыщенным раствором азотнокислого аммония и высушивается в потоке сухого воздуха. Размеры кратера 2×7 мм. Источник возбуждения спектра — дуга постоянного тока. Электрод с пробой включается анодом. Сила тока дуги 12—12,5 а. Экспозиция 2 мин. Аналитические пары линий: Gd 3032,85A — Sc 3269,9A и Gd 3034,06A — Sc 3269,9A.

Для облегчения расшифровки спектров, получаемых на спектрографе КСА-1, и нахождения аналитических линий редкоземельных элементов приготовлены фотографии этих спектров в масштабе, даваемом спектропроектором ПС-18, и сделаны карты, где намечено расположение аналитических линий редкоземельных элементов по отношению к спектру железа. Участок спектра, где расположены аналитические линии гадолиния, и спектр железа приведены на рис. 2.

Поступила в редакцию
14/IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Редкоземельные металлы. ИЛ, М., 1957.
2. Редкоземельные элементы. Изд. АН СССР, М., 1959.
3. А. М. Полякова, А. К. Русанов, Заводск. лабор., № 5, 1957.
4. С. К. Калинин, Э. И. Файн, И. Г. Гринцаи, Г. Б. Жилнинский. Тр. Ин-та ядерной физики АН Каз. ССР, 1958.
5. Т. И. Гришина. ЖАХ, XIV, вып. 4, 1959.
6. Р. Р. Швангирадзе. ЖАХ, XIV, вып. 5, 1959.

М. В. ТИТАРЕНКО

О ЗАЩИТЕ ГЕНЕРАТОРОВ ПОСТОЯННОГО ТОКА

При параллельной работе нескольких генераторов постоянного тока, а также при работе генератора постоянного тока на шины аккумуляторной батареи (зарядный, подзарядный агрегаты) требуется защита генератора от нарушений нормального режима. Для защиты от перегрузки и коротких замыканий обычно применяются реле максимального тока, например, встроенные в автоматы максимальные расцепители; иногда генератор постоянного тока защищается только плавкими предохранителями. Для защиты генераторов от работы в режиме двигателя получили распространение реле обратного тока типа ДТ-110, построенные на основе ферродинамического ваттметра постоянного тока [1]. Таким образом, в общем случае для защиты генератора постоянного тока требуется два вида реле.

С целью упрощения схемы защиты генератора постоянного тока и в первую очередь с целью отказа от использования довольно сложного в конструктивном отношении реле обратного тока типа ДТ-110 проводились исследования по созданию электромагнитного реле постоянного тока, позволяющего осуществить защиту генератора постоянного тока как от перегрузок и коротких замыканий, так и от работы в режиме двигателя [2].

На рисунке приведена схема электромагнитного реле постоянного тока, имеющего две обмотки — токовую w_1 и напряжения w_2 . Обмотки реле включены встречно, и поэтому при нормальной работе генератора реле не срабатывает:

$$\Phi_p = \Phi_U - \Phi_I < \Phi_{cr} \quad (1)$$

При переходе генератора в двигательный режим работы изменяется направление тока в обмотке w_1 , что обуславливает изменение знака магнитного потока Φ_1 :

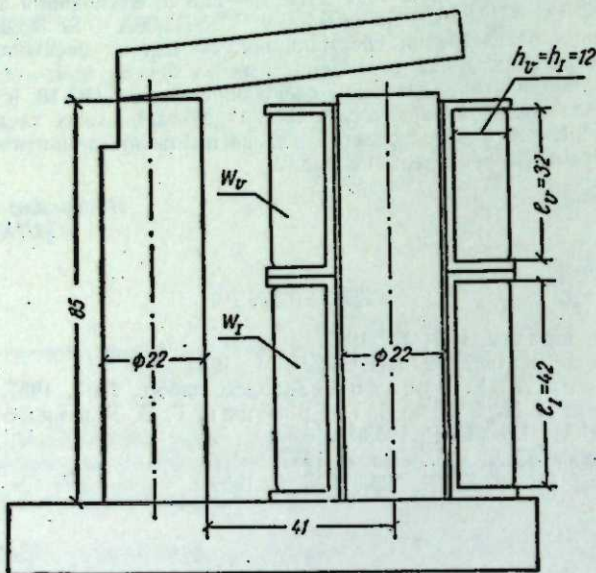
$$\Phi_p = \Phi_U + \Phi_1 \quad (2)$$

Если при этом $\Phi_1 > \Phi_{cp}$, то реле сработает как реле обратного тока и отключит автомат генератора. Обычно требуется, чтобы коэффициент чувствительности реле обратного тока составлял 15%-20%, т. е. чтобы реле срабатывало при $I_{обр} = (0,15 \div 0,2) I_{ном. ген.}$. Это требование легко выполнить в рассматриваемой конструкции реле.

Электромагнитное реле будет защищать генератор при прямом направлении тока, т. е. при перегрузке (или коротком замыкании) генератора, если параметры обмоток реле рассчитаны таким образом, чтобы при достижении предельно допустимого тока генератора происходила компенсация магнитного потока Φ_U достигалось условие срабатывания реле:

$$\Phi_p = \Phi_1 - \Phi_U > \Phi_{cp} \quad (3)$$

Это требование также осуществимо, причем реле может быть выполнено с регулированием кратности тока срабатывания максимальной токовой защиты генератора.



Необходимо отметить, что на базе изготавливаемого заводами реле обратного тока типа ДТ-110 по принципу действия вообще невозможно получить срабатывание реле при прямом токе, т. е. невозможно осуществление максимальной токовой защиты.

Ниже приведен расчет электромагнитного реле на базе магнитопровода реле РЭ-500 для защиты генератора постоянного тока типа ПН-17,5, который широко применяется в подзарядных агрегатах аккумуляторных батарей.

Задано. 1. Номинальное напряжение генератора постоянного тока $U_{ном} = 230$ в и допустимые колебания этого напряжения ($\pm 15\%$).

2. Номинальный ток генератора $I_{ном} = 13$ а.

3. Коэффициент чувствительности реле обратного тока при номинальном напряжении $k_{\alpha} = 20\%$.

4. Кратность максимальной токовой защиты $k_{II} = 1,2$, т. е. $I_{ср. защ} = 1,2 I_{ном}$.

5. Мдс срабатывания реле $H_{ср} = 700$ а, габариты магнитопровода (см. рис.).

6. Допустимая плотность тока в обмотках реле $\gamma = 3$ а/мм².

Требуется рассчитать параметры обмоток реле (токовой и напряжения) и проверить его чувствительность при различных режимах работы.

Ход расчета. 1. Для предотвращения срабатывания реле при отсутствии тока в токовой обмотке (запас 30%) принимаем мдс обмотки напряжения

$$H_U = 0,7 H_{ср} = 0,7 \cdot 700 = 490 \text{ а.}$$

2. Рассчитаем параметры обмотки напряжения, приняв для нее медный провод диаметром 0,08 мм:

- а) сечение провода $s_m = 0,005$ мм²;
б) сопротивление обмотки напряжения

$$R_U = \frac{U_{ном}}{\gamma \cdot s_m} = \frac{230}{3 \cdot 0,005} = 15200 \text{ о.м.}$$

- в) число витков обмотки напряжения

$$w_U = \frac{H_U \cdot R}{U_{ном}} = \frac{490 \cdot 15200}{230} = 32400;$$

- г) приняв для провода диаметром 0,08 мм рекомендуемый коэффициент заполнения обмотки $f_3 = 0,42$, определим необходимое сечение окна обмотки:

$$s_{o.U} = \frac{s_m \cdot w_U}{f_3} = \frac{0,005 \cdot 32400}{0,42} = 385 \text{ мм}^2;$$

- д) используя заданные габариты реле, выбираем размеры обмотки напряжения (см. рис.):

$$h_U = 12 \text{ мм.}$$

тогда:

$$l_U = \frac{s_{o.U}}{h_U} = \frac{385}{12} = 32 \text{ мм.}$$

3. Исходя из заданной кратности максимальной токовой защиты, определяем параметры токовой обмотки реле:

- а) мдс при заданной перегрузке

$$H_I = H_U + H_{ср} = 490 + 700 = 1190 \text{ а.}$$

- б) мдс при номинальном токе

$$H_{I. ном} = \frac{H_I}{k_{II}} = \frac{1190}{1,2} \approx 1000 \text{ а.}$$

- в) число витков обмотки

$$w_I = \frac{H_{I. ном}}{I_{ном}} = \frac{1000}{13} = 77;$$

- г) сечение провода обмотки

$$s_{m.I} = \frac{I_{ном}}{\gamma} = \frac{13}{3} = 4,33 \text{ а/мм}^2,$$

принимая провод ПЭЛ-2,52 сечением 4,65 мм²;

- д) сечение окна токовой обмотки при коэффициенте заполнения для провода 2,5 мм $f_3 = 0,7$:

$$s_{o.I} = \frac{s_{m.I} \cdot w_I}{f_3} = \frac{4,65 \cdot 77}{0,7} = 506 \text{ мм}^2;$$

- е) проверяем возможность размещения токовой обмотки в оставшейся части окна магнитопровода реле:

$$h_I = 12 \text{ мм.}$$

$$l_I = \frac{s_{o.I}}{h_I} = \frac{506}{12} = 42 \text{ мм.}$$

Из расчета (2,д и 3,е) и рисунка видно, что обмотки токовая и напряжения легко размещаются в окне магнитопровода РЭ-500.

4. Коэффициент чувствительности реле обратного тока
а) при номинальном напряжении

$$k_{\text{ч}} = \frac{H_{\text{ср}} - H_U}{H_{I, \text{ном}}} \cdot 100 = \frac{700 - 490}{1000} \cdot 100 = 21\%$$

- б) при снижении напряжения до $0,85 U_{\text{ном}}$

$$H_U = \frac{0,85 U_{\text{ном}}}{R_U} \cdot w_U = \frac{0,85 \cdot 230}{15200} \cdot 32400 = 415 \text{ а}$$

$$k_{\text{ч}} = \frac{700 - 415}{1000} \cdot 100 = 28,5\%$$

- в) при повышении напряжения до $1,15 U_{\text{ном}}$

$$H_U = \frac{1,15 \cdot 230}{15200} \cdot 32400 = 565 \text{ а}$$

$$k_{\text{ч}} = \frac{700 - 565}{1000} \cdot 100 = 13,5\%$$

Таким образом, при работе генератора постоянного тока в режиме двигателя реле обеспечивает требуемую чувствительность. При перегрузке генератора постоянного тока, превышающей $1,2 I_{\text{ном}}$, обеспечивается максимальная токовая защита генератора.

Если выполнить токовую обмотку реле с отпайками, то тогда можно изменять уставку срабатывания максимальной токовой защиты генератора.

По приведенному выше расчету было изготовлено реле и опробовано в производственных условиях для защиты генератора постоянного тока типа ПН-17,5. Реле работало нормально при прямых и обратных токах, соответствующих расчетным. Реле не давало ложных срабатываний, когда от шин аккумуляторной батареи, на которую работал генератор постоянного тока (подзарядный агрегат), происходило включение выключателей типа МГГ-229 с приводом ПС-30 (ток привода 155 а), и выключателей типа МКП-110 с приводом ПЭ-3 (ток привода 244 а). Это позволяет сделать вывод о надежности реле и необходимости продолжения работы в части дальнейшего уменьшения габаритов реле (например, изготовления реле на базе реле МКУ-48) и накоплении опыта эксплуатации.

В заключение необходимо отметить, что отказ от реле ДТ-110 и переход на реле на основе РЭ-500 позволяет не только получить требуемую максимальную токовую защиту генератора и упростить конструкцию реле, но также примерно вдвое удешевить реле и уменьшить его вес.

В проведении данной работы и экспериментальной проверке реле в производственных условиях принимал участие инж. Ю. В. Эрастов, которому автор выражает признательность.

Институт автоматики и электрометрии
Сибирского отделения АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
11/ХII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Реле серии ДТ-110. Информ. Чебоксарского электроаппаратного завода, апрель, 1959.
2. М. В. Титаренко, Л. М. Логанчук, Электромагнитное реле обратного тока. Энергетик, № 1, 1958.

ХРОНИКА

ВСТРЕЧА Н. С. ХРУЩЕВА С УЧЕНЫМИ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

10 марта 1961 г. Первый секретарь ЦК КПСС, Председатель Совета Министров СССР Н. С. Хрущев и прибывшие с ним в Новосибирск на совещание передовиков сельского хозяйства Сибири заместитель Председателя Бюро ЦК КПСС по РСФСР Г. И. Воронов и Председатель Совета Министров РСФСР Д. С. Полянский посетили строительство научного городка Сибирского отделения Академии наук СССР.

Этот крупнейший на Востоке страны научный центр создается по решению Партии и Правительства и призван способствовать расцвету науки в нашей стране, быстрому развитию производительных сил Сибири и Дальнего Востока.

Прошло три года с тех пор, как здесь были заложены первые здания, и вот перед нами уже кварталы и улицы нового социалистического города, живописно раскинувшегося в сосновом бору на берегу Обского моря. Широкая двусторонняя бетонная автострада соединяет его с Новосибирском; скоро будет закончена электрификация подходящей к городку железной дороги.

В научном центре уже работают все 14 институтов, хотя некоторые из них еще не достроены, в непосредственной близости от исследовательских институтов возводится здание Новосибирского государственного университета. За один 1960 г. в городке сдано в эксплуатацию более 40 000 м² жилой площади, функционирует ряд социально-культурных учреждений, школ, детских садов и т. д.

Население города науки уже сейчас составляет свыше 15 тыс. человек. Здесь живут и творчески трудятся более 2,5 тыс. научных работников. Учеными Сибирского отделения завершены ряд крупных теоретических работ, закончены исследования, имеющие народнохозяйственное значение.

Партийный комитет и Бюро Президиума СО АН СССР приняли решение создать выставку работ, выполненных коллективами институтов за время формирования СО АН СССР, показать главные направления теоретических исследований, а также исследований, направленных на быстрейшее развитие производительных сил Сибири.

Председатель Сибирского отделения АН СССР акад. М. А. Лаврентьев пригласил Н. С. Хрущева, Г. И. Воронова и Д. С. Полянского осмотреть выставку. Здесь были представлены различные приборы, схемы, диаграммы, фото- и киноснимки, раскрывающие жизнь и деятельность молодого коллектива научного центра Сибири. Акад. М. А. Лаврентьев и директора институтов подробно ознакомили гостей с первыми итогами научных исследований.

Акад. С. Л. Соболев доложил Никите Сергеевичу о работе ученых Института математики над фундаментальными проблемами этой науки, рассказал о связях между современной математикой и другими науками, о том, что математика в настоящее время находит широкое применение во всех отраслях народного хозяйства, все быстрее и быстрее вторгается в жизнь, в практику промышленности и сельского хозяйства. На примере Института математики он подчеркнул, как по единому замыслу развиваются в СО АН СССР основные теоретические исследования вместе с их приложениями.

Действующий с 1 января 1961 г. вычислительный центр выполняет работы для нужд научных исследований и промышленности. В нем были проведены такие расчеты, как устойчивость электропередачи на дальние и сверхдальние расстояния, выбор оптимального варианта расчета парогазовых силовых установок и т. д.

Главная задача математико-экономического отдела — развитие и разработка новых математических методов и приемов решения основных задач оптимального планирования.

Член-корр. АН СССР К. Б. Карандеев рассказал Н. С. Хрущеву о работах Института автоматики и электрометрии. Институт установил связи с рядом заводов Сибири и Казахстана, он выполняет более 20 договорных работ в социалистическом содружестве коллективами предприятий. Никита Сергеевич с большим интересом выслушал сообщение о возможности геофизических поисков полезных ископаемых с самолета на площади в 2000 км² при помощи разработанной институтом аэроэлектроразведочной аппаратуры.

На выставке было представлено 15 приборов, созданных учеными института, большая часть этих приборов внедрена в производство.

Директор Института ядерной физики член-корр. АН СССР Г. И. Будкер кратко изложил Н. С. Хрущеву основные проблемы, над которыми работают сотрудники института. Это проблемы управляемых термоядерных реакций, новых методов ускорения заряженных частиц и физики частиц высоких и сверхвысоких энергий. Ряд работ Института ядерной физики СО АН СССР доложен на Международной конференции.

Г. И. Будкер демонстрировал Н. С. Хрущеву образец прибора для нейтронного каротажа. Генератор нейтронов опускают в скважину на глубину нескольких километров и определяют наличие нефти и газа за его стенками. Прибор опробован на ряде промыслов и получил хорошую оценку производственников.

Акад. М. А. Лаврентьев доложил о работе Института гидродинамики. Этот институт решает проблемы теории и практики нескольких разделов механики сплошной среды. М. А. Лаврентьев подробно рассказал об импульсном водомете «ИВ-1», который выбрасывает пульсирующую водяную струю под давлением в тысячу атмосфер. Массовый выпуск таких машин даст возможность устранить в горной промышленности дорогие и сложные врубовые инструменты и взрывчатку. Ряд научных сотрудников института под руководством акад. П. Я. Кочинной решает проблему орошения засушливой Кулундинской степи, одной из житниц Сибири.

Никита Сергеевич уделил много внимания комплексной работе химиков и биологов по борьбе с гнусом. Директор Института органической химии член-корр. АН СССР Н. Н. Ворожцов подробно рассказал Н. С. Хрущеву о новом препарате, отпугивающем различных вредных насекомых от человека и животных.

Н. С. Хрущев проявил интерес к работе и устройству мощного аэрозольного генератора, о котором рассказал директор Института кинетики и горения член-корр. АН СССР А. А. Ковальский. Этот генератор по сравнению с авиационной обработкой площадей, пораженных гнусом, повышает производительность более чем в 60 раз и снижает себестоимость обработки в 100 раз.

Член-корр. АН СССР Н. А. Чинакал подробно рассказал о работе Института горного дела, в частности о новых методах добычи и обогащения полезных ископаемых на уникальных по условиям залегания месторождениях (Кузбасс, Норильск и др.), об автоматизации и механизации производственных процессов.

Директор Транспортно-энергетического института д-р техн. наук проф. В. К. Щербаков ознакомил Н. С. Хрущева, Г. И. Воронова и Д. С. Полянского с разрабатываемыми проблемами по передаче электрической энергии на большие расстояния в условиях Сибири, рассказал об изысканиях совершенных способов автоматического управления режимами электрических систем. В этой связи институт проводит комплексные исследования совместно с рядом институтов: математики, ядерной физики, теоретической и прикладной механики.

Ярко была представлена на выставке работа Института экспериментальной биологии и медицины.

Директор института лауреат Ленинской премии проф. Е. Н. Мешалкин подробно рассказал о труде ученых-медиков, которые, работая в контакте с математиками, физиками и химиками, заняты решением важнейших теоретических проблем современной медицины, в первую очередь вопросов патологии кровообращения.

В клинике Института, являющейся первым в Сибири кардиологическим центром, осуществлено свыше 2000 операций на сердце и магистральных сосудах, разработано 12 новых типов оперативных вмешательств на органах кровообращения, прошли усовершенствование врачи из 91 города страны, в результате чего в ряде городов создаются новые кардиологические центры.

Гостям был показан один из созданных в Институте цветных фильмов по хирургии сердца.

При посещении стендов Института геологии и геофизики Никита Сергеевич заинтересовался образцами с различных месторождений, открытых в Сибири. Акад. А. А. Трофимук доложил Н. С. Хрущеву о крупных месторождениях промышленной нефти в Тюменской области, предсказанных и недавно открытых геологами в результате большой теоретической работы.

Знакомясь с работами Института экономики и организации промышленного производства, Никита Сергеевич сделал замечание в адрес работников экономических наук. Он сказал, что многие экономисты занимаются мелкими разрозненными вопросами, уходят в сторону от сегодняшних задач социалистической экономики, недостаточно конкретно ставят жизненные теоретические и практические проблемы своей науки, слабо связаны с колхозами и совхозами. В частности, они не принимают участия в разработке вопросов по дополнительной оплате труда, в осуществлении принципа материальной заинтересованности.

Директор Института член-корр. АН СССР Г. А. Пруденский заверил Н. С. Хрущева, что научные сотрудники Института сделают из этого замечания необходимый для себя вывод и будут укреплять связь экономической науки с производством, с практикой коммунистического строительства.

Особое внимание Никиты Сергеевича привлекли материалы о работе организованного в Горно-Алтайской автономной области Научно-исследовательского института экономики на общественных началах. В нем во внеурочное время работает более 80 инженеров, экономистов, агрономов, партийных советских работников и руководителей предприятий.

В заключение Н. С. Хрущев ознакомился с ходом строительства Академического городка. Докладывали начальник Управления Сибкадемстроя Н. М. Иванов и главный инженер Управления капитального строительства А. С. Ладинский, свои сообщения они в основном посвятили индустриальным методам строительства.

Вторичное посещение Н. С. Хрущевым научного городка Сибирского отделения АН СССР является свидетельством большой заботы и внимания, с которым ЦК КПСС и Советское Правительство следят за развитием нового центра науки. Это налагает на ученых Сибири особую ответственность в решении поставленных перед ними задач.

В статье «Стволовые вредители даурской лиственницы в Забайкалье» журнал № 2 за 1961 г.) по вине автора допущена ошибка. Все данные, касающиеся Красночико́йского лесхоза, лежащего на границе ареалов сибирской и даурской лиственницы, следует относить не к даурской, а к сибирской лиственнице.

Редакция

О ПЕЧАТКЕ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
85	11 снизу	by	by
102	16 сверху	в выделенный	выделенный
102	18 снизу	уничтожены	уничтоженных
111	21 »	аркто-альпийцев	аркто-альпийцев
111	6 »	{13}	{3}

Известия СО АН СССР, № 5.

Художественный редактор В. И. Желнин.
Технический редактор О. А. Локшина.
Корректоры: Г. Ф. Приматова, Е. Ф. Каюрыгина.

Подписано к печати 27 мая 1961 г. МП 04844. Бумага 70×100^{0/16}, 8 печ. л. 10,86 усл. печ. л. + 4 вкл. 11,25 уч.-изд. л. Тираж 2300.

Издательство Сибирского отделения АН СССР, Новосибирск, Советская, 20. Заказ № 275.
Типография № 1 Полиграфиздата, Новосибирск, Красный проспект, 20.
Цена 70 коп.

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
КОНТОРА «АКАДЕМКНИГА»

Издательство Академии наук СССР выпускает в 1961 г. шеститомное издание трудов Первого Международного конгресса Международной федерации по автоматическому управлению (ИФАК).

Первый Международный конгресс ИФАК состоялся в июне — июле 1960 г. в Москве. В нем приняли участие виднейшие специалисты 29 стран. Обсуждались вопросы автоматического управления в различных областях человеческой деятельности (промышленность, транспорт, сельское хозяйство, связь и др.).

Труды конгресса включают доклады и дискуссии по ним. Первые три тома посвящены теории автоматического управления; четвертый том — техническим средствам автоматизации, пятый и шестой — применению автоматизации в человечесестве.

Первый том открывается статьей академика В. А. Трапезникова «Автоматизация теории непрерывных линейных и нелинейных систем, а также специальных математических проблем». Цена книги — 4 руб.

Второй том включает 57 докладов и дискуссий, содержащих обширный материал по теории дискретных, оптимальных и самонастраивающихся систем. Цена книги — 5 руб.

Третий том содержит 41 доклад и дискуссии по ним. В этих докладах и дискуссиях обсуждаются статистические проблемы автоматизации, теория структур и построения сигналов, моделирование и экспериментальные методы исследования, терминология, подготовка специалистов и другие вопросы. Цена книги — 3 руб. 25 коп.

Четвертый том охватывает 57 докладов и дискуссий по ним, посвященных электрическим и магнитным элементам автоматизации, электрическим вычислительным и моделирующим устройствам, программирующим элементам и управляющим машинам, датчикам, элементам и системам автоматического контроля и регулирования, пневматическим средствам автоматизации и вычислительной техники, приборам и устройствам автоматического контроля. Цена книги — 5 руб.

Пятый том представлен 40 докладами и дискуссиями по ним, заслушанными на секциях автоматизации машиностроения, автоматизации энергосистем автоматизированного электропривода и электрических машин, автоматизации транспорта. Цена книги — 3 руб. 25 коп.

Шестой том содержит 40 докладов и дискуссий по ним. Они разрабатывают проблемы управления производственными процессами, автоматизации химической и нефтеперерабатывающей промышленности, автоматизации тепловых процессов, автоматизации металлургических процессов. Цена книги — 3 руб. 25 коп.

Издание представляет большой интерес для специалистов различных отраслей народного хозяйства, науки и техники, занимающихся вопросами автоматизации. Издание ценно тем, что в нем излагаются достижения в области теории и практики автоматического управления как в СССР, так и в зарубежных странах.

Издание хорошо иллюстрировано.

Общий объем издания — 320 авт. листов.

Цена — 23 руб. 75 коп.

Заказы принимаются как на все издание, так и на отдельные тома.

Предварительные заказы на Труды Первого Международного конгресса по автоматическому управлению принимаются магазинами книготоргов и «Академкнига».

Для получения книг почтой заказы направлять в контору «Академкнига»: Москва, Центр. Б. Черкасский пер., 2/10, Отдел «Книга — почтой» конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига».

Адреса магазинов «Академкнига»:

Москва, ул. Горького, 6 (магазин № 1); Москва, 1-й Академический проезд, 55/5 (магазин № 2); Ленинград, Литейный проспект, 57; Свердловск, ул. Белинского, 71-в; Киев, ул. Ленина, 42; Харьков, Горьковский пер., 4/6; Алма-Ата, ул. Фурманова, 129; Ташкент, ул. Карла Маркса, 29; Баку, ул. Джапаридзе, 13.

«Академкнига».

Цена 70 коп.

ПРОВОДИТСЯ ПОДПИСКА

на ежемесячный научный журнал

ИЗВЕСТИЯ СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

В журнале освещаются результаты теоретических работ и экспериментальных исследований по экономическим, техническим, химическим и биологическим наукам, проведенных в научных учреждениях, исследовательских институтах, высших учебных заведениях Сибири. В журнале печатаются также статьи методического характера, работы, посвященные важнейшим проблемам развития производительных сил восточных районов СССР.

В журнале регулярно дается разносторонняя информация о научной жизни и развитии науки в Сибири и на Дальнем Востоке, печатаются материалы по обмену опытом и координации научной работы, библиография и рецензии на книги, в которых рассматриваются вопросы, связанные с изучением Сибири.

Журнал рассчитан на научных работников, преподавателей вузов, инженеров и руководителей предприятий.

ПОДПИСНАЯ ЦЕНА ЖУРНАЛА

на 12 месяцев — 8 р. 40 к.

на 6 месяцев — 4 р. 20 к.

на 3 месяца — 2 р. 10 к.

Цена отдельного номера 70 коп.

Подписка принимается всеми отделениями Союзпечати и агентствами связи, а также магазинами «Академкнига», с любого очередного номера. Отдельные номера журнала могут быть высланы наложенным платежом. Заказы направлять в редакцию журнала (Новосибирск, Советская, 20, комната 401).