

Азәрбајҗан ССР  
Елмләр Академијасы  
Академия наук  
Азербайджанской ССР

ISSN 0002-3075

# МӘ'РУЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

●  
ЧИЛД  
XLI  
ТОМ  
●



1985

ДАН Азерб. ССР публикует краткие сообщения об оригинальных, нигде не печатанных ранее, результатах научных исследований, представленные академиком АН Азерб. ССР, которые тем самым берут на себя ответственность за научные достоинства представляемой статьи.

В «Докладах» не публикуются крупные статьи, механически разделенные на ряд отдельных сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических сообщений, статьи полемического характера, без новых фактических данных, статьи с описанием промежуточных опытов, без определенных выводов и обобщений, чисто методические статьи, если предлагаемый метод не является принципиально новым, а также статьи по систематике растений и животных (за исключением описания особо интересных для науки находок).

Будучи органом срочной информации, журнал «ДАН Азерб. ССР» принимает и отбирает к печати статьи, объем которых допускает их публикацию в установленные решением Президиума АН Азерб. ССР сроки.

В связи со всеми перечисленными ограничениями отклонение статьи редакцией «Доклады АН Азерб. ССР» означает только, что она не согласуется с требованиями и возможностями этого журнала и не исключает ее публикации в других изданиях.

#### ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала «Доклады АН Азерб. ССР» просит авторов руководствоваться приведенными правилами и надеется, что авторы ознакомятся с ними прежде, чем пришлют статью в редакцию.

Статьи, присланные без соблюдения этих правил, к рассмотрению не принимаются.

1. Статьи, направляемые в редакцию, должны иметь представление члена АН СССР или академика АН Азерб. ССР, если оно требуется (см. выше).

Статьи с просьбой направить их на представление редакцией не принимаются.

2. Статья публикуется по мере поступления. Единственным поводом для внеочередной публикации является исключительная важность сообщения и соображения приоритета. Для этого необходимо специальное решение редколлегии.

3. Как правило, редакция направляет представленные статьи на рецензию.

4. «Доклады» помещают не более трех статей одного автора в год. Это правило не распространяется на членов АН СССР, академиков Академии наук Азерб. ССР.

5. Авторы должны определить раздел, в который следует поместить статью, а также дать индекс статьи по Универсальной десятичной классификации (УДК). К статье прилагается отпечатанный на машинке реферат в двух экземплярах, предназначенный для передачи в один из реферативных журналов ВИНТИ.

6. В конце статьи нужно указать полное название учреждения, в котором выполнено исследование, фамилии всех авторов а также полный почтовый адрес и номер телефона (служебный и домашний) каждого соавтора.

Кроме того, авторский коллектив должен указать лицо, с которым редакция будет вести переговоры и переписку.

7. Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что статья принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлекцией. Доработанный текст автор должен вернуть вместе с первоначальным экземпляром статьи, а также ответом на все замечания. Датой поступления считается день получения редакцией окончательного варианта статьи.

8. В «Докладах» публикуются статьи, занимающие не более  $\frac{1}{4}$  авторского листа (6 страниц машинописи). В этот объем входят текст, таблицы, библиография (не больше 15 источников) и рисунки, число которых не должно превышать четырех, включая и обозначения «а», «б» и т. д. в том числе наклейки на мелованной бумаге. Наклейки даются только для микрофотографий большого увеличения. Штриховые рисунки (карты, схемы и т. п.) на наклейках не печатаются, а даются на кальке. Текст и графический материал представляются в двух экземплярах. Повторение одних и тех же данных в тексте, таблицах и графиках недопустимо. Рисунки должны быть выполнены четко, в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей фотографии представляются на глянцевой бумаге. Подписи к рисункам должны быть напечатаны в 2-х экземплярах через два интервала на отдельной странице. На обороте рисунков мягким карандашом указываются фамилии авторов, название статьи и номер рисунка.

(Продолжение на третьей странице обложки)

# МƏ'РУЗƏЛƏР ДОКЛАДЫ

ТОМ ХІ ЧИЛД

№ 5



УДК 517.5+519

МАТЕМАТИКА

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Э. Ю. Салаев (главный редактор), Г. Б. Абдуллаев, М. Т. Абасов,  
Ал. А. Ализаде (зам. главного редактора), В. С. Алиев, Г. А. Алиев,  
Дж. А. Алиев, И. Г. Алиев, Дж. Б. Гулиев, Н. А. Гулиев,  
М. З. Джафаров, Ф. Г. Максудов, А. А. Надиров,  
Ю. М. Сендов (зам. главного редактора),  
М. А. Усейнов, Г. Г. Зейналов (ответств. секретарь).

Г. М. МАМЕДОВ

## О ХАРАКТЕРИСТИКЕ КЛАССОВ ФУНКЦИЙ ПРЕОБРАЗОВАНИЯМИ ЛАГЕРРА, II

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

В настоящей статье сохраняются определения и обозначения введенные в [1].

Пусть  $f(x) \in X_\alpha(\mathbb{R}^+)$  и  $g(x) \in L_\alpha^*(\mathbb{R}^+)$ , тогда свертка этих функций определяется следующим образом:

$$(f * g)(x) = \frac{1}{\Gamma(1+\alpha)} \int_0^\infty T_1^\alpha(f; x) g(t) t^\alpha e^{-t} dt, \quad (1)$$

где  $T_1^\alpha(f; x)$  — оператор усреднения, который при  $\alpha = 0$  принадлежит Маккалли [3], а в общем случае — Р. Аскей [2].

Определим класс:

$$\mathcal{W}[X_\alpha(\mathbb{R}^+); \Psi(K)] = \{f(x) \in X_\alpha(\mathbb{R}^+) \mid \Psi(\kappa) f^\wedge(\kappa) = g^\wedge(\kappa), \\ g(x) \in X_\alpha(\mathbb{R}^+)\}, \quad (2)$$

где  $\Psi(K) \neq 0$  ( $K \in \mathbb{N}$ ) и  $F^\wedge(\kappa)$  — являются коэффициентами Фурье — Лагерра функции  $F(t)$ . Введем функцию

$$\Psi_\alpha(t) = \int_\gamma^t \bar{t}_1^{-(1+\alpha)} e^{t_1} \left( \int_{t_1}^\infty t_2^\alpha e^{-t_2} dt_2 \right) dt_1, \quad (3)$$

для любого  $\alpha \geq 0$ , где  $\gamma > 0$  — некоторое число.

Определение. Пусть  $f(x) \in X_\alpha(\mathbb{R}^+)$  и

$$(\Lambda_\alpha^r f)(x) = \begin{cases} f(x) & \text{при } r = 0, \\ (\Lambda_\alpha^{r-1} f * \Psi_\alpha)(x) & \text{при } r \in \mathbb{N}, \end{cases} \quad (4)$$

тогда функция  $(\Lambda_\alpha^r f)(x)$  называется интегралом Лагерра порядка  $r$ .

Лемма: а) для  $\alpha \geq 0$

$$1) \Psi_\alpha(t) \in L_\alpha^*(\mathbb{R}^+),$$

$$2) [\Psi_\alpha]^\wedge(\kappa) = \begin{cases} -\frac{1}{\kappa} & \text{при } \kappa \in \mathbb{N}, \\ \Psi_\alpha^\wedge(0) & \text{при } \kappa = 0, \end{cases}$$

В частности, если  $\alpha = 0$  и  $\gamma = e^{(1+c)}$  ( $c = 0,5779157$  — эйлерова постоянная), то

$$[\Psi_0]^\wedge(\kappa) = \begin{cases} -\frac{1}{\kappa} & \text{при } \kappa \in \mathbb{N}, \\ 1 & \text{при } \kappa = 0; \end{cases}$$

© Издательство „Эли“ 1985

Адрес: г. Баку, Коммунистическая, 10. Редакция „Известий Академии наук  
Азербайджанской ССР“.

б) пусть  $f(x) \in X_\alpha(R^+)$  и  $r \in \mathbb{N}$ , тогда

$$[\Lambda_\alpha^r f]^\Lambda(\kappa) = \begin{cases} \left(-\frac{1}{\kappa}\right)^r f^\Lambda(\kappa) & \text{при } \kappa \in \mathbb{N}, \\ ([\Psi_\alpha]^\Lambda(0))^r f^\Lambda(0) & \text{при } \kappa = 0; \end{cases}$$

в) если  $f(x) \in X_\alpha^*(R^+)$ , то

$$(\Lambda_\alpha^r \Lambda_\alpha^l f)(x) = (\Lambda_\alpha^l \Lambda_\alpha^r f)(x) = (\Lambda_\alpha^{r+l} f)(x)$$

всюду при  $X_\alpha^*(R^+) = C_\alpha^*(R^+)$  и почти всюду при

$$X_\alpha^*(R^+) = L_\alpha^p(R^+) \quad (1 \leq p < \infty), \text{ где } r, l \in \mathbb{N};$$

г) если  $f(x) \in W_{X_{\alpha,s}^*(R^+)}^r$  и  $r \in \mathbb{N}$ , то

$$(\Lambda_\alpha^r L_{\alpha,s}^r f)(x) = f(x) + \text{const}$$

всюду при  $X_\alpha^*(R^+) = C_\alpha^*(R^+)$  и почти всюду при

$$X_\alpha^*(R^+) = L_\alpha^p(R^+) \quad (1 \leq p < \infty).$$

Заметим, что совершенно аналогично пункту г) леммы справедливы

$$(\Lambda_\alpha^r l_\alpha^r f)(x) = f(x) + c_1 \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in W_{C_\alpha^*(R^+)}^r, \\ \text{п. в. при } f(x) \in W_{L_\alpha^p(R^+)}^r \quad (1 \leq p < \infty), \end{cases}$$

$$(\Lambda_\alpha^r L_{\alpha,s}^{l,r} f)(x) = f(x) + c_2 \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in W_{C_\alpha^*(R^+)}^{l,r}, \\ \text{п. в. при } f(x) \in W_{L_{\alpha,s}^p(R^+)}^{l,r} \quad (1 \leq p < \infty), \end{cases}$$

$$(\Lambda_\alpha^r L_{\alpha,w}^{l,r} f)(x) = f(x) + c_3 \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in W_{C_{\alpha,w}^*(R^+)}^{l,r}, \\ \text{п. в. при } f(x) \in W_{L_{\alpha,w}^p(R^+)}^{l,r} \quad (1 \leq p < \infty) \end{cases}$$

$$(\Lambda_\alpha^r L_{\alpha,w}^r f)(x) = f(x) + c_4 \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in W_{C_{\alpha,w}^*(R^+)}^r, \\ \text{п. в. при } f(x) \in W_{L_{\alpha,w}^p(R^+)}^r \quad (1 \leq p < \infty), \end{cases}$$

где  $c_i$  ( $i=1, 2, 3, 4$ ) — вещественные числа.

Пусть

$$(C_\alpha^r f)(x) = \int_\gamma^x t^{-(1+r)} e^t \left[ \int_0^t (|f(t_1)| - |f^\Lambda(0)|) t_1^r e^{-t_1} dt_1 \right] dt, \quad (5)$$

где  $f(x) \in X_\alpha(R^+)$  и  $\gamma > 0$  — некоторое число. Положим

$$(C_\alpha^r f)(x) = \begin{cases} f(x) & \text{при } r=0, \\ (C_\alpha C_\alpha^{r-1} f)(x) & \text{при } r \in \mathbb{N}. \end{cases} \quad (6)$$

Лемма: а) пусть  $f(x) \in X_\alpha(R^+)$ ,  $r, l \in \mathbb{N}$ , тогда справедливы соотношения

$$(C_\alpha^r f)(x) \in W_{X_\alpha^*(R^+)}^r$$

и

$$[C_\alpha^r f]^\Lambda(\kappa) = \left(-\frac{1}{\kappa}\right)^r f^\Lambda(\kappa) \text{ при } \kappa \in \mathbb{N};$$

б) если  $f(x) \in X_\alpha(R^+)$ , то

$$(C_\alpha^r f)(x) = (\Lambda_\alpha f)(x) + \text{const} \begin{cases} \text{всюду при } X_\alpha^*(R^+) = C_\alpha^*(R^+), \\ \text{п. в. при } X_\alpha^*(R^+) = L_\alpha^p(R^+) \quad (1 \leq p < \infty). \end{cases}$$

Теорема 1. Пусть

$f(x) \in X_\alpha^*(R^+)$ ,  $F_r(x) = (\Lambda_\alpha^r f)(x) + \text{const}$ ,  $1 \leq m \leq r-1$ ,  $m, r \in \mathbb{N}$ , тогда

$$(L_{\alpha,s}^m F_r)(x) = (L_{\alpha,w}^m F_r) = (L_{\alpha,s}^{l,m} F_r)(x) = (L_{\alpha,w}^{l,m} F_r)(x) = \\ = (L_\alpha^m F_r)(x) = (\Lambda_\alpha^{r-m} f)(x) + [\Lambda_\alpha^{r-m} f]^\Lambda(0),$$

причем

$$(L_{\alpha,s}^l F_r)(x) = (L_{\alpha,w}^l F_r)(x) = (L_{\alpha,s}^{l,l} F_r)(x) = \\ = (L_{\alpha,w}^{l,l} F_r)(x) = (L_\alpha^l F_r)(x) = f(x) - f^\Lambda(0)$$

всюду при  $X_\alpha^*(R^+) = C_\alpha^*(R^+)$  и почти всюду при  $X_\alpha^*(R^+) = L_\alpha^p(R^+)$  ( $1 \leq p < \infty$ ).

Теорема 2. Пусть

$$f(x) \in W[X_\alpha^*(R^+); (-\kappa)^r] = \{f(x) \in X_\alpha^*(R^+) \mid (-\kappa)^r f^\Lambda(\kappa) = \\ = g^\Lambda(\kappa), g(x) \in X_\alpha^*(R^+)\},$$

тогда

$$f(x) = (\Lambda_\alpha^r g)(x) + c_1 \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in W[C_\alpha^*(R^+); (-\kappa)^r], \\ \text{п. в. при } f(x) \in W[L_\alpha^p(R^+); (-\kappa)^r] \end{cases}$$

или

$$f(x) = (C_\alpha^r g)(x) + c_2 \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in W[C_\alpha^*(R^+); (-\kappa)^r], \\ \text{п. в., при } f(x) \in W[L_\alpha^p(R^+); (-\kappa)^r], \end{cases}$$

где  $r \in \mathbb{N}$ ,  $c_i$  ( $i=1, 2$ ) — вещественные числа.

Теорема 3. Пусть  $f(x) \in X_\alpha^*(R^+)$  и  $r \in \mathbb{N}$ , тогда следующие утверждения эквивалентны:

1)  $f(x) \in W_{X_{\alpha,s}^*(R^+)}^r$ ;

2)  $f(x) \in W[X_\alpha^*(R^+); (-\kappa)^r]$ ;

3) существует  $g(x) \in X_\alpha^*(R^+)$ , такая что

$$f(x) = (\Lambda_\alpha^r g)(x) + \text{const}$$

всюду при  $f(x) \in C_\alpha^*(R^+)$  и почти всюду при

$$f(x) \in L_\alpha^p(R^+) \quad (1 \leq p < \infty);$$

4)  $f(x) \in W_{X_{\alpha,w}^*(R^+)}^r$ .

Теорема 4. Пусть  $f(x) \in X_\alpha^*(R^+)$  и  $r \in \mathbb{N}$ , тогда следующие утверждения эквивалентны

1)  $f(x) \in W_{X_{\alpha,s}^*(R^+)}^{l,r}$ ;

2) существует  $g(x) \in X_\alpha^*(R^+)$ , такая, что

$$f(x) = (C_\alpha^r g)(x) + \text{const} \begin{cases} \text{всюду при } f(x) \in C_\alpha^*(R^+), \\ \text{п. в. при } f(x) \in L_\alpha^p(R^+) \quad (1 \leq p < \infty); \end{cases}$$

$$3) f(x) \in W_{X_{a,w}^*(R^+)}^{[r]}.$$

Введем класс функций

$$W_{C_a^{**}(R^+)}^r = \{f(x) \in C_a^*(R^+); \quad (7)$$

$f^{(k)}(x)$  имеет компактный носитель в  $R^+$  при  $k=0, 1, 2, \dots, 2r\}$ .

**Теорема 5.** Пусть  $f(x) \in X_a^*(R^+)$  и  $r \in \mathbb{N}$ , тогда следующие утверждения эквивалентны:

$$1) f(x) \in W_{X_a^*(R^+)}^r;$$

2) существует  $g(x) \in X_a^*(R^+)$ , такая, что

$$\int_0^\infty f(x) (I_a^r \Phi)(x) x^a e^{-x} dx = \int_0^\infty [g(x) - g^A(0)] \Phi(x) x^a e^{-x} dx$$

для каждой  $\Phi(x) \in W_{C_a^{**}(R^+)}^r$ ;

$$3) f(x) \in W[X_a^*(R^+); (-k)^r].$$

**Следствие.** Пусть  $f(x) \in X_a^*(R^+)$  и  $r \in \mathbb{N}$ , тогда следующие соотношения эквивалентны:

$$1) f(x) \in W_{X_{a,b}^*(R^+)}^r;$$

$$2) f(x) \in W[X_a^*(R^+); (-k)^r];$$

3) существует  $g_1(x) \in X_a^*(R^+)$ , такая, что

$$f(x) = (I_a^r g_1)(x) + c_1$$

всюду при  $f(x) \in C_a^*(R^+)$ , почти всюду при  $f(x) \in L_a^p(R^+)$ ;

$$4) f(x) \in W_{X_{a,w}^*(R^+)}^r;$$

$$5) f(x) \in W_{X_{a,b}^*(R^+)}^{[r]};$$

6) существует  $g_2(x) \in X_a^*(R^+)$ , такая, что  $f(x) = (C_a^r g_2)(x) + c_2$  всюду при  $f(x) \in C_a^*(R^+)$  и п. в. при  $f(x) \in L_a^p(R^+)$ ;

$$7) f(x) \in W_{X_{a,w}^*(R^+)}^{[r]};$$

$$8) f(x) \in W_{X_a^*(R^+)}^r;$$

9) существует  $h_0(x) \in X_a^*(R^+)$ , такая, что

$$\int_0^\infty f(x) (I_a^r \Psi)(x) x^a e^{-x} dx = \int_0^\infty [h_0(x) - h_0^A(0)] \Psi(x) x^a e^{-x} dx$$

для каждого  $\Psi(x) \in W_{C_a^{**}(R^+)}^r$ .

#### Литература

1. Мамедов Г. М., Довл. АИ АССР, 1985, № 8.
2. Laguerre R. — SIAM, 1970, p. 64-66.
3. Mc Sully J. — SIAM, 1960, rev. 2, p. 105-101.

АЛИБЕФТЕХИМ им. М. Алибекова

Поступило 18. II 1984

G. M. Mamedov

#### ЛАКЕРРА ЧЕВИРМӘСИ ҮСҮЛҮ ИЛӘ ФУНКЦИЈАЛАР СИНФИНИИ ХАРАКТЕРИСТИКАСЫ БАГҢЫНДА. II

Мәғалләдә II нингә бахыган функция синфларини эквивалентлиги багғында бир сыра теоремлар исбат едилер.

G. M. Mamedov

#### ABOUT THE CHARACTERISTIC OF THE CLASSES OF FUNCTIONS BY THE LAGUERRE TRANSFORMS, II

In the article some theorems about the equivalence of the classes of functions determined in the paper I are proved.

Э. С. ПАНАХОВ

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ СИСТЕМЫ ДИРАКА ПО ДВУМ НЕ ПОЛНОСТЬЮ ЗАДАНЫМ НАБОРАМ СОБСТВЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

1. Впервые в работе [1] Хохштадт поставил и решил вопрос о восстановлении классического оператора Штурма-Лиувилля по двум не полностью заданным спектрам. В дальнейшем Б. М. Левитан в [2] предложил другой подход к решению задачи Хохштадта,

В данной статье методом Б. М. Левитана [2] исследуются аналогичные вопросы для канонической системы дифференциальных уравнений Дирака.

Рассмотрим матричный оператор

$$L = \begin{pmatrix} p(x) \frac{d}{dx} & \\ -\frac{d}{dx} q(x) & \end{pmatrix},$$

где  $p(x)$  и  $q(x)$  — вещественные функции, определенные и непрерывные на конечном отрезке  $[0, \pi]$ . Пусть  $y(x)$  — означает двухкомпонентную вектор-функцию  $y(x) = \begin{pmatrix} y_1(x) \\ y_2(x) \end{pmatrix}$ . Тогда уравнение ( $\lambda$ -параметр)

$$(L - \lambda)y = 0$$

эквивалентно системе двух обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка

$$\begin{cases} \frac{dy_2}{dx} + p(x)y_1 = \lambda y_1 \\ -\frac{dy_1}{dx} + q(x)y_2 = \lambda y_2 \end{cases} \quad (1)$$

В случае, когда  $p(x) = V(x) + m$ ,  $q(x) = V(x) - m$ , где  $V(x)$  — потенциальная функция, а  $m$  — масса частицы, система (1) является одномерной системой в релятивистской квантовой теории.

2. Рассмотрим следующие две задачи для канонической системы Дирака:

$$(I) \begin{cases} By' + Q_1(x)y = \lambda y, & (0 \leq x \leq \pi), & (2) \\ y_2(0) - h_1 y_1(0) = 0, & & (3) \\ y_2(\pi) + H_1 y_1(\pi) = 0, & & (4) \end{cases}$$

$$(II) \begin{cases} By' + Q_2(x)y = \lambda y & (0 \leq x < \pi), & (5) \\ y_2(0) - h_2 y_1(0) = 0, & & (6) \\ y_2(\pi) + H_2 y_1(\pi) = 0 & (H_1 \neq H_2), & (7) \end{cases}$$

где

$$Q_i(x) = \begin{pmatrix} p_1(x) & 0 \\ 0 & q_1(x) \end{pmatrix}_{i=1,2}, \quad B = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix},$$

$p_1(x), q_1(x)$  — действительные непрерывные функции на отрезке  $[0, \pi]$ , а  $h_1, h_2, H_1$  и  $H_2$  — вещественные числа, не равные бесконечности.

Обозначим через  $\{\lambda_n\}_{n=-\infty}^{\infty}$  последовательность собственных значений задачи (I), а через  $\varphi(x, \lambda) = \begin{pmatrix} \varphi_1(x, \lambda) \\ \varphi_2(x, \lambda) \end{pmatrix}$  — решение уравнения (2) удовлетворяющее начальным условиям

$$\varphi_1(0, \lambda) = 1, \quad \varphi_2(0, \lambda) = h_1. \quad (3')$$

Предположим, что  $\lambda_n > 0$ , если  $n > 0$  и  $\lambda_n < 0$ , если  $n < 0$ . Аналогично, обозначим через  $\{\tilde{\lambda}_n\}_{n=-\infty}^{\infty}$  последовательность собственных значений задачи (II), а через  $\Psi(x, \lambda) = \begin{pmatrix} \Psi_1(x, \lambda) \\ \Psi_2(x, \lambda) \end{pmatrix}$  — решение уравнения (5), удовлетворяющее начальным условиям

$$\Psi_1(0, \lambda) = 1, \quad \Psi_2(0, \lambda) = h_2. \quad (6')$$

Таким образом,  $\varphi(x, \lambda_n)$  ( $\Psi(x, \tilde{\lambda}_n)$ ) является собственной вектор-функцией задачи (I) ((II)), соответствующей собственному значению  $\lambda_n$  ( $\tilde{\lambda}_n$ ). Числа

$$a_n = \int_0^\pi \{\varphi_1^2(x, \lambda_n) + \varphi_2^2(x, \lambda_n)\} dx,$$

$$b_n = \int_0^\pi \{\psi_1^2(x, \tilde{\lambda}_n) + \psi_2^2(x, \tilde{\lambda}_n)\} dx$$

назовем нормировочными числами соответственно задачам (I) и (II).

Известно [3], что имеет место интегральное уравнение, связывающее задачи (I) и (II):

$$K(x, s) + F(x, s) + \int_0^x K(x, t) F(t, s) dt = 0 \quad (0 \leq s \leq x \leq \pi), \quad (8)$$

причем

$$\begin{aligned} F(x, s) &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(x, \lambda) \varphi(s, \lambda) d[\rho_2(\lambda) - \rho_1(\lambda)] = \\ &= \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ \frac{1}{b_n} \varphi(x, \tilde{\lambda}_n) \varphi^T(s, \tilde{\lambda}_n) - \frac{1}{a_n} \varphi(x, \lambda_n) \varphi(s, \lambda_n) \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

В формуле (9)  $\varphi(x, \lambda_n)$  есть вектор-столбец,  $\varphi^T(s, \lambda_n)$  — вектор-строка, т. е.

$$\varphi(x, \lambda_n) = \begin{pmatrix} \varphi_1(x, \lambda_n) \\ \varphi_2(x, \lambda_n) \end{pmatrix}, \quad \varphi^T(s, \lambda_n) = (\varphi_1(s, \lambda_n), \varphi_2(s, \lambda_n)).$$

Функция  $\rho_1(\lambda)$  ( $\rho_2(\lambda)$ ) называется спектральной функцией задачи (I) ((II)).

Основным аналитическим аппаратом при наших исследованиях является оператор преобразования. Хорошо известно (см., напр., [4]),

что оператор преобразования  $X$ , переводящий решения задачи (2)–(3'). В решения задачи (5)–(6'), задается в виде

$$X[\varphi(x, \lambda)] = \psi(x, \lambda) = R(x)\varphi(x, \lambda) + \int_0^x K(x, s)\varphi(s, \lambda) ds, \quad (10)$$

где  $R(x)$  и  $K(x, s)$  — квадратные матрицы второго порядка, т. е.

$$R(x) = \begin{pmatrix} \alpha(x) & \beta(x) \\ -\beta(x) & \alpha(x) \end{pmatrix}, \quad K(x, s) = \begin{pmatrix} K_{11}(x, s) & K_{12}(x, s) \\ K_{21}(x, s) & K_{22}(x, s) \end{pmatrix}.$$

Функции  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  определяются по формулам

$$\alpha(x) = x \sin \left\{ -\frac{1}{2} \int_0^x [p_1(\tau) + q_1(\tau) - p_2(\tau) - q_2(\tau)] d\tau + \arcsin \frac{1}{x} \right\}, \quad (11)$$

$$\beta(x) = \frac{1}{x} \cos \left\{ \frac{1}{2} \int_0^x [p_1(\tau) + q_1(\tau) - p_2(\tau) - q_2(\tau)] d\tau + \arcsin \frac{1}{x} \right\}, \quad (12)$$

где

$$x = \left\{ \frac{(1+h_1^2)(1+h_2^2)}{(1+h_1 h_2)^2} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Ядро  $K(x, s)$  оператора преобразования (10) удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial K}{\partial s} B + B \frac{\partial K}{\partial x} = K(x, s) Q_2(s) - Q_1(x) K(x, s) \quad (13)$$

и условию

$$K(x, 0) B \varphi(0, \lambda) = 0. \quad (14)$$

Матрица  $R(x)$  определяется из следующего уравнения:

$$BR'(x) + Q_1(x)R(x) - R(x)Q_2(x) = K(x, x)B - BK(x, x). \quad (15)$$

Пусть кроме собственных значений задачи (1) известны еще собственные значения  $\{\mu_n\}_{-\infty}^{\infty}$  задачи

$$(I) \begin{cases} By' + Q_1(x)y = \lambda y & (0 \leq x \leq \pi), \\ y_2(0) - h_1 y_1(0) = 0, \\ y_2(\pi) + \tilde{H}_1 y_1(\pi) = 0 \quad (H_1 \neq \tilde{H}_1). \end{cases} \quad (4')$$

Аналогично кроме собственных значений задачи (II), пусть заданы собственные значения  $\{\mu_n\}_{-\infty}^{\infty}$  задачи:

$$(II') \begin{cases} By' + Q_2(x)y = \lambda y & (0 \leq x \leq \pi), \\ y_2(0) - h_2 y_1(0) = 0, \\ y_2(\pi) + \tilde{H}_2 y_1(\pi) = 0 \quad (H_2 \neq \tilde{H}_2). \end{cases} \quad (7')$$

Таким образом, нам заданы два набора собственных значений  $\{\lambda_n\}$  и  $\{\mu_n\}$  уравнения (2) и две другие последовательности собственных значений  $\{\tilde{\lambda}_n\}$  и  $\{\tilde{\mu}_n\}$  уравнения (5). Известно [5], что по двум наборам собственных значений одной и той же канонической системы Дирака можно восстановить его спектральную функцию.

Рассуждая аналогично случаю уравнения Штурма—Лиувилля (см. [6]), можно показать, что имеет место аналог теоремы единственности Борга [7] для системы двух уравнений первого порядка. Заметим, что эта теорема может быть выведена также из результатов работы [5].

3. Предположим теперь, что первые наборы собственных значений, т. е. последовательности  $\{\lambda_n\}_{-\infty}^{\infty}$  и  $\{\tilde{\lambda}_n\}_{-\infty}^{\infty}$ , совпадают для всех  $n$ , а вторые наборы собственных значений, т. е. последовательности  $\{\mu_n\}$  и  $\{\tilde{\mu}_n\}$ , отличаются в конечном числе членов. При этих предположениях имеет место следующая

Теорема 1. Пусть 1)  $\lambda_n = \tilde{\lambda}_n$  для всех  $n = -\infty, +\infty$ ; 2)  $\tilde{\mu}_n \neq \mu_n$  для  $n = 0, N$  и  $\tilde{\mu}_n = \mu_n$  для  $\{n = -\infty, -1 \cup n > N\}$ ; 3) собственные значения  $\{\lambda_n\}$  и  $\{\tilde{\mu}_n\}$  перемежаются. Тогда ядро  $K(x, s)$  оператора преобразования (10) обобщенно вырождено, т. е. для  $s \leq x$

$$K(x, s) = \frac{1}{\tilde{H}_2 - H_2} \sum_{n=0}^N \eta_n \{ \theta(x, \mu_n) - H_2 \gamma(x, \mu_n) \} \varphi^T(s, \mu_n), \quad (16)$$

где

$$\eta_n = \frac{\psi_2(\pi, \mu_n) - H\psi_1(\pi, \mu_n)}{\|\varphi(\cdot, \mu_n)\|^2}, \quad \theta(x, \lambda) = \begin{pmatrix} \theta_1(x, \lambda) \\ \theta_2(x, \lambda) \end{pmatrix}, \quad \gamma(x, \lambda) = \begin{pmatrix} \gamma_1(x, \lambda) \\ \gamma_2(x, \lambda) \end{pmatrix}$$

— решения уравнения (2), удовлетворяющие начальным условиям

$$\theta_1(0, \lambda) = \gamma_2(0, \lambda) = 1, \quad \theta_2(0, \lambda) = \gamma_1(0, \lambda) = 0,$$

а  $\varphi^T(s, \lambda)$  есть транспонированная вектор-функция  $\varphi(s, \lambda)$ , т. е.

$$\varphi^T(s, \lambda) = (\varphi_1(s, \lambda), \varphi_2(s, \lambda)) \quad (17)$$

и является решением уравнения

$$\frac{dy}{ds} B - y(s) Q_2(s) = \lambda y(s).$$

Из формулы (16) и уравнения (15) следует аналог теоремы Хохштадта [1], для двух систем уравнений Дирака.

Теорема 2. Пусть собственные значения  $\{\lambda_n\}_{-\infty}^{\infty}$  и  $\{\tilde{\lambda}_n\}_{-\infty}^{\infty}$  совпадают полностью, а собственные значения  $\{\mu_n\}_{-\infty}^{\infty}$  и  $\{\tilde{\mu}_n\}_{-\infty}^{\infty}$  отличаются в конечном числе членов, тогда имеют место формулы

$$p_1(x) - p_2(x) + q_1(x) - q_2(x) = \frac{2}{\alpha(x)} \{K_{12}(x, x) + K_{21}(x, x)\}, \quad (18)$$

$$p_1(x) + p_2(x) - q_1(x) - q_2(x) = \frac{2}{\beta(x)} \{K_{11}(x, x) + K_{22}(x, x)\}, \quad (19)$$

где  $\alpha(x)$  и  $\beta(x)$  определяются соответственно формулами (11) и (12) и

$$K_{11}(x, x) = \frac{1}{\tilde{H}_2 - H_2} \sum_{n=0}^N \eta_n \{ \theta_1(x, \mu_n) - H_2 \gamma_1(x, \mu_n) \} \varphi_2(x, \mu_n),$$

$$K_{12}(x, x) = \frac{1}{\tilde{H}_2 - H_2} \sum_{n=0}^N \eta_n \{ \theta_1(x, \mu_n) - H_2 \gamma_2(x, \mu_n) \} \varphi_2(x, \mu_n),$$

$$K_{21}(x, x) = \frac{1}{\tilde{H}_2 - H_2} \sum_{n=0}^N \eta_n \{ \theta_2(x, \mu_n) - H_2 \gamma_2(x, \mu_n) \} \varphi_1(x, \mu_n),$$

$$K_{22}(x, x) = \frac{1}{H_2 - H_2} \sum_{n=0}^N \eta_n |\theta_2(x, \mu_n) - H_2 \chi_2(x, \mu_n)| \varphi_2(x, \mu_n).$$

В заключение заметим, что аналогичные результаты имеют место и в случае, если оба числа,  $h_1$  и  $h_2$  одновременно равны бесконечности. Можно также методом работы [2] показать, что ядро  $F(x, s)$  интегрального уравнения (8) обратной задачи является обобщенно-вырожденным.

Автор выражает глубокую благодарность проф. Б. М. Левитану за постоянное внимание к работе.

#### Литература

1. Hochstadt H.—Comm. Pure Appl. Math., 1973, v. 26, p. 715—729.
2. Левитан Б. М.—Изв. АН СССР. Сер. матем., 1978, т. 42, № 1, с. 185—199.
3. Гасымов М. Г., Левитан Б. М.—Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 5, с. 957—970.
4. Левитан Б. М., Саргсян И. С. Введение в спектральную теорию.—М.: Наука, 1970.
5. Гасымов М. Г., Джабиев Т. Т.—Тр. летней школы по спектральной теории операторов и теорий представления групп. Баку: Элм, 1975, с. 46—71.
6. Левитан Б. М. Операторы обобщенного сдвига и некоторые их приложения.—М.: Физматгиз, 1962.
7. Borg G.—Acta Math., 1945, v. 78, № 2, p. 1—96.

Институт математики и механики АН АзССР

Поступило 27. IX 19 8

Ә. С. Пәнаһов

#### ИКИ ТАМ ОЛМАЖАН СПЕКТРЭ КӨРЭ ДИРАК СИСТЕМИНИН ТӘЈІН ЕДИЛМӘСИ

Мәгаләдә каноник Дирак системи үчүн ики һиссә-һиссә спектрә көрә тәрс мәсәләјә бахылмыш, чевирмә операторунун нүвәсинин үмумләшмиш чырлашан олдуғу көстәрилмишдир.

Мәгаләдә һәмчинин һохштадтын бир теореминин аналогу өјрәнилмиш, даһа доғрусу, потенциаллар фәрги үчүн мүәјјән дүстур алынмишдир.

E. S. Panahov

#### ON THE DEFINITION OF DIRAC SYSTEM BY TWO INCOMPLETELY GIVEN COLLECTIONS OF EIGEN VALUES

In the article the inverse problem for the canonical Dirac system by two partially given spectra is considered. It is showed that nucleus of the operator of the transformation is generally degenerated. The analogue of one Hochstadt theorem is studied and the explicit formula for the difference of the potentials is obtained.

УДК 539.3

ТЕХНИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА

С. А. КУЛИЕВ, Ф. Г. РАДЖАБОВ

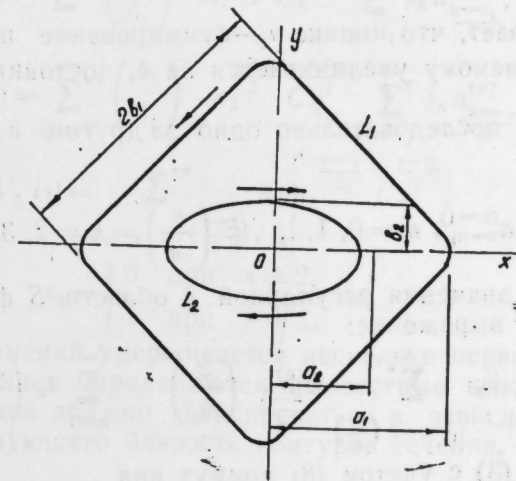
#### К ВОПРОСУ КРУЧЕНИЯ КВАДРАТНОГО БРУСА С ЭЛЛИПТИЧЕСКОЙ ПОЛОСТЬЮ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ф. Г. Максудовым)

Изучению проблемы концентрации напряжений посвящено большое количество работ зарубежных и отечественных ученых, что связано с ее актуальностью с точки зрения науки и практики. Однако многие важные аспекты этой проблемы до сих пор не получили исчерпывающего решения.

В настоящей статье нами посредством модификации приема [1,3], развитого ранее, рассматривается кручение квадратного бруса, сечение которого является двусвязной областью, ограниченной извне квадратом с закругленными вершинами, внутри—эллипсом.

Обозначим через  $s$  сечение тела, расположенного в плоскости  $z=x+iy$ , а его границы квадрат и эллипс—соответственно через  $L_1$  и  $L_2$  (рисунок).



Внешность квадрата отображается на внешность единичного круга в плоскости  $\xi$  при помощи функции

$$z = A_1 \left( \xi + \frac{m_1}{\xi^3} \right), \quad A_1 = \frac{a_1 + b_1}{2}, \quad m_1 = \frac{1}{9}, \quad (1)$$

где  $a_1$ —полудиагональ,  $b_1$ —половина стороны квадрата.

Внешность эллипса отображается на внешность единичного круга в плоскости  $\xi$  при помощи функции



$$z = A_2 \left( \xi + \frac{m_2}{\xi} \right), \quad A_2 = \frac{a_2 + b_2}{2}, \quad m_2 = \frac{a_2 - b_2}{a_2 + b_2}, \quad (2)$$

где  $a_2$  и  $b_2$ —соответственно большая и малая полуоси эллипса. Начало координат поместим в центре  $S$ .

Для определения искомой, регулярной в области  $S$  комплексной функции  $\varphi(z)$  имеем следующие граничные условия;

$$\varphi(t) + \overline{\varphi(\bar{t})} = t\bar{t} + C_j \text{ на } L_j (j=1,2), \quad (3)$$

где  $t$ —аффикс точки кривой  $L_j$ ,  $C_j$ —некоторые постоянные. Одну из них, например,  $C_2$  можно взять равной нулю; другая постоянная  $C_1$  подлежит определению.

Подлежащую определению функцию  $\varphi(z)$  можно искать в виде суммы двух функций, одна из которых регулярна вне эллипса  $L_2$ , а другая—внутри квадрата  $L_1$ :

$$\varphi(z) = \varphi_1(z) + \varphi_2(z). \quad (4)$$

Функция  $\varphi_2(z)$ , регулярная вне  $L_2$ , представима в форме ряда

$$\varphi_2(z) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left( \frac{A_2}{z} \right)^k. \quad (5)$$

Другая функция  $\varphi_1(z)$ , регулярная внутри  $L_1$ , на основании [3] представлена рядом Фурье:

$$\varphi_1(z) = \beta_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \sum_{v_1=k-E\left(\frac{k}{4}\right)}^k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)} \left( \frac{z}{A_1} \right)^{v_1}; \quad (6)$$

\* звездочка показывает, что индекс  $v_1$ —суммирование при переходе к следующему слагаемому увеличивается на 4, постоянные  $a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)}$  могут быть вычислены последовательно одно за другим из рекуррентных соотношений

$$a_n^{(k)} = \sum_{n_1=0}^n a_{n_1}^{(1)} a_{n-n_1}^{(k-1)}, \quad n=0, 1, \dots, E\left(\frac{k}{4}\right), \quad k=2, 3, \dots \quad (7)$$

Таким образом, для значения регулярной в области  $S$  функции  $\varphi(z)$  получим следующее выражение:

$$\varphi(z) = \beta_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \sum_{v_1=k-E\left(\frac{k}{4}\right)}^k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)} \left( \frac{z}{A_1} \right)^{v_1} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left( \frac{A_2}{z} \right)^k. \quad (8)$$

Граничные условия (3) с учетом (8) примут вид

$$2\beta_0 + \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \sum_{v_1=k-E\left(\frac{k}{4}\right)}^k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)} \left( \frac{z}{A_1} \right)^{v_1} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left( \frac{A_2}{z} \right)^k + \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \sum_{v_1=k-E\left(\frac{k}{4}\right)}^k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)} \left( \frac{\bar{z}}{A_1} \right)^{v_1} + \sum_{k=1}^{\infty} a_k \left( \frac{A_2}{z} \right)^k = t\bar{t} + C_j \text{ на } L_j, \quad (9)$$

Учитывая отображающие функции (1) и (2) в граничных условиях (9), перейдя от переменной  $\xi$  к переменной  $\tau$  после несложных выкладок и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях  $\tau$ , получаем следующие две бесконечные системы линейных алгебраических уравнений;

$$H_1(v) + H_2(v) + H_3(v) = A_1^2 m_1 \varepsilon_1 \quad (10)$$

$$V_1(v) + V_2(v) + V_3(v) = A_2^2 m_2 \varepsilon_2.$$

Здесь введены обозначения:

$$H_1(v) = \sum_{v_1=v}^{\infty} m_1^{\frac{v_1-v}{4}} C_{v_1}^{\frac{v_1-v}{4}} \sum_{k=v_1}^{\infty} \beta_k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)},$$

$$H_2(v) = \sum_{v_1=\frac{v+\gamma}{3}+\gamma}^{\infty} m_1^{\frac{v_1+v}{4}} C_{v_1}^{\frac{v_1+v}{4}} \sum_{k=v_1}^{\infty} \beta_k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)},$$

$$H_3(v) = \sum_{k=-4E\left(\frac{v-1}{4}\right)}^v a_k \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^k m_1^{\frac{v-k}{4}} C_k^{\frac{v-k}{4}},$$

$$\varepsilon_1 = \begin{cases} 0 & \text{при } v \neq 4, \quad \gamma = 0, 1, 2, \\ 1 & \text{при } v = 4, \end{cases}$$

$$V_1(v) = \sum_{v_1=v}^{\infty} \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^{v_1} m_2^{\frac{v_1-v}{2}} C_{v_1}^{\frac{v_1-v}{2}} \sum_{k=v_1}^{\infty} \beta_k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)},$$

$$V_2(v) = \sum_{v_1=v}^{\infty} \left( \frac{A_2}{A_1} \right)^{v_1} m_2^{\frac{v_1+v}{2}} C_{v_1}^{\frac{v_1+v}{2}} \sum_{k=v_1}^{\infty} \beta_k a_{\frac{k-v_1}{4}}^{(k)},$$

$$V_3(v) = \sum_{v_1=v-2E\left(\frac{v-1}{2}\right)}^v a_k m_2^{\frac{v-v_1}{2}} C_{v_1}^{\frac{v-v_1}{2}},$$

$$\varepsilon_2 = \begin{cases} 0 & \text{при } v \neq 2, \\ 1 & \text{при } v = 2. \end{cases}$$

Из этих уравнений удерживается несколько первых уравнений и совместным решением определяются неизвестные коэффициенты  $a_k$  и  $\beta_k$ . Число уравнений должно фиксироваться в зависимости от параметра, характеризующего близость контуров сечения, и от требуемой точности расчета.

После определения корней уравнений (10) из (8) можно определить регулярную функцию  $\varphi(z)$  и по известным формулам—компоненты касательных напряжений;

$$\tau_{xz} - i\tau_{yz} = \mu\tau [\varphi'(z) - \bar{z}]. \quad (11)$$

Математическое решение задачи будем иллюстрировать числовым примером при отношении  $A_2/A_1 = 0,5$ .

Из системы (10) взяты первые четыре уравнения при соотношении  $a_2/b_2 = 2$ ,  $a_1 = 1,25 b_1$ ,  $a_2 = 0,75 b_1$ ,  $m_2 = 0,33333$ . Найденные коэффициенты помещены в табл. 1.

Таблица 1

$k$	$\alpha_k/\sigma_1$	$\beta_k/\sigma_1$
2	0,101175	-0,020848
4	0,059845	0,11815566
6	0,0459805	0,00506
8	0,0404517	0,00085108

По формуле [11] вычислены максимальные значения касательных напряжений в характерных точках сечения, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

Точки	$\tau_{x,z}/\mu \cdot \tau_{01}$	$\tau_{yz}/\mu \cdot \tau_{01}$	$\tau_{max}/\mu \cdot \tau_{01}$
$z = a_2 = 0,75 a_1$	—	1,012454	1,012454
$z = a_1 \cdot e^{i \frac{\pi}{4}}$	0,857485	0,857485	1,2176
$z = a = 1,25 a$	—	0,705	0,705

Литература

- Кулиев С. А. К вопросу кручения призматических брусков с центральной круглой полостью. — Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук, 1981, № 2, с. 118—122.
- Мухомелов И. И. Некоторые основные задачи математической теории упругости. — М.: Наука, 1966.
- Шерман Д. И. О напряжениях в скручиваемом круговом бруске, ослабленном призматической полостью. — Изв. АН СССР. ОТН, 1951, № 7, с. 969—995.

АзПИ им. Ч. Ибрагима

С. А. Гулиев, Ф. Г. Раджабов

Поступило 28. II 1983

ЕЛЛИПТИК БОШЛУГА МАЛИК КВАДРАТ ТИРЛЭРИН БУРУЛМА МЭСЭЛЭСИНЭ ДАИР

Магиләдә өвнәлләр өҗрәниллиш үсуллари тәкмилләшдирмәклә, еи кәсипи икпирәбитәли область малик—харичдән тәпәләрн дәҗирмилләшдирлиллиш квадратла, дахилдән иә еллипсә һүдудлиллиш—квдрат тирләрн бурулма мәсәләсинә бахылмишдир. Бу мәсәлә комплексе дәҗирәли функциялар вә ии кәсә методу пла һәлл олунмушдур. Мәсәләсини рифәзи һәлли әдәди мисәллә һүмәһини етдирлимишдир. Аһинмиш һәллдән бир сыра бүтөн мүһит механикасы мәсәләләриндә иетиһадә олун биләр.

S. A. Kuliev, F. G. Radjabov

TORSION OF A SQUARE BEAM WITH ELLIPTICAL CAVITY

In this article by modifying the early developed method we consider the task of winding a square bar, the section of which is both limited in the outside of the square with the rounded tops, and inside by an ellipse.

The mathematical solution of the task is illustrated by a digital example. The obtained task can be used in some other similar tasks of mechanics. The task is solved by the complex function of alternatively conformed method.

УДК 537.32.15

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

М. М. АКПЕРОВ, член-корр. АН СССР Г. А. СМОЛЕНСКИЙ,  
Л. С. СТИЛЬБАНС, Б. Г. ТАГИЕВ, Т. ТОКАРБАЕВ, Э. М. ШЕР

ЭФФЕКТ ПЕЛЬТЬЕ ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И МАГНИТНЫМИ ФАЗОВЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

В [1, 2] показано, что использование эффекта Пельтье (ЭП) для управления фазовым переходом металл-полупроводник (ФМП) позволяет создать целый ряд приборов<sup>1</sup>. Еще более широкие возможности открывает применение в аналогичных приборах сегнетоэлектрических (СФП) и магнитных фазовых переходов (МФП).

Прежде всего, сегнетоэлектрики и ферриты отличаются от резистивных материалов, таких, например, как элементы ФМП, по своим энергетическим характеристикам — в емкостных и индуктивных элементах цепи происходит накопление и обмен колебательной энергии на электрическую и магнитную формы, в то время как наличие резистивных элементов неизбежно связано с превращением части электромагнитной энергии в тепловую. Имеется еще целый ряд особенностей, позволяющих расширить вышеупомянутый ряд приборов и развить на этой основе физические принципы практически любых приборов, основанных на управлении фазовых переходов при помощи эффекта Пельтье.

Для всех этих приборов исходным положением является то, что холодильный или отопительный коэффициенты ( $E_x$ ,  $E_o$ ) термопреобразователей (ТП) возрастают до бесконечности при разности температур на спаях, стремящейся к нулю.

Второй особенностью МФП и СФП является то, что они охватывают чрезвычайно широкий интервал температур (от 0 К до нескольких тысяч градусов) и, таким образом, позволяют создавать радиоэлектронные устройства, работающие практически при любых температурах. При этом надо отметить, что сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом (ССРФП) позволяют отказаться от стабилизации температуры преобразователя, что весьма существенно расширяет его функциональные возможности<sup>2</sup>.

Третьей особенностью этих приборов является их очень большая (по сравнению с обычной радиоэлектронной аппаратурой) устойчивость к радиации. Таким образом, подытожив сказанное, можно сделать вывод,

<sup>1</sup> Эффективность этих приборов основана на том, что холодильный и отопительный коэффициенты термоэлектрических преобразователей (ТП) неограниченно возрастают [3].

<sup>2</sup> Это же в какой-то мере относится к термоэлектрическим преобразователям информации (ТПИ), основанных на управлении терморезисторами, позисторами, вариконадами и вариканами.

что ТПИ чрезвычайно приспособлены к работе в экстремальных условиях.

Приборы с МФП и СФП позволяют создать также простые инверторы и модуляторы. Нами приведены схемы двух таких приборов, реализованных на практике и подтвердивших вышеуказанные положения.

На рис. 1 представлена мостовая схема, предназначенная для усиления малых сигналов и преобразования частот и основанная на использовании эффекта Пельтье для управления магнитными фазовыми переходами. Здесь 1—3 — образные сердечники из трансформаторного же-

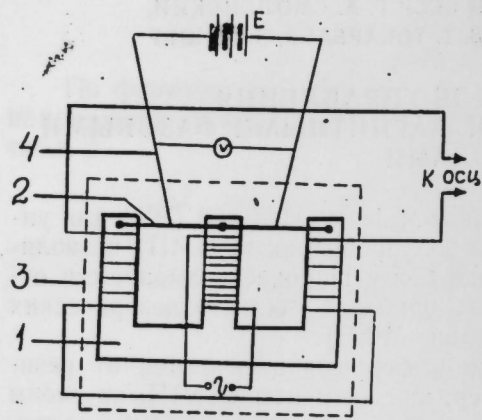


Рис. 1.

леза; 2 — проволока из армо-железа; 3 — термостат, в котором температура поддерживается вблизи точки магнитного фазового перехода армо-железной проволоки; 4 — константановая проволока — в контакте с железной проволокой играет роль управляющего элемента. Следовательно, схема, представленная на рис. 1, будет работать как усилитель, если рабочая точка расположена на прямолинейном участке температурной зависимости магнитной восприимчивости железной проволоки, и как выпрямитель и преобразователь частоты, если она расположена на одном из криволинейных участков.

Существенные отличия данной схемы от остальных заключаются в том, что точка Кюри железа  $770^{\circ}\text{C}$ , поэтому она может быть использована для работы в области высоких температур. При замене железной проволоки другими материалами можно расширить область рабочей температуры прибора.

На рис. 2 представлена принципиальная схема инвертора, основанного на применении элементов из сегнетоэлектрических фазовых переходов. Прибор построен по мостовой схеме: 1 — ветви термоэлемента; 2 — конденсатор, изготовленный из СФП; 3 — рабочий спай термоэлемента; 4 — термостат; 5 — регулируемый конденсатор.

Прибор работает следующим образом. Емкость конденсатора 5 регулируется таким образом, чтобы в отсутствие напряжения на термоэлементе на выходе схемы напряжение равнялось нулю. Если на термоэлемент поступает постоянное напряжение, то емкость конденсатора 2 сегнетоэлектрической пластинки меняется. Схема разбалансируется, и на выходе появляется переменное напряжение, которое пропорционально входному сигналу. В этом случае схема работает как инвертор. Если

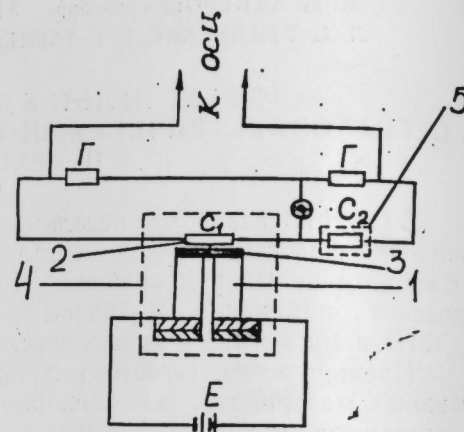


Рис. 2.

же на вход подавать низкочастотное напряжение, а источником питания мостовой схемы является высокочастотное напряжение, то схема будет работать как модулятор.

#### Литература

1. Бугаев А. А., Захарченя Б. П., Стильбанс Л. С., Пыжов Л. Г., Чудновский Ф. А., Шер Э. М. Об эффективности термоэлектрического преобразования при малых перепадах температур. — ФТП, 1979, т. 13, вып. 7, с. 1446—1447.
2. Агеев Ю. И., Акперов М. М., Кобаходзе К. З., Небучинов М. В., Стильбанс Л. С., Токарбаев Т. Т., Шер Э. М. Об использовании эффекта Пельтье для усиления и преобразования малых сигналов. — Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, вып. 22, с. 1396—1400.
3. Агеев Ю. И., Билялов А. Э., Стильбанс Л. С., Шер Э. М. Использование эффекта Пельтье при малых разностях температур. — Письма в ЖТФ, 1981, т. 7, вып. 17, с. 1058—1061.

Институт физики АН АзССР

Поступило 3. X 1984

М. М. Экперов, Г. А. Смоленски, Л. С. Стильбанс,  
Б. Г. Тагыев, Т. Токарбаев, Е. М. Шер

#### СЕГНЕТОЭЛЕКТРИК ВЭ МАГНИТ МАДДЭЛЭРИН ФАЗА КЕЧИДЛЭРИНИН ПЕЛТЈЕ ЕФФЕКТИ ИЛЭ ИДАРЭ ОЛУНМАСЫ

Мәгаләдә Пелтје эффекти илә сегнетоэлектрик вә магнит маддәләрини фазә кечидләринин идарә олунамасы эсасында жарыдылан чыһазлар һаггында данышылыр вә бәзи чыһазларын принципнал схемләри вериллр.

M. M. Akperov, G. A. Smolensky, L. S. Stil'bans, B. G. Tagiyev,  
T. Tokarbayev, E. M. Sher

#### THE PELTIER EFFECT FOR CONTROLLING OF FERROELECTRIC AND MAGNETIC PHASE TRANSITIONS

The consideration is given to the possibilities of elaborating the devices based on the control of ferroelectric and magnetic phase transitions using the Peltier effect. The key diagrams of the frequency inverter, amplifier and converter, the principle of operation of which is based on the control of ferroelectric and magnetic phase transitions using the Peltier effect, are described.

УДК 621.315.592

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

Г. Д. ГУСЕЙНОВ, А. У. МАЛЬСАГОВ, Л. М. ЧАПАНОВА,  
В. А. АЛНЕВ, А. Х. МАТНЕВ

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОКРИСТАЛЛОВ**  
 **$Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0-0,03$ )**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. И. Алиевым)

В последнее время внимание исследователей привлекает полупроводниковое соединение  $TlInSe_2$ , являющееся аналогом  $TlSe$  и кристаллизующееся в тетрагональную структуру ( $a = 8,03 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 0,85$ ) с пространственной группой симметрии  $14/m\bar{2}$ . В работах [1,2] изучено влияние различных примесей на физические свойства кристаллов  $TlInSe_2$ . В данной статье приведены результаты исследования фотопроводимости монокристаллов твердых растворов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0-0,03$ ).

Монокристаллы  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  выращивались методом Бриджмена—Стокбаргера. Температура зоны плавления составляла 1060 К, температура отжига—960 К, в зоне кристаллизации был создан температурный градиент 25 град/см. Как показывает опыт, соединения  $A^{III}B^{III}C^{VI}$ , а также твердые растворы на их основе при затвердевании склонны к переохлаждению [3], т. е. начало кристаллизации расплава осложняется переохлаждением, приводящим к тому, что частицы твердого тела начинают выделяться не при истинной температуре начала кристаллизации, а при более низкой. Этому явлению противопоставлено увеличение температурного градиента, так как из переохлажденных расплавов кристаллизуются несовершенные, разориентированные кристаллы, не пригодные для оптических исследований. Чрезмерное увеличение температурного градиента создает высокие термические напряжения, также отражающиеся на качестве кристаллов. Поэтому указанный температурный градиент вдоль печи является оптимальным для кристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$ .

Кристаллы обладают  $p$ -типом проводимости. Образцы изготавливались скалыванием слитка по двум взаимно перпендикулярным плоскостям естественного скола. Контакты наносились вплавлением индия. Электрическое поле было направлено вдоль (001), а свет—перпендикулярно к плоскости скола. Измерения проводились при 300 и 77 К. Для измерений отбирались лишь образцы, контакты которых обеспечивали стабильность фотоэлектрических характеристик при низких температурах. Напряженность электрического поля соответствовала линейному участку вольт-амперной характеристики. Межэлектродные расстояния изготовленных структур изменялись в диапазоне 0,15—0,25 см, а площади образцов, перпендикулярные к сквозному току, — от  $3,6 \cdot 10^{-3}$  до  $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2$ . После измерения спектральных характеристик фототоков

производилось уравнивание световых потоков по числу квантов с помощью отградуированного германиевого фотодиода. Согласно таблице с ростом  $x$  равновесная концентрация дырок в  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  повышается в 10—100 раз. Фоточувствительность ( $R_T/R_C$  при 100 лк) кристаллов твердых растворов при 300 К меньше, чем у  $TlInSe_2$ , однако при 77 К наблюдается ее закономерный рост.

Некоторые фотоэлектрические характеристики монокристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$

Состав	300 К				77 К			
	$\rho_0, \text{ см}^{-3}$	$R_T/R_C$	$h_{0,}^{\nu}, \text{ эВ}$	$N_T^0, \text{ см}^{-3}$	$\rho_0, \text{ см}^{-3}$	$R_T/R_C$	$h_{0,}^{\nu}, \text{ эВ}$	$N_T^0, \text{ см}^{-3}$
$x=0$	$1,73 \cdot 10^{12}$	10,3	1,1	$1,72 \cdot 10^{13}$	$1,83 \cdot 10^1$	8,2	1,10	$3,77 \cdot 10^{10}$
$x=0,01$	$1,56 \cdot 10^{14}$	2,54	1,0	$3,95 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	17,1	1,05	$1,56 \cdot 10^{12}$
$x=0,02$	$6,58 \cdot 10^{13}$	2,85	1,0	$5,28 \cdot 10^{13}$	$1,66 \cdot 10^{11}$	42,0	1,025	—
$x=0,03$	$1,16 \cdot 10^{14}$	2,18	1,05	$2,20 \cdot 10^{12}$	$4,17 \cdot 10^{10}$	55,2	1,0	—

На рис. 1 приведены типичные спектры стационарной фотопроводимости кристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  при 300 К. Как следует из рассмотрения данных спектров, величина ширины запрещенной зоны (по

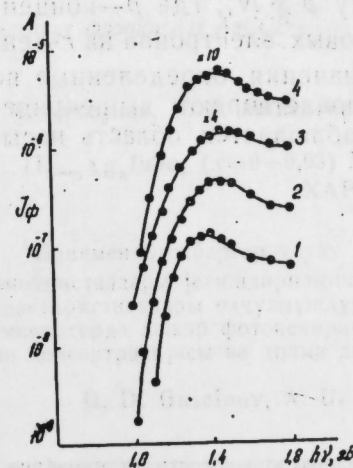


Рис. 1. Спектральная зависимость стационарной фотопроводимости монокристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  при 300 К:  
 $x = 1-0; 2-0,01; 3-0,02; 4-0,03$

максимуму собственной фотопроводимости) для различных значений  $x$  в пределах погрешности эксперимента аналогично кристаллам  $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$  остается неизменной. Данное обстоятельство еще раз свидетельствует в пользу высказанных ранее соображений [4] относительно неучастия одновалентных ионов таллия к формированию  $sp^3$ -гибридизации; определяющая величина запрещенной зоны кристаллов данного типа, видимо, по той же причине заметно не отличается от ширины запрещенной зоны тех же исходных соединений [5,6]. Однако длинноволновый край спектров ( $h\nu_0$ ) различен.

На рис. 2 приведены люкс-амперные характеристики (ЛАХ) для образцов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$ . Как следует из рисунка, для всех составов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0-0,03$ ) наблюдаются сублинейные ЛАХ. При низких уровнях возбуждения  $I_{\phi} \sim L$ , который при дальнейшем росте

интенсивности собственного света переходит в зависимость вида  $I_{\phi} \sim L^{0.5}$ . На рис. 2 пунктирными линиями указаны зависимости  $I_{\phi} \sim L^{\alpha}$  при  $\alpha=1$  (I) и  $\alpha=0,5$  (II).

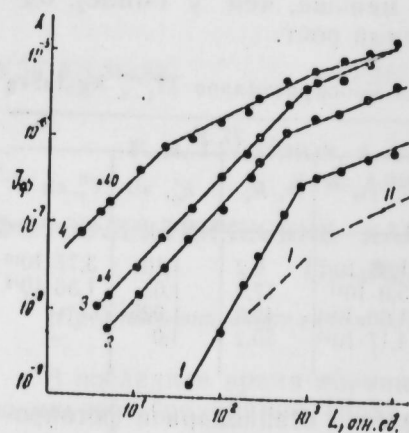


Рис. 2. Люкс-амперные характеристики монокристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  при 300 К:  $x = 1-0$ ; 2—0,01; 3—0,02; 4—0,03

стка объясняется квадратичной рекомбинацией дырок, контролируемой  $r$ -центрами. Последняя возможна в силу  $p \gg N_r^0$ , где  $p$ —концентрация фотодырок,  $N_r^0$ —концентрация темновых электронов на  $r$ -центрах. Согласно рис. 1  $p=10^{14}-10^{15} \text{ см}^{-3}$ . Значения, определенные по перегибам ЛАХ, приведены в таблице и удовлетворяют вышеприведенное неравенство. При  $x=0,03$  на ЛАХ наблюдается область насы-

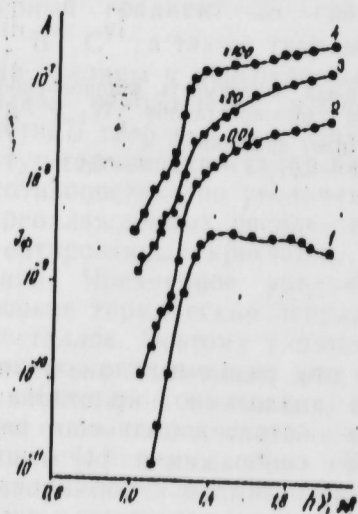


Рис. 3. Спектральная зависимость стационарной фотопроводимости монокристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  при 77 К:  $x = 1-0$ ; 2—0,01; 3—0,02; 4—0,03

щения фототока; когда уровень возбуждения настолько велик, что  $r$ -центры в значительной мере опустошены, тогда  $I_{\phi} \sim L^{\alpha}$ , где  $\alpha < 0,5$ . По этой точке изгиба определена концентрация  $r$ -центров в  $Tl_{0,97}Ag_{0,03}InSe_2$ , которая составляет  $1,75 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . При понижении температуры до 77 К в двух составах ( $x=0,02$  и  $x=0,03$ ) наблюда-

ется суперлинейная ЛАХ. Согласно [7] это свидетельствует о наличии температурного гашения в указанной области температур.

На рис. 3 приведены спектры фотопроводимости монокристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0-0,03$ ) при 77 К. Замещение таллия в составе кристаллов  $TlInSe_2$  серебром приводит к появлению примесной фоточув-

ствительности. Область примесной фоточувствительности примыкает к краю фундаментального поглощения. Возможно, что атомы серебра образуют примесную зону у края одной из основных зон.

В заключение следует отметить, что все значения концентраций, приведенные в тексте, определены с точностью до множителя  $\mu$  (подвижность основных носителей).

#### Литература

1. Гусейнов Г. Д., Рустамова Ф. А. — Электрон. техника. Сер. «Материалы», 1973, № 1, с. 116.
2. Гусейнов Г. Д., Абдуллаев А. Г., Азимов З. А., Рустамова Ф. А., Рустамова В. Д., Мурадова Г. А. — Изв. АН АзССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук, 1980, № 2, с. 91.
3. Бабанлы М. Б., Кулиев А. А. — Уч. зап. АГУ им. С. М. Кирова. Сер. хим. наук, 1976, № 1, с. 31.
4. Гусейнов Г. Д. Поиск и физические исследования новых полупроводников-аналогов. — Баку, 1969, с. 1—81.
5. Тагиров В. И., Бахышова А. Э., Собеих М. А., Ахмедов А. М., Салманов В. М. — Изв. вузов. Физика, 1978, № 11, с. 131.
6. Hahn S.-R., Kim W.-T. — Phys. Rev., 1983, 8, v. 27, № 8, p. 5129—5131.
7. Родуз А. Основы теории фотопроводимости. — М., 1962.

Институт физики АН АзССР

Поступило 11.1.1984

И. Ч. Гусейнов, Э. У. Малсагов, Л. М. Чапанова, В. Э. Эшрѣев, Э. Х. Мигиѣев

#### $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$ ( $x=0-0,03$ ) МОНОКРИСТАЛЛАРЫНЫҢ ФОТОЭЛЕКТРИК ХАРАКТЕРИСТИКАЛАРЫ

Бричмен-Стокбаргер үсүлү илэ  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0-0,03$ ) бэрк мэллуларыннн монокристаллары јегиндирилмиш, 300 нэ 77 К температурларында фотоэлектрик характеристикалары олчүлүмүшдүр. Бэрк мэллуларын кристалларында ( $x \neq 0$ ) 77 К температурда ашкар фотокечирчилик гејд едилмишдир. Рекомбинасија мэркэзлэриннн концентрасијасы нэ долма дэрэјасы тэјин едилмишдир.

G. D. Guseynov, A. U. Malsagov, L. M. Charanova, V. A. Mijayev, A. Kh. Migiyeev

#### PHOTOELECTRIC CHARACTERISTICS OF $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$ ( $x=0-0,3$ ) SINGLE CRYSTALS

$Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0,03$ ) single crystals are grown by the method of Bridgeman—Stockbarger. Photoelectric measurements are carried out at 300 and 77 K. Hole concentration increases in 10-100 times with the increase of  $x$ -equilibrium. At 77 K in crystals with  $x \neq 0$  impulsive photosensitivity region joining to the fundamental absorption edge is observed. Photosensitivity of solid solution crystals grows regularly at 77 K from 8,2 ( $x=0$ ) to 55,2 ( $x=0,03$ ). Sensitivity of semiconductor is concluded to occur in substituting Tl by Ag. Both the concentration ( $p_r$ ) and dark filling ( $N_r^0$ ) of recombination centres are determined.

Н. Р. ВЕЛИЕВА, Э. Ю. ЮСИФОВ, Ш. В. МАМЕДОВ

### ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОГО ВИДИМОГО СВЕТА НА АКТИВНОСТЬ ГЛУТАТИОНПЕРОКСИДАЗЫ В ПИГМЕНТНОМ ЭПИТЕЛИИ ГЛАЗА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Г. Г. Гасановым)

Изучение проблемы повреждения видимым светом зрительных функций имеет большое научное и практическое значение. Короткое интенсивное и длительное умеренное освещение вызывает нарушение в фоторецепторах и клетках пигментного эпителия глаза [1, 2]. Очевидно, наблюдаемые морфологические изменения являются результатом более тонких фотофизических и биохимических процессов. В частности важную роль в механизме фотоповреждения тканей глаза могут играть свободнорадикальные окислительные процессы.

Известно, что в клетках существует система антиокислительной защиты, в которую входят витамин Е, ферменты супероксиддисмутаза, глутатионпероксидаза (ГП) и др. Ранее в пигментном эпителии (ПЭ) глаза лягушки была обнаружена высокоактивная глутатионпероксидаза [3]. Как реагируют ферменты антиокислительной защиты тканей глаза на интенсивное облучение видимым светом, пока неясно. Чтобы выяснить это, нами исследовано воздействие яркого света на активность ГП в ПЭ и сетчатке глаза.

#### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Опыты проводили на лягушках *Rana temporaria*. Источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Для выделения видимой и отсечения ненужной области спектра применяли фильтр из раствора сернистой меди (2,5%) толщиной 10 см. Лягушек фиксировали, и свет с помощью системы линз фокусировали на глаз животного. Освещенность составляла 50 000 лк.

После адаптации в темноте освещенных и контрольных лягушек декапитировали. При красном свете извлекали сетчатку и ПЭ. Ткани гомогенизировали в 0,5 М фосфатном буфере (рН 7,4). Гомогенат центрифугировали на ЦЛР-1 (10 000 об/мин) в течение 30 мин. Все операции проводились на льду.

В супернатанте определяли активность ГП по методу Паглия и Валентине [4]. Реакционная смесь содержала 1 мл  $10^{-3}$  М ЭДТА, приготовленной на 0,05 М фосфатном буфере (рН 7,4),  $2 \cdot 10^{-4}$  М НАДФН,  $10^{-3}$  М восстановленного глутатиона, 1, 1 единицы глутатионредуктазы,  $10^{-3}$  М гидроперекиси трет-бутила и 0,1 мл супернатанта. ГП-активность в супернатанте определяли по скорости окисления НАДФН (по

изменению оптической плотности при  $\lambda=340$ ) при температуре 37°C и выражали в молях НАДФН, окисленного в 1 мин. на 1 мг белка. Количество белка в супернатанте определяли по Лоури.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовалось изменение активности ГП и ПЭ и сетчатке глаза лягушки: в зависимости от суммарной дозы облучения. Глаза первой группы лягушек освещались в течение 2 ч с декапитацией на следующий день, второй группы — два дня по 2 ч в день с декапитацией на следующий день и третьей группы — три дня по 1,5 ч в день с декапитацией после одночасовой темновой адаптации. Результаты опытов представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, освещение по 2 ч в течение

Таблица 1

Условия освещения	Образец	Активность ГП, моль НАДФН·мин/мг белка
1 день по 2 ч с последующей 16—20-ч темновой адаптацией	ПЭ контр.	$(49 \pm 10) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ освещ.	$(44 \pm 10) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка контр.	$(13 \pm 3) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка освещ.	$(14 \pm 4) \cdot 10^{-9}$
2 дня по 2 ч с последующей 16—20-ч темновой адаптацией	ПЭ контр.	$(89 \pm 12) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ освещ.	$(85 \pm 13) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка контр.	$(27 \pm 6) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка освещ.	$(28 \pm 5) \cdot 10^{-9}$
3 дня по 1,5 ч с последующей 1-ч темновой адаптацией	ПЭ контр.	$(73 \pm 13) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ освещ.	$(99 \pm 14) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка контр.	$(27 \pm 5) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка освещ.	$(25 \pm 6) \cdot 10^{-9}$

одного или двух дней с последующей 16—20-ч темновой адаптацией к заметному изменению активности ГП в сетчатке и ПЭ не приводит. Однако трехдневное облучение повышает активность ГП в ПЭ на 36%, причем активность в сетчатке не меняется. Возникает вопрос: является ли наблюдаемая разница результатом большей суммарной дозы облучения или это обусловлено тем, что животных третьей группы адаптировали в темноте всего 1 ч?

Для ответа на этот вопрос были проведены эксперименты, где лягушки освещались всего 2 ч и декапитировались после 1-ч темновой адаптации.

Установлено, что активность ГП в ПЭ глаза опытных лягушек повышается примерно на 90% (табл. 2). По-видимому, темновая адаптация животных в течение 16—20 ч после освещения приводит к снижению ГП-активности в ПЭ до исходного уровня.

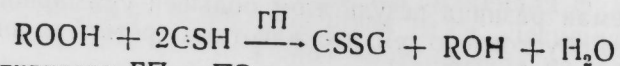
Опыты, проведенные *in vitro*, когда ПЭ и сетчатку, извлеченные из глаза, освещали (30 и 60 мин) видимым светом той же интенсивности, не обнаружили заметного различия между активностью ГП в ПЭ глаза опытных и контрольных животных. При 60-мин освещении происходит общее снижение активности ГП в ПЭ (табл. 2).

Из приведенных результатов следует, что освещение интенсивным светом «включает» систему антиокислительной защиты в ПЭ, приводя к синтезу новых или, возможно, активации имеющихся в клетке молекул ГП. Судя по опытам *in vivo*, это происходит на уровне всего организма.

Таблица 2

Условия освещения	Образец	Активность ГП, моль НАДФН-мин/мг белка
In vitro 30 мин	ПЭ освещ.	$(87 \pm 8) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ контр.	$(82 \pm 8) \cdot 10^{-9}$
In vitro 60 мин	ПЭ освещ.	$(27 \pm 7) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ контр.	$(36 \pm 7) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка освещ.	$(20 \pm 4) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка контр.	$(20 \pm 4) \cdot 10^{-9}$
In vivo 2 ч с последующей 1-ч темновой адаптацией	ПЭ освещ.	$(79 \pm 14) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ контр.	$(41 \pm 8) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка освещ.	$(13 \pm 3) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка контр.	$(13 \pm 3) \cdot 10^{-9}$
In vivo одного глаза 2 ч с последующей 1-ч темновой адаптацией	ПЭ освещ. 1 глаза	$(72 \pm 12) \cdot 10^{-9}$
	ПЭ неосвещ. 1 глаза	$(45 \pm 8) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка освещ. 1 глаза	$(16 \pm 4) \cdot 10^{-9}$
	Сетчатка неосвещ. 1 глаза	$(15 \pm 3) \cdot 10^{-9}$

Интересно отметить, что при освещении одного глаза лягушки (второй неосвещенный глаз использовали как контрольный) повышение активности ГП наблюдалось только в ПЭ этого глаза. Уровень активности ГП в ПЭ как неосвещенных глаз, так и глаз контрольных животных, содержащихся при естественном освещении, остается неизменным (табл. 2). Вероятно, интенсивный свет инициирует в клетках ПЭ свободнорадикальные окислительные процессы, при этом в них накапливаются «вредные» гидроперекиси, которые необходимо удалить. Эту задачу успешно может выполнить ГП, катализирующая реакцию:



Усиление активности ГП в ПЭ, по-видимому, является реакцией организма на интенсификацию окислительных процессов в освещенном глазу. Поскольку сама ГП не является фотореактивным ферментом, то можно предположить, что повышение ее активности в ПЭ запускается другим механизмом, возможно, связанным с увеличением концентрации субстрата ГП — гидроперекиси жирных кислот.

Такое поведение активности ГП в клетках ПЭ согласуется с данными других работ, в которых указывается на усиление активности ГП в различных тканях животных при воздействии различных стрессорных факторов — гипоксии, действия озона и др. [6—8].

Таким образом, показано, что в результате воздействия интенсивного света в ПЭ глаза лягушки активность ГП повышается, что по-видимому, связано с адаптивной реакцией на интенсификацию свобод-

норадикальных реакций окисления в тканях глаза. Данный результат — подтверждение важной роли глутатионпероксидазы в пигментном эпителии глаза.

#### Литература

1. Эмануэль Н. М., Отровский М. А.—Вестн. АН СССР, 1981, № 9, с. 66—78
2. Basinger S. F., Matthes M. T.—Vision Res., 1980, v. 20, p. 1143—1149.
3. Юсифов Э. Ю., Сакина Н. Л., Донцов А. Е.—Биохимия, 1980, т. 45, № 8 4. Paglia D. E., Valentine W. N.—1. Lab. Clin. Med., 1957, v. 70, p. 153—169. 5. Tappel A. L.—Amer. J. Clin. Nutr., 1974, v. 27, p. 960. 6. Tappel A. L.—Ann. N. Y. Acad. Sci., 1972, v. 202, p. 12. 7. Reddy K., Tappel A. L.—J. Nutr., 1974, v. 104, p. 1069. 8. Bucher J. R., Roberts R. J.—Radiat. Res., 1981, v. 15, p. 990—1008.

СФХБ Института физики АН АзССР

Поступило 14. II. 1983

Н. Р. Вэлијева, Е. Ј. Јусифов, Ш. В. Мэммэдов

#### КӨЗҮН ПИГМЕНТ ЭПИТЕЛИСИНДЭ ГЛУТАТИОНПЕРОКСИДАЗА АКТИВЛИЈИНА КӨРҮНЭН ИШЫГЫН ТӘСИРИ

Мәгаләдә интенсив көрүнән ишығын (50000 лк) гурбага көзүнүн торлу гиша на пигмент эпителиси тохумаларында глутатион-пероксидаза ферментинин активлијинә тәсири өјрәнилмишдир.

Тәчрүбәләр көстәрмишдир ки, һејван көзүнү парлаг ишыгла 2 саат мүддәтиндә ишыгландырдыгда ферментин активлији 30% артыр. Лакин ишыгландырылмыш көзүн гаранлыгда 16—20 саат адаптасија олунамасы ферментин активлијинин әввәлки сәвијәјә гәдәр епмәсинә сәбәб олур. Торлу гишада ферментин активлији дәјишмир.

N. R. Velieva, E. Yu. Yusifov, Sh. V. Mamedov

#### INFLUENCE OF INTENSIVE VISIBLE LIGHT ON THE EYE PIGMENT EPITHELIUM GLUTATHIONE PEROXIDASE ACTIVITY

The influence of the intensive visible light (50000 lx) on the retina and pigment epithelium (PE) glutathione peroxidase activity is studied. Two-hour intensive illumination of the eye animals is shown to result in increasing of PE glutathione peroxidase activity. At that time the retina enzyme activity does not change. Under adaptation of the illuminated frogs in the dark during 16—20 hours the PE glutathione peroxidase activity decreases to the initial level.

А. Т. НАГНЕВ

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОСИНТЕЗА И РОСТА ХЛОПЧАТНИКА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Дж. А. Алиевым)

Наиболее важными и, к сожалению, пока еще слабо изученными частями комплексных динамических моделей сельскохозяйственных культур являются биотические блоки [1].

Задача моделирования биотических процессов комплексной модели агроэкосистемы заключается в основном в следующем: моделирование процесса фотосинтеза и дыхания; моделирование процесса роста (при этом принимается изменение либо геометрических размеров органов растений, либо его сухой биомассы [2]; моделирование процесса распределения ассимилятов (органических веществ, созданных в процессе фотосинтеза) между различными органами растений; моделирование архитектоники, т. е. размещения различных органов по высоте растений и, наконец, моделирование процесса развития и формирования урожая.

В силу малоизученности, точнее, теоретической необоснованности динамики этих процессов к сегодняшнему дню создать ее физические (теоретически обоснованные) модели пока еще невозможно.

Однако необходимо отметить, что как в Советском Союзе, так и за рубежом в этом направлении проводятся фундаментальные исследования. Заслуживает внимание работа советского ученого А. Лайска [3], в которой подробно рассматриваются кинетика биохимического цикла газообмена CO<sub>2</sub> в листе и построение модели этого процесса для C<sub>3</sub>-растений.

Ниже при моделировании газообмена хлопчатника или используем алгоритм модели газообмена C<sub>3</sub> — растений, разработанный Ю. А. Пыхом [4], так как он более доступен для идентификации и реализации на ЭВМ.

Модель построена на том, что формирование функции ассимиляции двуокиси углерода основано на рассмотрении потока углекислого газа из межлиственного пространства к хлоропластам и его фиксации на хлоропластах. Интенсивность этого потока определяется как физико-механическими свойствами листа, а именно сопротивлением прилистного слоя, сопротивлением устьиц и кутикулы, сопротивлением мезофилла, растворимостью CO<sub>2</sub> в жидкой фазе, так и его фото- и биохимическими свойствами.

В соответствии с этим модель газообмена записывается в виде системы балансовых уравнений с источниками и стоками, интенсивность которых определяется совместным возделыванием внешних и внутренних факторов, зависящих от условий окружающей среды и морфофизиологических особенностей растения.

Потоковая диаграмма процесса в обозначениях Дж. Форрестора [5] приведена на рис. 1. Здесь приняты следующие обозначения: CR<sub>a</sub> — концентрация CO<sub>2</sub> в посеве, CR' — концентрация CO<sub>2</sub> в межклеточках, CR<sub>w</sub> — концентрация CO<sub>2</sub> в жидкой фазе, g — общая про-

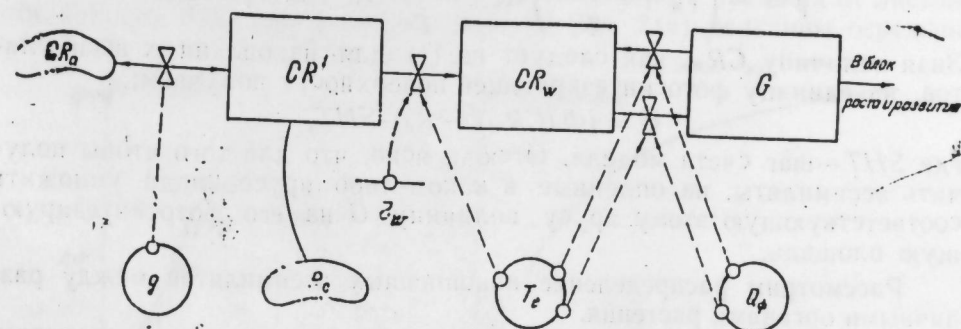


Рис. 1. Поток-овая диаграмма блока фотосинтеза и фотодыхания

водимость листа по CO<sub>2</sub>, R<sub>c</sub> — дыхание структурной биомассы, r<sub>w</sub> — сопротивление мезофилла, T<sub>p</sub> — температура листа, Q<sub>φ</sub> — поглощенная ФАР, G — изопленные ассимиляты.

Соответствующая система уравнений для стационарного режима записывается следующим образом:

$$(CR_a - CR') g = \frac{1}{r_w} (S(T_p) CR' - CR_w) + R_c = 0, \tag{1}$$

$$\frac{1}{r_w} (S(T_p) \cdot CR' - CR_w) - \Phi(CR_w) - R_d = 0.$$

Здесь  $S(T_p) = 2,33 - 1,126 \cdot \lg T_p$  — растворимость CO<sub>2</sub> в воде, R<sub>d</sub> — темновое дыхание фотосинтетического аппарата,  $\Phi(CR_w)$  — функция интенсивного фотосинтеза и фотодыхания. Эту функцию выбираем в виде

$$\Phi(CR_w) = \frac{a \cdot CR_w \cdot Q_\phi}{b \cdot CR_w + Q_\phi}, \tag{2}$$

где a и b — некоторые параметры, которые модифицируются при идентификации модели.

Интенсивность дыхания будем считать состоящей из двух компонентов:

$$R_c = R'_c + \gamma_m(CR_w), \tag{3}$$

где R'<sub>c</sub> зависит от биомассы и температуры соответствующего яруса растений, γ — постоянная, учитывающая дыхание метаболизма. Дыхание фотосинтетического аппарата R<sub>d</sub> зависит от температуры по закону Аррениуса.

Решая систему (1) с учетом (2), (3), получаем значения концентрации CR<sub>w</sub> в следующем виде:

$$CR_w = \frac{1}{2} \left( \beta + \frac{Q_\phi}{b} (a \cdot a - 1) + \sqrt{\frac{1}{4} \left( \beta + \frac{Q_\phi}{b} (a \cdot a - 1) \right)^2 + \frac{\beta}{a} Q_\phi} \right)$$



где

$$\alpha = \left( r_w + \frac{S(T_p)}{g_c} (1 - \gamma_m) \right)$$

$$\beta = - \left( r_w + \frac{S(T_p)}{g_c} \right) R_d + \frac{S(T_p)}{g_c} R_c + S(T_p) \cdot CR_a.$$

Зная величину  $CR_w$ , как следует из (1) для накопленных ассимилятов, на единицу фотосинтезирующей поверхности получаем;

$$G = (\Phi(CR_w) - K_d) \cdot SHT,$$

где  $SHT$  — шаг счета модели. Отсюда ясно, что для того чтобы получить ассимиляты, накопленные в каком-либо ярусе, надо умножить соответствующую этому ярусу величину  $G$  на его фотосинтезирующую площадь.

Рассмотрим распределение накопленных ассимилятов между различными органами растения.

Поскольку экспериментальное исследование динамики процессов метаболизма и оттоков свежих и старых ассимилятов представляет огромные трудности, в литературе редко встречаются экспериментальные данные по определению названных характеристик процесса роста хлопчатника и других сельскохозяйственных культур, которые необходимы для идентификации моделей роста растений. Поэтому при описании уравнений роста отдельных органов хлопчатника, чтобы избежать возможных неприятностей, связанных с параметризацией модели, сделаем ряд допущений.

Зная, что у хлопчатника основной ассимилирующей поверхностью является поверхность листьев, так как она на несколько порядков превышает площадь поверхности стеблей и генеративных органов, вместе взятых, предполагаем, что накопление первичных ассимилятов происходит только в листьях.

Кроме того, в период интенсивного роста активно функционирует фотосинтетический аппарат, поэтому принимаем, что перетоки старых ассимилятов между различными органами отсутствуют (отметим, что структура блок-схемы модели такова, что легко поддается перестройке) и при дальнейших уточнениях и детализации можно подключить более детальные описания. Это дает возможность уравнения Росса [2, 6] записать в следующем модифицированном виде:

$$\frac{dm_j}{dt} = k_F \sum_{j=1}^4 \alpha_j G,$$

где  $m_j$  — биомасса  $j$ -го органа,  $\alpha_j(t)$  — функция роста,  $k_F$  — коэффициент эффективности фотосинтеза,  $t$  — время. По определению  $\alpha_j(t)$  является отношением скорости прироста биомассы  $j$ -го органа к скорости прироста суммарной биомассы:

$$d_j(t) = \frac{\Delta m_j / \Delta t}{\Delta M / \Delta t} = \frac{\Delta m_j}{\Delta M}.$$

Прирост биомассы  $j$ -го органа  $m_j$  определялся статистическим методом на основе экспериментальных данных [7, 8].

Разностный аналог вышензложенного алгоритма в виде совокупности подпрограмм, написанных на алгоритмическом языке FORTRAN, вместе с остальными блоками комплексной динамической модели хлоп-

чатника [8] реализован на ЭВМ «Минск-32». Ниже приведены некоторые графические иллюстрации счета, отражающие работоспособность модели. На рис. 2 (а, б) изображен дневной ход фотосинтеза при различных состояниях посева, соответствующих различным срокам периода вегетации, и зависимость суммарного фотосинтеза целого растения от листового индекса. Поскольку приведенные на рис. 2(а) величины осреднены

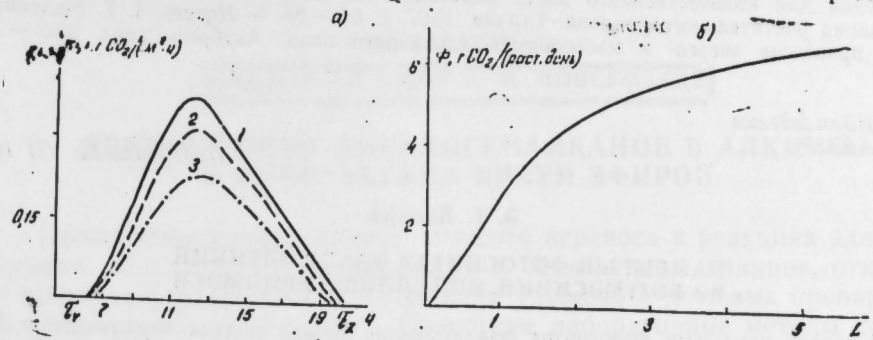


Рис. 2. Характеристика фотосинтеза хлопчатника: а — дневной ход интенсивности фотосинтеза: 1 — июнь; 2 — июль; 3 — август; б — зависимость суммарного фотосинтеза за сутки одного растения от его листового индекса

по всем ярусам листьев, то понятно, что в начале вегетации у молодых листьев фотосинтетическая способность выше, чем в конце у старых, и тем более средняя величина поглощенной ФАР, что имеет определяющую роль, и интенсивность фотосинтеза при негустом посеве выше, чем при густом. Однако, несмотря на это, суммарный фотосинтез одного растения растет с листовым индексом рис. 2(б), поскольку градиент роста площади листьев намного превышает градиент снижения интенсивности фотосинтеза. На рис. 3 изображена рассчитанная по модели

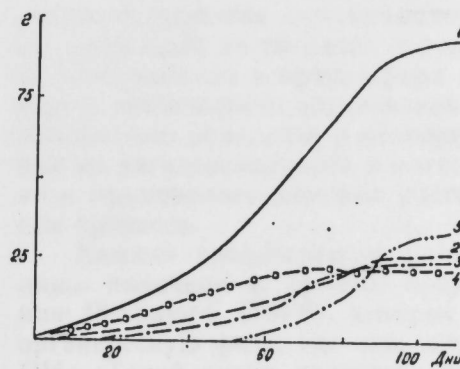


Рис. 3. Накопление сухой биомассы хлопчатника: 1 — общая сухая биомасса; 2 — сухая биомасса листьев; 3 — сухая биомасса стеблей; 4 — сухая биомасса корней; 5 — сухая биомасса репродуктивных органов

динамика накопления сухой биомассы целого растения и его отдельных органов. По полученным результатам легко видеть адекватность модели природным условиям.

#### Литература

1. Полуэктов Р. А. Имитационные модели продуктивности агроэкосистем. — В кн.: Теоретические основы и количественные методы программирования урожая. Л., 1979, с. 14 — 23.
2. Росс Ю. К. Система уравнений для количественного роста растений. —

В кн.: Фотоактинометрические исследования растительного покрова. Таллин, 1967, с. 64—88. 3. Лайск А. Кинетика фотосинтеза и фотодыхания  $C_3$  растений. — М.: Наука, 1977, с. 195. 4. Пых Ю. А. Подмодель фотосинтеза и фотодыхания  $C_3$  растений. — В кн.: Теоретические основы и количественные методы программирования урожая. Л., 1979, с. 39—45. 5. Форрестер Дж. Основы кибернетики предприятия: Индустриальная динамика. — М.: Прогресс, 1971. 6. Росс Ю. К. К математическому описанию роста растений. — Докл. АН СССР, 1966, т. 171, № 2, с. 481—483. 7. Росс Ю. К. Система уравнений для количественного роста растений. — В кн.: Фотоактинометрические исследования растительного покрова. Таллин, 1967, с. 64—88. 8. Нагиев А. Т. Моделирование процессов энерго- и массообмена хлопкового поля: Автореф. канд. дис. — Л., 1983.

АзНИИЗемледелия  
МСХ АзССР

Поступило 12. VII 1984

Ә. Т. Нагыјев

### ПАМБЫҒЫН ФОТОСИНТЕЗ ФӘАЛИЈЈӘТНИНН ВӘ БӨЈҮМӘСИННН МОДЕЛЛӘШДИРИЛМӘСИ

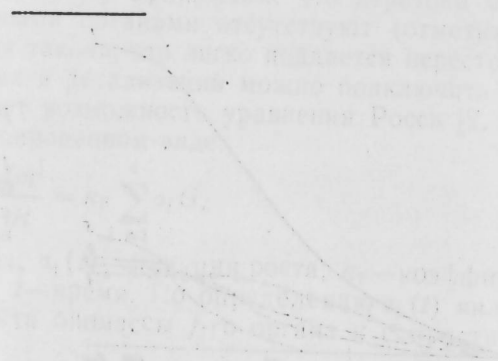
Мәгаләдә памбығын фотосинтез фәалијјәтнинн ријәзи модели верилмишдир. Модели структуру Ленинград Агрофизика Институтунда Ј. А. Пых тәрәфиндән  $C_3$  биткиләриннн газ мубадиләси үчүн һазырланмыш моделинн структурунан аналогји шәкилдә гурулмушдур. Биткиннн бөјүмәси модели дифференциал тәңликләр системи илә верилмишдир. Бөјүмә функциялары регрессия үсулу илә тәчрүби кәстәричиләр әсасында гурулмушдур.

A. T. Nag'ev

### THE SIMULATION OF PHOTOSYNTHESIS AND THE GROWTH OF COTTON

The imitational model of photosynthesis and the growth of cotton is formed. The structure of model of photosynthesis is a simplified analogue of the structure of model of gas exchange of  $C_3$ -plant elaborated in Leningrad by Pых.

The model of growth is described by the system of differential equations using the growing functions, determined by the method of regress, basing on experimental data.



АЗӘРБАЈҠАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ ХЛІ ЧИЛД

№ 5

1985

УДК 547.314.315.1.2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. М. ГУСЕПНОВА,

член-корр. АН АзССР М. М. МОВСУМЗАДЕ

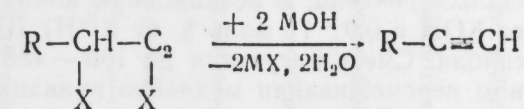
### ПРЕВРАЩЕНИЕ ДИГАЛОГЕНАЛКАНОВ В АЛКИНЫ В ПРИСУТСТВИИ КРАУН-ЭФИРОВ

Применение катализаторов фазового переноса в реакциях элиминирования дигалогенидов, приводящих к образованию алкинов, открывает широкие перспективы для создания удобных и дешевых препаративных методов их получения [1]. Известные лабораторные методы получения этих соединений основаны на дегидрогалогенировании в триэтиленгликоле [2, 3] или без растворителя [3, 4], с отгонкой продуктов по мере их образования. Поскольку дегидрогалогенирование в [2, 4] осуществляется в жестких условиях, наряду с основным продуктом реакции получают побочные: продукты изомеризации, аллен, простой эфир и продукты осмоления. Именно эти недостатки известных способов не позволяют получить нужный алкин с хорошей чистотой.

Кроме того, названные способы не могут быть применены для получения алкинов из-за дороговизны применяемых растворителей (диметилсульфоксида, жидкого аммиака, этанола) и оснований (амидов натрия и калия, гидридов щелочных металлов, алкоголятов, металлоорганических соединений) [2—4]. К тому же они не являются универсальными.

В данной статье нами показано, что при проведении реакции дегидрогалогенирования дигалогеналканов в двухфазной гетерогенной системе, состоящей из твердого порошкообразного едкого калия и раствора дигалогеналкана и краун-эфира в углеводородном растворителе, устраняется возможность образования побочных продуктов. В этих условиях невозможны осмоление и изомеризация тройной связи. Алкины, полученные из дигалогеналканов в мягких условиях, имели высокий выход; при этом применялись дешевые растворители и простой способ осуществления процесса.

Химизм предлагаемого нами способа отличается от приведенного лишь наличием в системе краун-эфиров — дибензо-18-краун-6 (ДБК) или 18-краун-6 (18К6), которые переносят щелочь из твердой фазы в органическую фазу, где она, диссоциируясь, представляет собой аннион  $OH^-$ . Такой аннион является чрезвычайно активным и, легко отрывая протон от дигалогеналкана, осуществляет элиминирование, приводящее к образованию соответствующего алкина:



R = H, алкил, циклоалкил, арил, арилалкил и др.; X = Cl, Br.

Скорость всего процесса определяется скоростью переноса щелочи из твердой фазы в органический растворитель, а последний, в свою очередь, зависит в основном от концентрации щелочи и краун-эфира.

Без краун-эфира в указанной двухфазной системе при температуре 130°C и энергичном перемешивании реакционной смеси (1,2-дибромоктан, КОН и ксилол) в течение 3 сут не образуется даже следов алкина.

Нами установлено, что более распространенные реагенты фазового переноса — четвертичные аммониевые основания (ТЭБАХ) в этой системе обладают довольно низкой активностью.

Дегидрогалогенирование проводилось в растворителях, не растворяющих щелочи и соли щелочных металлов, — в ароматических или простых эфирах при умеренных температурах (80—130°C) с использованием в качестве основания калиевой щелочи, а в качестве реагента фазового переноса — краун-эфиров в количестве 0,5—1 моль.% от применяемой щелочи. Условия дегидрогалогенирования, выходы алкинов и их физические данные приведены в таблице.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Чистоту и индивидуальность продуктов определяли ГЖ-хроматографией (хроматограф марки ЛМХ-8МД, модель ЗА, длина колонки 1,5 м).

1. Все использованные в реакции дигалонидные соединения синтезированы известными нам способами. Алкины для идентификации продуктов элиминирования также синтезировали известными способами. Для реакции использовали продажные щелочи. Порошки щелочей готовили в боксе, в атмосфере сухого азота. Циклические реагенты фазового переноса — краун-эфиры синтезировали описанными в литературе способами.

1. *Октин-1*. В 0,15-л колбу, снабженную механической мешалкой, ртутным затвором, внутренним термометром, прямым холодильником с приемником, вносили 16,8 г (80%) (0,25 моля) порошкообразного КОН, 0,9 г (1 моль.% от КОН) ДБК и приливали 15 мл дикумилметана (ДКМ). При перемешивании реакционную смесь нагревали до 150—155°C. По достижении этой температуры, продолжая энергичное перемешивание, из капельной воронки медленно прикапывали 27,2 г (0,1 моля) 1,2-дибромоктана. Смесь реакционной воды и октина-1 отгоняли при температуре пара 80—110°C. По окончании прикапывания реакционную смесь продолжали нагревать и перемешивать до прекращения отгонки октина-1 и воды. Когда реакция была закончена, содержимое приемника сушили над поташом и перегоняли. Получили 9,9 г (90%) октина-1 без примесей гексилаллена.

Т. кип. 127°C,  $n_D^{20}$  1,4227.

Лит. т. кип. 126—127°C,  $n_D^{20}$  1,4159 [6].

2. *Октин-1 из дихлороктана*. В реакционную колбу помещали 16,8 г порошкообразного КОН и 0,9 г (1 моль.% от КОН) ДБК, а затем приливали 15 мл ксилола. Смесь нагревали до 150—155°C, после чего в нее при энергичном перемешивании медленно прикапывали 18,3 г (0,1 моля) 1,2-дихлороктана. Реакцию продолжали и завершали аналогично примеру 1. Получили 9,6 г (87%) октина-1.

Дегидрогалогенирование дигалогеналканов (0,1 моля галогенида, 0,25 моля КОН, 0,003 моля (1,0 моль.% от КОН) краун-эфира, 15 мл растворителя)

Дигалогеналкан	Условия реакции				Алкины	Выход, %	Физические константы				Ссылка
	Растворитель	Основание	Катализатор	Т-ра, °C			Найд.		Лит.		
							Т. кип.	$n_D^{20}$	Т. кип.	$n_D^{20}$	
1,2-Дибромоктан	Дикумилметан	КОН	ДБК	150—155	Октин-1	98	127	1,4227	126,1	1,4159	[6]
1,2-Дихлороктан	•	•	•	150—155	•	87	—	—	—	—	—
1,2-Дибромнонан	Ксилол	•	18К6	80	Нонин-1	90	80—81/15	1,4255	149—151	1,426	[7]
1,2-Дибромдекан	•	•	ДБК	140	Децин-1	95	56/5	1,4260	174	1,4265	—
1,2-Дихлордекан	•	•	•	140	•	86	—	—	—	—	[6]
1,2-Дибромундекан	•	•	18К6	135	Ундецин-1	91	105—107/15	1,4315	209—10	—	[8]
1,2-Дибромдодекан	•	•	•	135—140	Додецин-1	95	53/1	1,4370	95/15	$\frac{1,4351}{25}$	[9]
1,2-Дихлордодекан	•	•	•	135—140	•	83	—	—	—	—	—

3. Додещин-1. Аналогичным способом из 16,8 г КОН, 0,65 г 18К6, 32,8 г (0,1 моля) 1,2-дибромдодекана в 15 мл ксилола получено 14,6 г (95%) додещина-1.

Т. кип. 56 °С,  $n_D^{20}$  1,4250.

Лат. т. кип. 174 °С,  $n_D^{20}$  1,4265 [9].

4. В этих же условиях из 1,2 дихлордодекана получен додещин-1 с выходом 83%.

#### Литература

1. Вайс В., Гольд Г. Межфазный катализ в органическом синтезе. — М.: Мир, 1980.
2. Общий практикум по органической химии (Под ред. А. И. Коста). — М.: Мир, 1963, с. 220.
3. Джелобс Т. Л. Синтезы ацетиленов: Органические реакции. — М., 1951, сб. 3, с. 7.
4. Вильямс-Далмелтс. Методы эксперимента в органической химии. — М.: Химия, 1968, с. 689—690.
5. Бюллер К., Пирсон Д. Органические синтезы. — М.: Мир, 1973, ч. 1, с. 176.
6. Чкалбаши А. Е. Основное начало органической химии. — М., 1963, т. I, с. 379.
7. Словарь органических соединений. — М., 1949, т. II, с. 157.
8. Словарь органических соединений. — М., 1949, т. III, с. 286.
9. Общий практикум по органической химии. — М.: Мир, 1963, с. 223.

АМИНОТЕКИМ ик. М. Азизбекова

Поступило 3. III 1982

Т. М. Гусейнова, М. М. Мовсумзаде

#### КРАУН-ЕФИРЛЭРИН ИШТИРАКЫ ИЛӘ ДИНАЛОКЕНАЛКАНЛАРЫН АЛКИНЛЭРӘ ЧЕВРИЛМӘСИ

Ик дәфә аларат икифазлы гетерокен системдә дихалокеналканларын дегидрогалогенация реакциясы апарылмышдыр. Систем тоз халында КОН-дан, илкин галокенид майлудундан, фазлы кечидә катализатор ролуну ойнаган краун-эфирдән вә карбогидрокенид балладекидән ибарәтдир. Бу шәрантә мувафиг алкинләр јахшы чыхымла алыр.

Т. М. Guseinova, M. M. Movsumzade

#### RETURNING OF DIHALOGENALKANES IN ALKENES IN THE PRESENCE OF CROWN-ETHERS

Respective alkenes are for the first time produced by the dehydrohalogenation process of dihalogenalkanes in two-phase heterogeneous system consisting of solid powder KOH and used as reagent of crown-ether phase transfer in hydrocarbon solvent with a good yield.

УДК 665.666.2

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корр. АН АзССР М. И. РУСТАМОВ, А. А. САНДОВА,  
А. Д. ГУСЕЙНОВА, С. М. АСКЕР-ЗАДЕ

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОБЕССЕРИВАНИЯ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ

Увеличение доли сернистого сырья в общем объеме нефтепереработки и наряду с этим непрерывное наращивание мощностей процессов каталитического крекинга (не имеющего в ряде случаев узла предварительной сероочистки вакуумного отгона из сернистых нефтей) и коксования способствуют возрастанию объема выпускаемых сернистых бензинов, не находящихся достаточно квалифицированного применения ввиду повышенного содержания серы (0,2—0,6 масс.%). Последнее обуславливает необходимость каталитического облагораживания бензиновых фракций, в процессе которого наряду с улучшением детонационной характеристики бензина удаляются и сернистые соединения [1, 2].

В этой связи исследование теоретических основ процесса каталитического облагораживания бензинов с целью выявления его потенциальных возможностей представляет несомненный интерес.

В данной статье представлены результаты исследования влияния строения сернистых соединений, их концентрации в бензине и температурного режима процесса каталитического облагораживания на глубину разложения сернистых соединений, перераспределение серы между продуктами каталитического облагораживания и степень обессеривания бензина.

Исследования проводились на укрупненной лабораторной установке периодического действия с «кипящим» слоем цеолитсодержащего катализатора «Цеокар-2» в температурных пределах 400—500 °С при весовой скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>. Содержание серы в бензине н. к. 195 °С определялось по ГОСТу 19121-73, в остатке выше 195 °С и коксе — по ГОСТу 1437-75; в газе сероводород определялся хроматографически.

За глубину разложения сероорганических соединений принималось количество серы (масс. % на всю серу в сырье), перешедшее из бензина в газ, остаток выше 195 °С и кокс, за степень обессеривания бензина — отношение разности начального и конечного содержания серы к начальному содержанию в бензине, масс. %.

Закономерности обессеривания исследованы на бензине каталитического крекинга (несернистого сырья) с добавлением к нему индивидуальных сернистых соединений (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, циклических сернистых соединений) в количестве, характерном для промышленных сернистых дистиллятных фракций (от 0,1 до 0,45 масс.%). При этом с целью установления возможности перенесения результатов,

полученных на индивидуальных сероорганических соединениях, на процесс обессеривания промышленного бензина, содержащего смесь этих соединений, каталитическому облагораживанию был подвергнут бензин, содержащий несколько различных видов сернистых соединений.

Динамика распределения серы в продуктах каталитического облагораживания бензинов, содержащих различные сероорганические соединения, а также глубина разложения отдельных сернистых соединений в оптимальных режимных условиях каталитического облагораживания ( $T=500^\circ\text{C}$ ,  $v=1\text{ ч}^{-1}$ ) представлены на рис. 1.

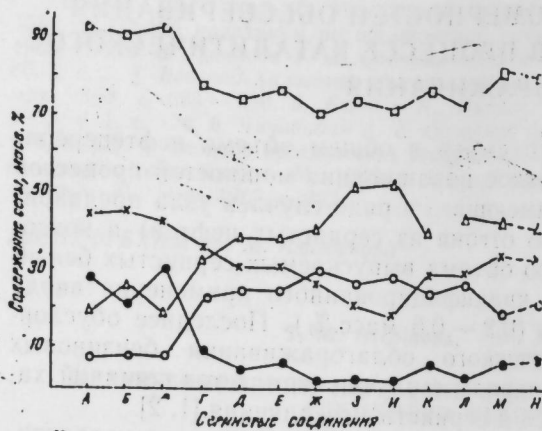


Рис. 1. Динамика распределения серы в продуктах каталитического облагораживания сернистых бензинов:

1 — газ; 2 — бензин; 3 — остаток выше  $200^\circ\text{C}$ ; 4 — кокс; 5 — глубина разложения сернистых соединений, масс. %:  
 А — бутилмеркаптан (0,11 масс. %); Б — бутилмеркаптан (0,42 масс. %); В — гептилмеркаптан (0,11 масс. %); Г — диметилсульфид (0,12 масс. %); Д — диметилсульфид (0,33 масс. %); Е — диэтилсульфид (0,35 масс. %); Ж — дифенилсульфид (0,44 масс. %); З — тиофен (0,14 масс. %); И — тиофен (0,4 масс. %); К — диэтилдисульфид (0,35 масс. %); Л — дибутилфенилдисульфид (0,12 масс. %); М — смесь сероорганических соединений (эксперим. — 0,44 %); Н — смесь сероорганических соединений (расчет. — 0,44 масс. %)

Как видно, перераспределение серы между бензином (н.к.  $195^\circ\text{C}$ ), остатком выше  $195^\circ\text{C}$  и газом, в результате которого уменьшается содержание серы в бензине, в случае алифатических сернистых соединений протекает лучше, чем в случае сернистых соединений, содержащих ароматические кольца. Наибольшее количество серы в газе выделяется при разложении меркаптанов, несколько меньше — при разложении алифатических сульфидов и дисульфидов; превращения ароматических сернистых соединений характеризуются наименьшим выходом серы в газе и наибольшим количеством серы в коксе. Во всех случаях повышение концентрации серы в бензине приводит к снижению глубины разложения сернистых соединений и ухудшению обессеривания бензина.

На рис. 2 представлен график зависимости степени обессеривания бензина от температурного режима, из которого видно, что в процессе каталитического облагораживания сернистых бензинов, содержащих меркаптанную серу, повышение температуры и удлинение алкильного радикала меркаптана способствуют лучшему обессериванию бензина. При каталитическом облагораживании бензинов, содержащих сульфидную и дисульфидную серу, с увеличением температуры все большее количество серы остается в бензине — его обессеривание ухудшается. Удлинение алкильного радикала, так же как и в случае меркаптанной серы, способствует лучшему удалению серы из бензиновой фракции. При каталитическом облагораживании бензинов, содержащих ароматические

сульфиды, дисульфиды и тиофен, сохраняется аналогичная зависимость степени обессеривания от температуры.

Сопоставление результатов каталитических соединений, с расчетными (рис. 1) показало расхождение не более чем на 4—5 масс. %, что дает

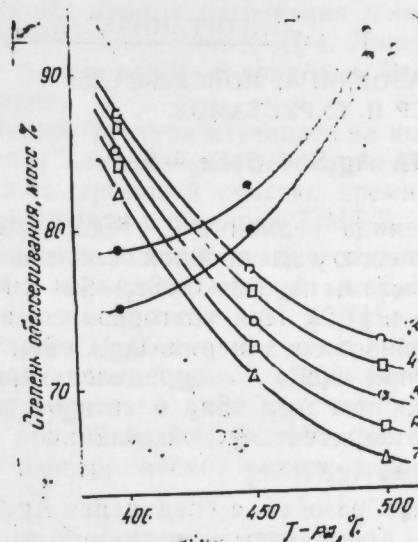


Рис. 2. Зависимость степени обессеривания бензина, содержащего различные сернистые соединения, от температуры процесса каталитического облагораживания:

1 — гептилмеркаптан; 2 — бутилмеркаптан; 3 — диметилсульфид; 4 — диэтилсульфид; 5 — дифенилсульфид; 6 — дибутилфенилдисульфид; 7 — тиофен

основание считать найденные закономерности удаления сернистых соединений справедливыми для промышленных сернистых бензиновых фракций.

Установленные закономерности обессеривания бензинов могут быть использованы при нахождении оптимального режима процесса каталитического облагораживания бензиновых фракций, содержащих в зависимости от своего происхождения различные соотношения отдельных классов сероорганических соединений.

#### Литература

1. Рустамов М. И., Алиев В. С., Гусейнова А. Д., Аскерзаде С. М., Абадзаде Х. И. — АНХ, 1974, № 5, с. 36.
2. Рустамов М. И., Гусейнова А. Д., Аскерзаде С. М., Саидова А. А. — АНХ, 1979, № 12, с. 52.

ИНХП  
 им. Ю. Г. Мамадалиева  
 АН АзССР

Поступило 30. IV 1982

М. И. Рустамов, А. А. Саидова, А. Д. Гусейнова, С. М. Аскерзаде

#### КАТАЛИТИК ЗЭНКИНЛЭШМЭ ПРОСЕСИНДЭ БЕНЗИН ФРАКСИЈАЛАРЫНЫН КҮКҮРДСҮЗЛЭШДИРИЛМЭСИ ГАНУНАУГУНЛУГЛАРЫНЫН ТЭДГИГИ

Каталитик зэнкинлэшмэ просесиндэ бензинлэрин күкүрдсүзлэшдирилмэси үзэриндэ тэдгигатлар апарылмышдыр.

Мүэјјән олуишудур ки, күкүрдлү бирлэшмэлэрин парчаланма дэринлији вэ бензинлэрин күкүрдсүзлэшмэ дэрэчэси, күкүрдлү бирлэшмэлэрин гурулушундан, онларын бензиндэки концентрасијасындан вэ просесин температуридан асылдыр.

Алынмыш ганунаугулулардан мүхтэлиф мэншэли бензинлэрин каталитик зэнкинлэшмэ просесин үчүн оптимал режимин тэјин олуишасында истифаде едилир.

M. I. Rustamov, A. A. Saidova, A. D. Guseinova, S. M. Askerzade

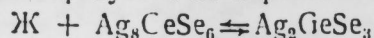
#### STUDY OF GASOLINE FRACTIONS DESULPHURIZATION REGULARITIES IN THE PROCESS OF CATALYTIC UPGRADING

The influence of sulphur compounds structure, their concentration in gasoline and temperature regime of the process on decomposition depth and desulphurization degree were established in consequence of gasoline desulphurization in the process of catalytic upgrading.

З. Ю. САЛАЕВА, М. Р. АЛЛАЗОВ, А. А. МОВСУМ-ЗАДЕ,  
член-корр. АН АзССР П. Г. РУСТАМОВ

ТРОЙНАЯ СИСТЕМА  $Ag_2Se-GeSe_2-Se$

На склонность селена и диселенида германия к стеклообразованию указывает исследование селенового угла тройной системы  $Ag-Ge-Se$ . Боковая сторона тройной системы  $Ag_2Se-GeSe_2-Se$  — система  $Ag_2Se-GeSe_2$  — ранее была изучена в [1,2]. При повторном ее исследовании подтверждено наличие тройного соединения  $Ag_8GeSe_6$ , плавящегося с открытым максимумом при  $902^\circ C$ , и определен характер образования тройного соединения состава  $Ag_2GeSe_3$ , о котором упоминается в [3-5]. Оно образуется по перитектической реакции



при  $550^\circ C$ , а перитектическая точка образования соединения  $Ag_2GeSe_3$  расположена при 55 мол. %  $GeSe_2$ . Координаты эвтектики со стороны  $GeSe_2$  соответствуют  $540^\circ C$  и 56 мол. %  $GeSe_2$ . А эвтектика между  $Ag_2Se$  и  $Ag_8GeSe_6$  кристаллизуется при  $810^\circ C$  и 15 мол. %  $GeSe_2$ .

Боковые двойные системы  $Ag_2Se-Se$  и  $GeSe_2-Se$  достаточно хорошо описаны в работах [6-7]. Обе системы — эвтектического типа, и эвтектика вырождена у селена. Кроме того, между  $Ag_2Se$  и  $Se$  имеется область несмешиваемости в жидком состоянии со стороны селена до 62,36 мол. %  $Ag_2Se$  (или 55,5 ат. %  $Ag$ ) при монотектической температуре  $616^\circ C$ .

Для синтеза сплавов тройной системы  $Ag_2Se-GeSe_2-Se$  использованы ОСЧ-элементы: серебро с содержанием примесей менее  $10^{-2}\%$ , германий марки В-4, селен В-4 (22-4). Предварительно приготовлены лигатуры  $Ag_2Se$  и  $GeSe_2$ ;  $Ag_2Se$  получен в однотемпературной печи сплавлением элементов около  $1000^\circ C$  с перемешиванием, а синтез соединения  $GeSe_2$  требует более точного соблюдения режима, так как при резком нагреве селен не успевает полностью прореагировать с германием, и потому выше температуры  $900^\circ C$  может произойти взрыв. Кроме того, при этой температуре продукт реакции возгоняется и частично разлагается.

Однородные слитки  $GeSe_2$  без налетов на стенках ампулы синтезированы в следующем режиме: максимальная температура при синтезе  $GeSe_2$  составляла  $1000^\circ C$ , охлаждение до  $700^\circ C$  проводили медленно, со скоростью 50 град/ч. При охлаждении нижняя часть ампулы, где находилось синтезированное вещество, имело температуру на  $20-25^\circ C$  ниже, чем верхняя свободная. Индивидуальность полученных лигатур проверяли рентгенографически и определением температуры плавления.

Сплавы готовили из лигатур в безградиентной печи в вакуумированных ( $\sim 0,1$  Па) кварцевых ампулах при температуре  $900-1000^\circ C$ . Богатые селеном сплавы синтезировали при более низких температурах,

т. е. нагревали до  $850^\circ C$ . При этом были использованы кварцевые ампулы с толщиной стенки  $\sim 2,5$  мм.

Исследование сплавов проводили физико-химическими методами дифференциально-термическим анализом (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным (МСА) и измерением микротвердости.

Запись кривых нагревания и охлаждения проводилась на самопишущем потенциометре КСП-4. Линейная скорость нагревания и охлаждения составляла 9—8 град/мин. Эталонном служила прокаленная окись алюминия.

Микроструктура изучалась на шлифованных и полированных окисью магния и алмазной пастой марки АСМ 1/3-НОМ образцах. Последние травилась хромовой смесью, время травления 10—15 с. Микротвердость измеряли с помощью ПМТ-3.

Рентгенофазовый анализ сплавов системы проводили на аппарате ДРОН-2 на медном излучении ( $CuK\alpha$ ).

Разрезы  $Ag_8GeSe_6-Se$  и  $Ag_2Se-GeSe_2$  изучены впервые.

Разрез  $Ag_8GeSe_6-Se$  (рис. 1) является квазибинарным сечением тройной системы  $Ag_2Se-GeSe_2-Se$ . С увеличением концентрации селена температура первичной кристаллизации  $Ag_8GeSe_6$  снижается с  $902^\circ C$  до  $700^\circ C$  при 75 мол. %  $Se$ . Начиная с 75 мол. %  $Se$  при  $700^\circ C$  происходит изотермическое монотектическое равновесие, где наблюдается

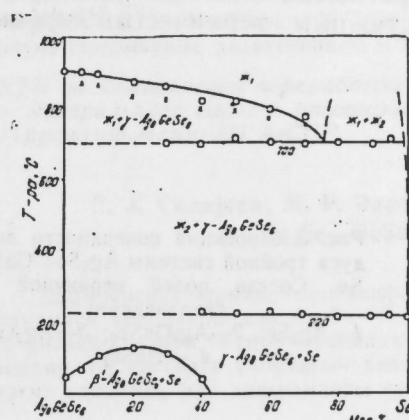


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза  $Ag_8GeSe_6-Se$

несмешиваемость фаз  $Ag_8GeSe_6$  и  $Se$  в жидком состоянии. По данным РФА, селен в этой области выделяется в аморфном виде и плохо кристаллизуется. Эвтектика системы кристаллизуется при  $220^\circ C$  и вырождена у селена. Как известно, у соединения  $Ag_8GeSe_6$  имеется ряд низкотемпературных модификационных переходов, один из которых наблюдается при  $48,0^\circ C$  [2]. В наших исследованиях с добавлением селена температура этого модификационного перехода сперва увеличивается до  $125^\circ C$  (20 мол. %  $Se$ ), а потом монотонно уменьшается до нуля ( $\sim 42$  мол. %  $Se$ ) образуя своеобразный купол.

Разрез  $[Ag_2Se]-GeSe_2$  — невариантный (рис. 2). Он пересекает два подчиненных треугольника:  $Ag_2Se-Ag_8GeSe_6-Se$  и  $Ag_8GeSe_6-GeSe_2-Se$  и обширную область расслаивания. Точки пересечения разрезов попадают в области расслаивания, и первичное выделение фаз  $\gamma=Ag_8GeSe_6$  происходит под расслаиванием.

Расплавление фаз в неквазибинарном разрезе  $[Ag_2Se]—GeSe_2$  начинается со стороны  $[Ag_2Se]$  ( $Ag_2Se_2$ -гипотетическая формула—двухфазный сплав) и доходит до 60 мол. %  $GeSe_2$ . Со стороны  $GeSe_2$

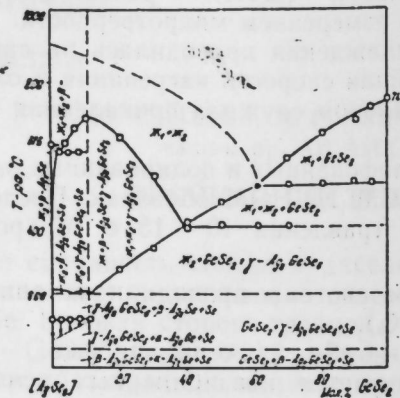


Рис. 2. Диаграмма состояния разреза  $[Ag_2Se]—GeSe_2$

наблюдается две серии изотермических эффектов, первая (при  $510^\circ C$ ) из которых связана с распадом, а вторая—со вторичным выделением  $\gamma—Ag_8GeSe_6$ . Во всех протяженностях последним затвердевает селен с малозаметным и затяжным термическим эффектом

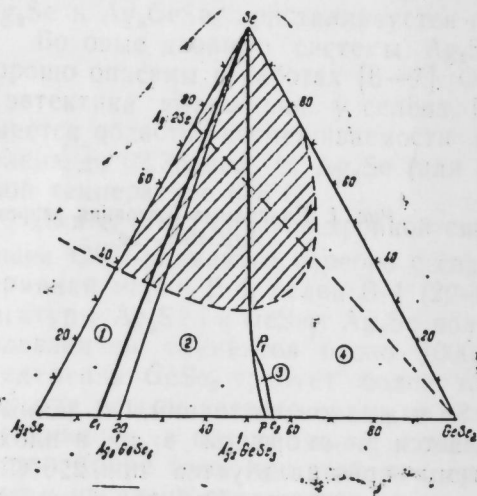


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса тройной системы  $Ag_2Se—GeSe_2—Se$ . Состав полей первичной кристаллизации: 1— $Ag_2Se$ ; 2— $Ag_8GeSe_6$ ; 3— $Ag_2GeSe_3$ ; 4.—  $GeSe_2$

определить который на фоне записи затруднительно. Поэтому изотермическая линия, которая показывает конец кристаллизации, дана на рис. 2 пунктиром. Пунктиром отмечен также модификационный переход  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  соединения  $Ag_8GeSe_6$  при  $50 \pm 3^\circ C$ .

Поверхность ликвидуса тройной системы  $Ag_2Se—GeSe_2—Se$  (рис. 3). При построении поверхности ликвидуса использованы результаты исследованных разрезов, данные по бинарным системам и некоторым тройным-пограничным сплавам. Поверхность состоит из четы-

рех полей первичной кристаллизации фаз:  $Ag_2Se$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $Ag_2GeSe_3$ ,  $GeSe_2$  и поля селена, которое вырождено у селенового угла.

Расплавление, имеющее место в бинарной системе  $Ag_2Se—Se$ , проникает в тройную и занимает большую концентрационную область, а часть первичной кристаллизации полей  $Ag_2Se$ ,  $Ag_8GeSe_6$ ,  $GeSe_2$  происходит под распадом.

Ранее нами определен incongruentный характер плавления соединения  $Ag_2GeSe_3$ ; как видно из рис. 3, поле первичной кристаллизации его ограничено моновариантными кривыми перитектики и эвтектики, идущими от системы  $Ag_2Se—GeSe_2$  составов соответственно 55 и 56 мол. %  $GeSe_2$ . Установлено, что равновесие в тройной перитектической точке  $P$  происходит при  $520^\circ C$  и составе 17 мол. %  $Se$ , 40 мол. %  $Ag_2Se$  и 43 мол. %  $GeSe_2$ .

#### Литература

1. Gorochov O., Flahaut J.—С. r. Acad. sci., 1967, v. с. 264, № 26, p. 2153
2. Gorochov O.—Bull. Soc. Chim. France, 1968., № 6, p. 2263, 3. Бергер Л. И., Прочухан Л. И.—В кн.: Тройные алмазоподобные полупроводники.—М. Металлургия, 1968, с. 87. 4. Бергер Л. И., Аннамамедов Р., Довлетов К.—Изв. АН ТССР, Сер. физ.-техн. хим. и геол. наук, 1959, № 5, с. 50. 5. Глазов В. М., Довлетов К., Атаев К. и др.—Изв. АН ТССР, сер. физ.-техн. хим. и геол. наук, 1972, № 3, с. 99.
6. Абрикосов Н. Х., Шелимов Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ .—М.: Наука, 1975, с. 195. 7. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе.—М.: Наука, 1975, с. 220.

СКТБ по комплексной переработке минерального сырья с опытным производством АН АзССР

Поступило 29. XII 1984

#### З. Я. Салаева, М. Р. Эллезов, А. А. Мовсумзаде, П. Н. Рустамов $Ag_2Se—GeSe_2—Se$ УЧЛУ СИСТЕМИ

Дифференциал-термик, рентгенфаза, микрогурлуш анализ ва микробарклини өчүлмәси методлары илә  $Ag_2Se—GeSe_2—Se$  системиндә компонентларини гаршылыгы физики-химияви тәсире өрәниллиши ва системини ликвидусунун проексиясы чәкиллишидир. Бу мәсәдлә үчбугагыи дахили кәсикләри  $Ag_2GeSe_3—Se$  ва  $[Ag_2Se]—GeSe_2$  тәдгиг едиллиши, һал диаграмлары гурулмушдур.

#### Z. Yu. Salayeva, M. R. Allasov, A. A. Movsum-zade, P. N. Rustamov $Ag_2Se—GeSe_2—Se$ TERNARY SYSTEM

The liquidus of  $Ag_2Se—GeSe_2—Se$  ternary system is constructed by the studying of  $Ag_8GeSe_6—Se$  and  $[Ag_2Se]—GeSe_2$  cuts with the help of the physicochemical analysis methods.

Т. А. МЕЛИК-АСЛАНОВА, В. Д. РУСАНОВ, А. А. ФРИДМАН,  
В. И. ШИЛЬНИКОВ, Б. В. ПОТАПКИН, В. К. ЖИВОТОВ, А. Ф. ГУЦОЛ

ДИССОЦИАЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ В СВЕРХЗВУКОВОМ ПОТОКЕ  
НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

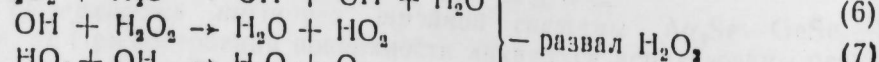
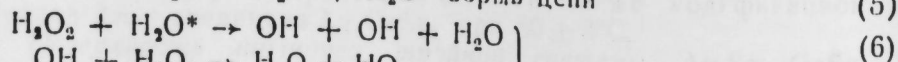
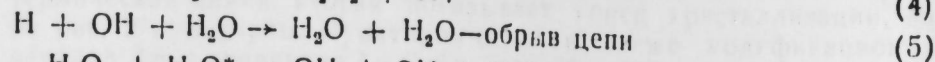
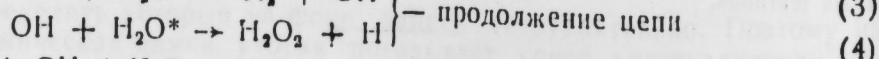
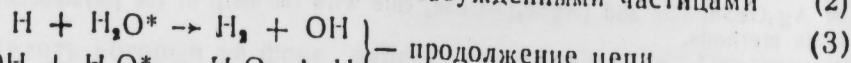
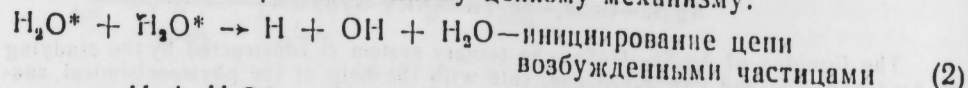
(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Т. Н. Шахтагинским)

Успешное развитие атомно-водородной энергетики требует разработки высокоэффективных и производительных методов получения водорода из воды. Одним из таких методов является плазмохимический, позволяющий получать водород с удельной производительностью до 10 м³ в час с 1 см³ активной зоны разряда (что более чем на три порядка величины превышает соответствующий показатель альтернативных методов) [1]. Первичными продуктами разложения H₂O в неравновесной плазме являются водород и перекись водорода [2—3]. Однако в рассматриваемых до настоящего времени плазмохимических системах из-за высоких температур перекись водорода разлагалась. В связи с этим представляет интерес организация процесса в сверхзвуковом



потоке неравновесной плазмы, где низкая температура газа (T₀ = 100К) позволяет стабилизировать перекись водорода и проводить разделение продуктов реакции без использования специальных сепарационных методов. Настоящая статья посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию разложения H₂O в неравновесном сверхзвуковом СВЧ-разряде умеренного давления.

Процесс диссоциации воды в неравновесной плазме может осуществляться по неразветвленному цепному механизму:



Как видно из (1)—(9), перекись водорода является промежуточным продуктом процесса, который при разогреве на выходе из реактора может разлагаться на H₂O и O₂. Фиксация перекиси водорода в процессе плазмохимического разложения H₂O требует выбора строго определенных режимов реализации рассматриваемого процесса.

Математическое моделирование разложения H₂O в сверхзвуковом потоке неравновесной плазмы сводится к решению системы уравнений газовой динамики и химической кинетики.

Для одномерного стационарного течения релаксирующего многокомпонентного газа в реакторе с медленно меняющейся площадью поперечного сечения справедливы следующие уравнения сохранения [2].

$$\rho v S = \text{const} \text{—уравнения неразрывности,} \quad (10)$$

$$\rho v \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\rho_i}{\rho} \right) = \frac{v_i}{N_A} W_i \text{—уравнение неразрывности } i\text{-го компонента,} \quad (11)$$

$$\rho v \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{\partial p}{\partial x} \text{—уравнение движения,} \quad (12)$$

$$p = \frac{\rho}{\mu} R T_0 \text{—уравнение состояния,} \quad (13)$$

$$\frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} \left[ \rho v S \left( \epsilon_{\text{пост}} + \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \right) \right] = W_{\text{вт}} + \sum_{k=1, k=2,3,4,6,3,5} w_k (E_a - \Delta H_0)_k - \sum_{l=1-5,7,8,9,6,7,8} w_l (\Delta H_0)^l \text{—уравнение поступательной энергии,} \quad (14)$$

$$\frac{1}{S} \frac{\partial}{\partial x} (\rho v S \epsilon_{\text{кол}}) = W_{\text{ев}} - W_{\text{вт}} - \sum_{k=2,3,4,6} w_k (E_a)_k \text{—уравнение колебательной энергии,} \quad (15)$$

где ρ—плотность среды, v—скорость потока, S—площадь поперечного сечения реактора,  $\frac{\rho_i}{\rho}$ —весовая концентрация i-го компонента смеси, i=1—7, соответственно семи веществам H₂O, H, OH, H₂, H₂O₂, HO₂ и O₂, которые согласно реакциям (1)—(9) могут находиться в газовой смеси, p—давление в системе, μ—молекулярный вес i-го компонента, N\_A—число Авогадро, W\_i—скорости образования i-й молекулы за счет химической реакции, R—универсальная газовая постоянная, W\_{ев} и W\_{вт}—энергия, затраченная на возбуждение газа электронным ударом и релаксацию соответственно, w\_k, w\_l—скорости химических реакций, k—реакции, в которых участвуют колебательно-возбужденные молекулы, l—реакции, в которых колебательно-возбужденные молекулы не участвуют; ΔH₀ и E\_a—тепловой эффект и энергия активации реакции соответственно; ε\_{пост} и ε\_{кол}—поступательная и колебательная энергии газа  $\epsilon_{\text{пост}} + \frac{p}{\rho}$ —удельная энтальпия газа.

При описании химических реакций (2)—(9) предположено, что константы скорости реакций (2) (3), (4) и (6) определяются колебатель-



ной температурой  $T_v$ , а реакций (5), (7) (8), (9)—поступательной температурой  $T_0$ . Заметим, что основные выводы работы справедливы не только при стимулировании реакций (2)—(9) колебательным возбуждением реагентов, но и для других механизмов плазмохимического разложения воды [1]. Профилирование активной зоны теплового кризиса течения. Система уравнений (10)—(15) при начальных условиях, характерных для сверхзвуковых плазмохимических разрядов;  $p=50$  torr,  $T_v = T_0 = 100$  K,  $v = 10^5$  см/с, есть задача Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений. Эта система дифференциальных уравнений содержит уравнения, правые части которых могут различаться по абсолютной величине на много (несколько десятков) порядков, что, естественно, ставит (при ее реализации на ЭВМ) вопрос о доверии к результатам расчета. Многие из существующих численных методов решения задачи Коши не приспособлены к подобной ситуации и вносят «свою погрешность в результат. В настоящее время разработанная теория «жестких» методов расчета [4], основанная на идее так называемого «предиктора-корректора» и впервые предложенная Гиром [5]. Этот метод и был использован нами в расчете. Основным способом контроля результатов стало сравнение расчетных величин, полученных разными методами. Такими методами явились методы Адамса шестого порядка, Рунге—Кутта четвертого порядка и модифицированный метод Рунге—Кутта—Фельберга [6]. В исследованных нами вариантах расчета качественно все они показали примерно такой же ход кинетических и термодинамических кривых, а количественно — весьма удовлетворительное совпадение.

Результаты расчета для степени ионизации  $\frac{n_e}{n_0} = 10^{-3}$ ,  $E_v = 0,43$  В и  $v = 10^5$  см/с ( $M = 3,75$ ) приведены на рис. 1. Как видно, в сверхзвуковом потоке с  $M \approx 4$  и  $T_0 = 100$  K практически весь кислород

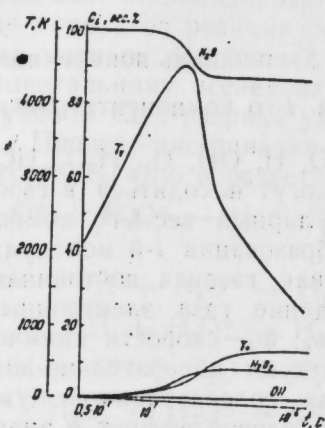


Рис. 1. Временное изменение концентраций различных продуктов разложения паров воды и основных температур системы

оказывается в продуктах перекиси. Энергетическая эффективность при этом  $\eta = 45\%$ , степень конверсии  $\alpha = 20\%$ . С целью экспериментального подтверждения эффекта стабилизации перекиси водорода в сверхзвуковом потоке была разработана и создана СВЧ-плазмохимическая установка, принципиальная схема которой приведена на рис. 2.

Источником СВЧ-энергии служит генератор с рабочей частотой

2,4 ГГц. Излучение по волноводному тракту подводится к разрядной зоне. Пар из парогенератора подается в разрядную зону через профилированное сопло. Продукты реакции охлаждаются в системе азотных ловушек. Невымораживаемые продукты ( $H_2$ ,  $O_2$ ) откачиваются форвакуумным насосом, и их проток измеряется газовым счетчиком, а состав —

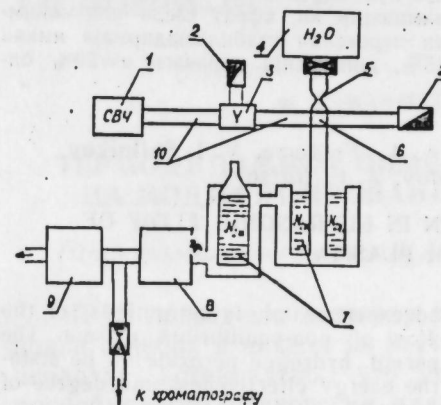


Рис. 2. Принципиальная схема установки: 1 — СВЧ-генератор; 2 — калориметрическая согласованная нагрузка; 3 — СВЧ-У-циркулятор; 4 — парогенератор; 5 — профилированное сопло; 6 — реакторная зона; 7 — система азотных ловушек; 8 — форвакуумный насос; 9 — измеритель протока газа; 10 — волновод

хроматографом. Состав выморозившихся продуктов определяется титрованием. Измерение давления в разрядной зоне показало наличие сверхзвукового потока с  $M \approx 3,5$ . В зависимости от режима разряда поглощаемая мощность (измеряемая калориметрическим методом) составляла 100 — 200 Вт.

Химический анализ продуктов показал, что существенная доля кислорода ( $\sim 70\%$ ) фиксируется в виде перекиси водорода. Величина КПД в максимуме  $\eta = 6\%$  (степень переработки  $\alpha \approx 0,3\%$ ). Заметим, что низкие по сравнению с расчетными значения  $\eta$  и  $\alpha$  обусловлены, по-видимому, сильной газодинамической и электродинамической неоднородностью разряда, а также разогревом стенок реактора.

Таким образом, показано, что организация процесса разложения паров воды в сверхзвуковом потоке неравновесной плазмы позволяет стабилизировать перекись водорода в продуктах реакции. Учитывая принципиальную возможность достижения в этих системах высокой энергетической эффективности ( $\eta = 45\%$ ) и степени конверсии ( $\alpha \approx 20\%$ ), можно сделать вывод о перспективности использования сверхзвуковых плазмохимических реакторов для получения водорода из воды в рамках атомно-водородной энергетики.

#### Литература

1. Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В. — УФН, 1981, т. 134, с. 185.
2. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В. Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1978, вып. 1.
3. Бочин В. П., Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В. Атомно-водородная энергетика и технология. — М.: Атомиздат, 1979, вып. 2.
4. Гиришфельдер Д., Кертисс Ч., Бёрд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. — М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
5. Лосев С. А. Газодинамические лазеры. — М.: Наука, 1977.
6. Форсайт Дж., Малькольм М., Фаулер К. Машинные методы математических вычислений. — М.: Мир, 1980.
7. Gear C. W. — Comp. ASME, 1971, v. 14, № 3.
8. Ракитский Ю. В., Устинов С. М., Черноруцкий И. Г. Численные методы решения жестких систем. М.: Наука, 1979.
9. Кондратьев В. Н. Константы скорости газозоных реакций. — М.: Наука, 1970.

Институт физики  
АН АзССР

Поступило 28. IX 1984

Т. Э. Мэлик-Асламова, В. Д. Русанов, А. А. Фридман, В. И. Шилников,  
Б. В. Потапкин, В. К. Животов, А. Ф. Гутсол

ТАРАЗСЫЗ ПЛАЗМАНЫН ИФРАТ СЭС СЕЛИНДЭ  
СУ БУХАРЫНЫН ДИССОЦИАЦИЯСЫ

Таразсыз плазманын ифрат сэс селиндэ  $H_2O$ -нун парчаланма процесинин нэээри  
вэ тэчрүби тэдиггаты апарылмышдыр. Көстөрүлмүшдир ки, ифрат сэсли плазмоким-  
яэви реактор реакциянын маһсулунда гидроген пероксиди стабилләшдирмэжэ имкан  
верир. Просесини енеркетик эффективлији  $\zeta=45\%$ , конверсия дэрэчэси  $\alpha=20\%$  ол-  
мушдур.

T. A. Melik-Aslanova, V. D. Rusanov, A. A. Fridman, V. I. Shilnikov,  
B. V. Potapkin, V. K. Zhivotov, A. F. Gutsol

HYDROGEN VAPOURS DISSOCIATION IN ULTRASONIC FLOW OF  
NON-EQUILIBRIUM PLASMA

The article deals with the theoretical and experimental investigations of the  
decomposition processes in  $H_2O$  in ultrasonic flow of non-equilibrium plasma. The  
ultrasonic plasmochemical reactor is shown to permit hydrogen peroxide to be stabi-  
lized in the products of reaction. In this case the energy effectiveness and degree of  
conversion amount to  $\zeta=45\%$  and  $\alpha=20\%$ , respectively.

АЗЕРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗЭЛЭРИ  
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XLI ЧИЛД

№ 5

1985

УДК 661.183.123+628.3+549.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ф. Т. МАХМУДОВ, С. М. РУСТАМОВ

ТЕРМОДИНАМИКА ОБМЕНА ИОНОВ СЕРЕБРА И НИКЕЛЯ  
НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТАХ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Г. Б. Шахтахтинским)

В [1] приведены значения ряда равновесных характеристик обмена  
ионов серебра и никеля из растворов на модифицированных природных  
цеолитах. Установлено, что значения термодинамической константы  
ионообменного равновесия для иона никеля зависят от концентрации  
раствора. В работе Толмачева и др. [2] показано, что это результат не-  
правильного способа выражения концентрации ионов в растворе и сор-  
бенте. При выражении концентрации ионов в растворе и сорбенте через  
полные молярные доли, как это делается Джейнсом и Томасом, а так-  
же Баррером [3, 4], термодинамическая константа равновесия становит-  
ся переменной величиной, зависящей от общей концентрации ионов в  
растворе и сорбенте.

Авторы [2], выразив количество ионов в растворе и сорбенте через  
молярные концентрации или через эквивалентные доли, получили ряд  
выражений для расчета значений термодинамической константы равно-  
весия и коэффициентов активностей в фазе сорбента, где отсутствует  
зависимость термодинамической константы равновесия от концентрации  
раствора для равно- и разновалентных ионов.

В данной статье приводятся исправленные значения термодинами-  
ческой константы ионообменного равновесия для процесса обмена ионов  
серебра и никеля из растворов на H- и Na-формах природных клинопти-  
лолита и морденита.

Методика приготовления указанных форм природных цеолитов и  
снятия изотерм обмена ионов  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  из растворов  
на них приведены в [1].

В табл. 1 сведены значения термодинамической константы ионо-  
обменного равновесия для исследованных систем, рассчитанные по  
формулам, приведенным в [2]. Как видно из таблицы, значения тер-  
модинамической константы равновесия для  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  - иона на H-  
клиноптилолите из растворов, эквивалентная концентрация которых  
изменялась от 0,015 до 0,3 N, т. е. почти в 20 раз, совпадают в пре-  
делах ошибки эксперимента. Это результат того, что изменение кон-  
центрации раствора не приводит к сколько-нибудь заметному измене-  
нию отношения коэффициентов активностей обмениваемых ионов, т. е.  
 $\gamma_H + \gamma_{[Ni(NH_3)_6]^{2+}} = const$ . Графики зависимости коэффициента селек-  
тивности ( $K$ ) от эквивалентной доли сорбируемых ионов в фазе сор-  
бента ( $\bar{N}$ ), т. е.  $K, \lg K = f(\bar{N})$ , приведены на рис. 1 и 2, являются

хорошим подтверждением того, что при проведении обмена из растворов с различной эквивалентной концентрацией свойства ионов в цеолите не зависят от концентрации раствора.

Данные табл. 1 показывают, что H- и Na формы клиноптилолита и морденита проявляют более повышенную избирательность из растворов

Таблица 1

Значения термодинамической константы ионообменного равновесия для ионов  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$  и  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  на H- и Na-формах клиноптилолита и морденита

Система ионного обмена	$C_1$ , г-экв/л	$\bar{K}$	$\bar{K}_{ср}$	Система ионного обмена	$C_2$ , г-экв/л	$\bar{K}$	$\bar{K}_{ср}$
П-клин. + $Ag^+$	0,100	0,403	0,403	H-морд + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,015	0,227	0,215
Na-клин. + $Ag^+$	0,010	0,860	—	То же	0,033	0,203	—
То же	0,050	0,785	0,773	Na-морд + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,015	0,179	0,182
•	0,100	0,302	—	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,033	0,186	—
•	0,010	0,632	0,302	То же	0,015	0,016	0,012
H-морд. + $Ag^+$	0,100	0,698	—	H-клин. + $Ni^{2+}$	0,025	0,012	—
Na-морд. + $Ag^+$	0,100	0,153	0,665	То же	0,100	0,009	—
То же	0,100	0,153	0,665	Na-клин. + $Ni^{2+}$	0,015	0,039	—
H-клин. + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,015	0,143	—	То же	0,025	0,026	0,028
То же	0,100	0,159	0,151	•	0,100	0,019	—
•	0,300	0,114	—	H-морд. + $Ni^{2+}$	0,015	0,042	0,037
Na-клин. + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	0,015	0,102	—	То же	0,025	0,032	—
То же	0,100	0,099	0,105	Na-морд. + $Ni^{1+}$	0,015	0,073	0,065
•	0,300	0,403	—	То же	0,025	0,058	—

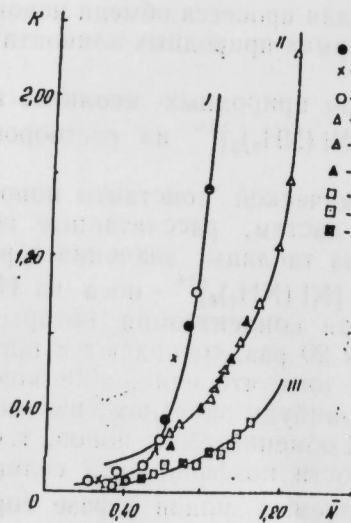


Рис. 1. Зависимость коэффициента селективности ( $K$ ) от эквивалентной доли ( $N$ ) сорбируемых ионов в фазе сорбента:  
 I —  $Ni^{2+}$ : 1 — 0,015N; 2 — 0,025N; 3 — 0,1N;  
 II —  $Ag^+$ : 4 — 0,01N; 5 — 0,05N; 6 — 0,1N;  
 III —  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ : 7 — 0,15N; 8 — 0,1N;  
 9 — 0,3N

Таблица 2

Значения ряда термодинамических параметров ( $E_a$ ,  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) для обмена ионов  $Ag^+$ ,  $Ni^{2+}$  и  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$  на H- и Na-формах клиноптилолита и морденита

Система ионного обмена	$E_a$	$\Delta G^\circ$ Дж/(г-ион)		$\Delta S^\circ$ Дж/(град-г-ион)	Система ионного обмена	$E_a$	$\Delta G^\circ$ Дж/(г-ион)		$\Delta S^\circ$ Дж/(град-г-ион)
		$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$				$\Delta G^\circ$	$\Delta H^\circ$	
H-клин. + $Ag^+$	47,870	2,299	45,368	144	H-морд. + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	21,882	1,905	19,405	59
Na-клин. + $Ag^+$	43,080	0,639	40,601	134	Na-морд. + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	17,778	2,11	15,301	44
H-морд. + $Ag^+$	62,224	1,723	59,747	195	H-клин. + $Ni^{2+}$	—	5,480	—	—
Na-морд. + $Ag^+$	52,651	1,009	50,174	165	Na-клин. + $Ni^{2+}$	—	4,430	—	—
H-клин. + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	24,614	2,342	22,137	66	H-морд. + $Ni^{2+}$	—	4,085	—	—
Na-клин. + $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	19,145	2,790	16,668	46	Na-морд. + $Ni^{2+}$	—	3,386	—	—

воров к  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ионам, нежели к  $\text{Ni}^{2+}$ -ионам, что дает возможность использовать клиноптилолит и морденит для извлечения никеля из его аммиачных растворов.

В табл. 2 даны значения ряда термодинамических параметров [энергии активации обмена ( $E_a$ ), изменения свободной энергии ( $\Delta G^\circ$ ), изменения энтальпии ( $\Delta H^\circ$ ) и энтропии ( $\Delta S^\circ$ )] для обмена выше ис-

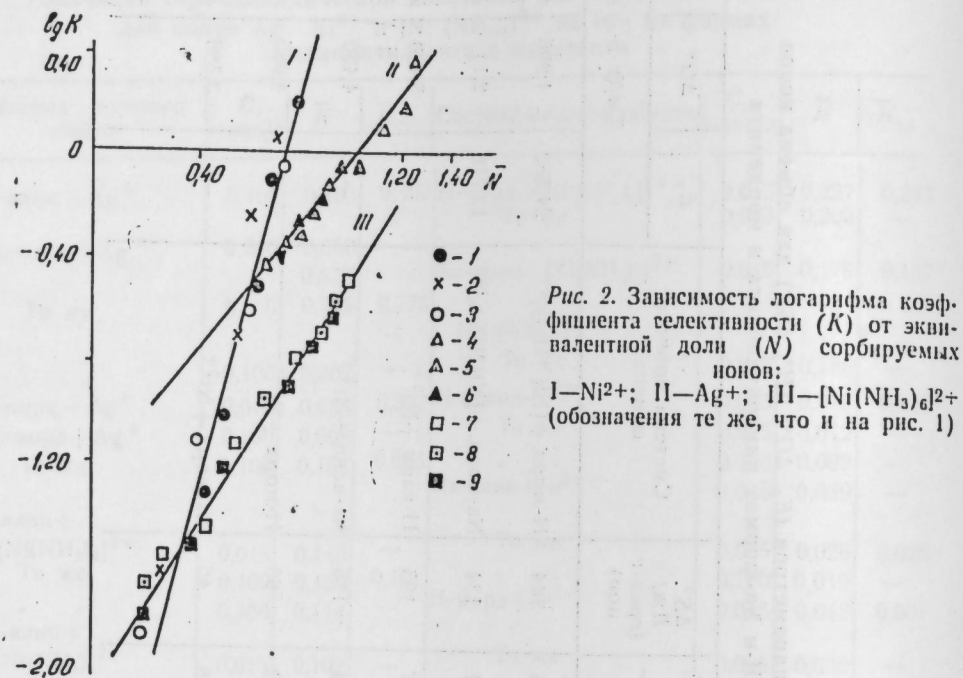


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента селективности ( $K$ ) от эквивалентной доли ( $N$ ) сорбируемых ионов:  
I— $\text{Ni}^{2+}$ ; II— $\text{Ag}^+$ ; III— $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  (обозначения те же, что и на рис. 1)

следованных ионов на H- и Na-формах клиноптилолита и морденита. Литературные данные свидетельствуют, что для ионообменных процессов, идущих с высокой скоростью, значения энергии активации и свободной энергии должны быть минимальными [5]. Это хорошо подтверждается на примере обмена натрия на серебро, идущего с высокой скоростью (см. табл. 2) в водных растворах. В случае обмена водорода на  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ -ионы на процессы обмена, по-видимому, влияет образование водородной связи, которая снижает значения свободной энергии.

### Выводы

1. Уточнены значения термодинамической константы ионообменного равновесия для ионов  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  на H- и Na-формах клиноптилолита и морденита. Установлено, что эти значения для 1,1—1,2-валентного обмена не зависят от концентрации раствора при изменении последнего в широком интервале (0,01—0,3 M).
2. Рассчитаны значения ряда термодинамических характеристик; энергии активации обмена— $E_a$ , изменения свободной энергии ( $\Delta G^\circ$ ), энтальпии ( $\Delta H^\circ$ ), энтропии ( $\Delta S^\circ$ ) для  $\text{Ag}^+$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ -ионов на исследованных цеолитах.

### Литература

1. Махмудов Ф. Т., Рустамов С. М.—Азерб. хим. журн., 1982, № 2.
2. Толмачев А. М., Горшков В. И.—ЖФХ, 1966, т. 40, № 8, с. 1924.
3. Gaines G. L., Thomas H. C.—J. Chem. Phys., 1953, v. 21, p. 714.
4. Barrer R. M., Falkoner J. D.—Proc. Roy. Soc., 1956, A 236, p. 227.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.—М. Мир, 1976, с. 591.

Поступило 10. II 1982

Ф. Т. Махмудов, С. М. Рустамов

### МОДИФИКАЦИЯ ОЛУНМУШ ТЭБИИ СЕОЛИТЛЭРДЭ КҮМҮШ ВЭ НИКЕЛ ИОНЛАРЫНЫН МҮБАДИЛЭ ТЕРМОДИНАМИКАСЫ

Магаләдә модификация олуңмуш тэбии сеолитләрдә күмүш вә никел ионларынын ион-мүбадилә таразлыгынын термодинамик сабитинини Г. М. Панченков вә әмәкдашларынын тәклиф етдикләри үсулла һесаблаңмасындан бәһе едилмишдир. Бурада һәмчинини башга термодинамик параметрләрини (мүбадиләнин активләшмә енержиси, сәрбәст енержинини, мүбадилә истилијинини вә энтропијанын дәјүшмәси) гүјмәтләри верилмишдир.

F. T. Mahmudov, S. M. Rustamov

### THE EXCHANGE THERMODYNAMICS OF ARGENTUM AND NICKEL IONS ON THE MODIFIED NATURAL ZEOLITES

The values of thermodynamic constants of ion-exchange equilibrium of argentum and nickel ions on the modified natural zeolites calculated according to the method of G. M. Panchenkov and his collaborators are presented in the article.

The data of thermodynamic parameters are also given (an activation energy of exchange, free energy, heat exchange and entropy).

И. А. МАМЕДОВ, Т. А. САЛИМОВА, М. Х. АННАГИЕВ

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДНОГО МОРДЕНИТА И АДСОРБИРОВАННЫХ ИМ НЕКОТОРЫХ КАТИОННЫХ ПАВ**

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Г. Б. Шахтагинским)

Исследование ИК-спектров природных цеолитов и адсорбированных ими поверхностно-активных веществ представляет определенный интерес для выяснения механизма процессов, связанных с получением модифицированных минеральных сорбентов, применяемых в различных отраслях промышленности [1].

В данной статье методом инфракрасной спектроскопии исследована природа поверхностных соединений природного морденита Чаннабского месторождения Ордубадского района Нах. АССР и адсорбированных им катионных ПАВ-солей аминов различной длины углеводородной цепи и молекулярного веса ( $C_2H_5NH_3Cl$ ,  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ ,  $C_{18}H_{37}NH_2 \times CH_3COOH$ ).

Методика получения модифицированного морденита заключалась в следующем: образцы измельченного морденита (фр. < 0,16 мм) интенсивно перемешивали с солями аминов из расчета 100 мг-экв/100 г цеолита в течение 10 ч при 100 °С, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на анион, высушивали при 150 °С. Использовали трехкратную обработку солями аминов.

Содержание остаточного  $Na_2O$  в декатионированных образцах морденита определяли пламенно-фотометрическим методом анализа. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Определение содержания остаточного  $Na_2O$  в образцах природного морденита и его модификациях, %

Образцы	Остаточный $Na_2O$
Исходный морденит	2,76
$C_2H_5NH_3$ -морденит	0,41
$C_{12}H_{25}NH_3$ -морденит	0,75
$C_{18}H_{37}NH_2$ -морденит в воде	1,00
$C_{18}H_{37}NH_2$ -морденит в гексане	1,00

ИК-спектроскопический анализ проводили на спектрометре ИР-20 в области 400 — 4000  $cm^{-1}$ . При этом пользовались следующей методикой: образцы исходного и обработанного морденита спрессовывались с

KBr в прозрачные пластинки толщиной 0,05 — 0,1 мм, весом ~ 20 мг под давлением  $20 \cdot 10^3$   $kg/cm^2$ . Содержание морденита в исследованных образцах составляет 70 — 76 вес. %.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения исходного и модифицированных форм морденита в области валентных и каркасных

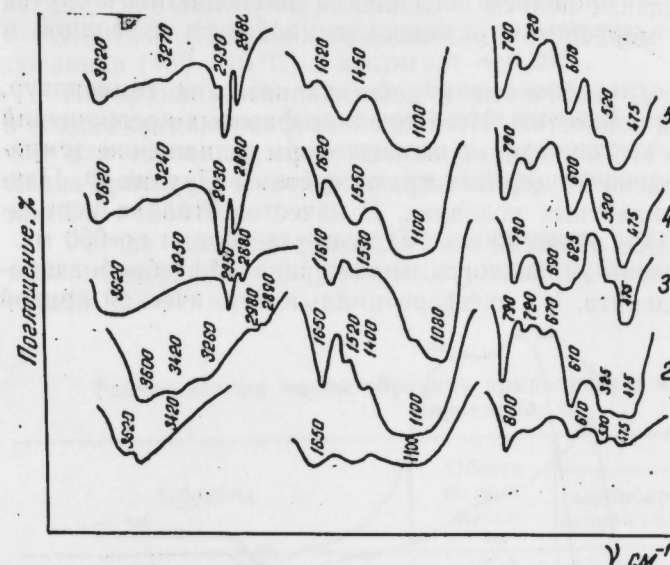


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходного (1) и модифицированных  $C_2H_5NH_3Cl$  (2);  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$  (3);  $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$  в воде (4);  $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$  в гексане (5) образцов морденита

колебаний. ИК-спектр исходного морденита характеризуется сильными полосами поглощения, обусловленными колебаниями кристаллического каркаса: 1000—1220, 475—790  $cm^{-1}$ . Сильные полосы поглощения при 1080—1220  $cm^{-1}$  отнесены к валентным колебаниям связи Si, Al—O, интенсивные полосы поглощения 475, 520, 600, 790  $cm^{-1}$  приписаны деформационным колебаниям внутри тетраэдров (T—O<sub>4</sub>) [2].

В ИК-спектре природного морденита наблюдается полоса поглощения при 3620  $cm^{-1}$ , характерная для гидроксильных групп на поверхности образцов, и широкая полоса с максимумом при 3420 — 3440  $cm^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями адсорбированных молекул воды. Кроме того, имеется полоса поглощения при 1630 — 1650  $cm^{-1}$ , отнесенная к деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды на поверхности морденита. При модифицировании морденита высокомолекулярными солями аминов эта полоса почти исчезает.

В отличие от природного морденита, на ИК-спектрах обработанных солями аминов различной углеводородной цепи и молекулярного веса образцов цеолита появляются характерные для адсорбционных солей аминов полосы поглощения в областях 3240 — 3270, 2880 — 2950, 1400 — 1530  $cm^{-1}$ . Полосы поглощения 3240 — 3270, и 1530  $cm^{-1}$  связаны соответственно с антисимметричными валентными и деформационными колебаниями  $NH_4^+$ -иона ПАВ, образующего координационную связь с апотонными центрами поверхности адсорбента [3].

Полосы поглощения 2880 — 2950  $cm^{-1}$  принадлежат антисимметричным и симметричным валентным колебаниям  $CH_2$ -групп, адсорбируемых ПАВ.

В ик-спектрах модифицированного солями аминов природного морденита наблюдается закономерность изменения положения и интенсивно-

сти полос поглощения в зависимости от длины углеводородной цепи и молекулярного веса исследуемых ПАВ. Низкомолекулярные соли аминов мало изменяют положение полос поглощения в спектре морденита. Интенсивность полос поглощения, характерных для адсорбируемых ПАВ, с ростом длины углеводородной цепи увеличивается. Как видно из рисунка, наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются в случае адсорбции природным морденитом октадециламинацетата из водной и углеводородной сред.

Природные цеолиты, устойчивые к действию высоких температур, обладают практической ценностью. Исследование фазовых превращений исходного морденита и его модифицированных форм в диапазоне температур до 1000 °C проведено на дериватографе системы Паулик Ф, Паулик И, Эрден Л в стандартных условиях. В качестве эталона использовали прокаленный  $Al_2O_3$ . Навески в каждом случае брали по 650 мг.

На рис. 2 представлены дериватограммы природного и обработанного солями аминов морденита. На дифференциально-термической кривой

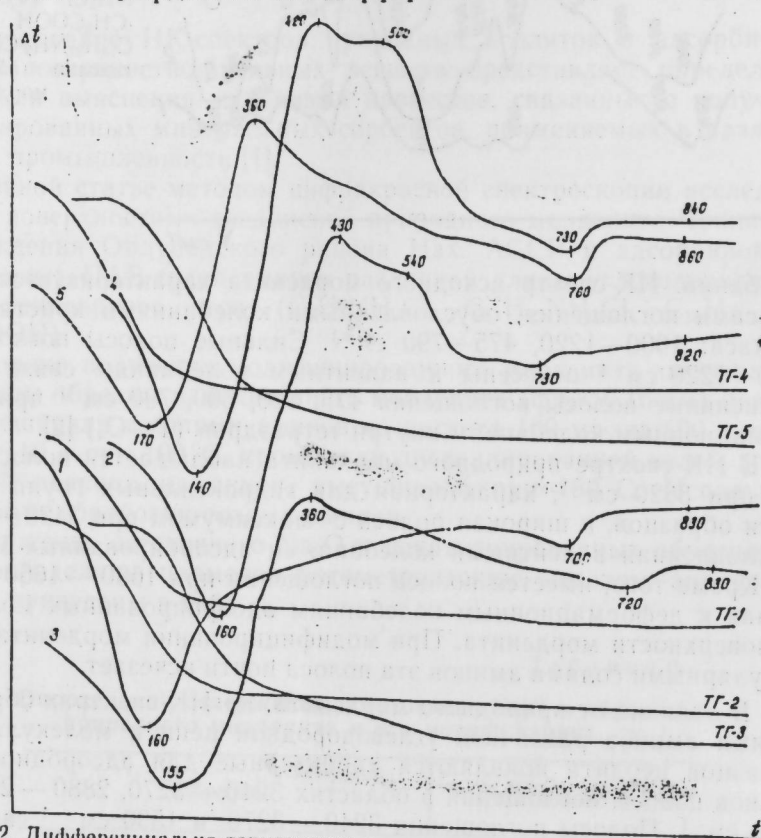


Рис. 2. Дифференциально-термические кривые и кривые потери веса природного (1) и обработанного солями аминов  $C_2H_5NH_3Cl$  (2);  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$  (3);  $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$  в воде (4);  $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot CH_3COOH$  в гексане (5) образцов морденита

природного морденита наблюдаются эндотермические эффекты при 160 и 700 °C. Низкотемпературный эффект обусловлен выделением адсорбированных молекул воды из цеолита. Эндотермический эффект при 700 °C характеризует уход ОН-группы с поверхности цеолита и составляет 2,65% [4].

Общая потеря массы образца при нагревании до 830 °C равна 14,06%. На дифференциально-термических кривых (ДТА) модифицированного солями аминов морденита появляются экзотермические эффекты, связанные с выгоранием органики. Выгорание органики для образца морденита, обработанного низкомолекулярными аминами, происходит при температуре 360 °C и составляет ~5%. Модифицирование морденита  $C_{12}H_{25}NH_3Cl$  приводит к повышению температуры выгорания органики (430, 540 °C) и достигает ~6,26%.

Выгорание органики для образца морденита, обработанного ОДАА в водной среде, происходит при более высокой температуре (420, 500 °C), чем для такого же, полученного в органической среде (360 °C), разрушение кристаллической решетки модифицированного ОДАА морденита — при 840 — 860 °C.

Расчет потери массы (ТГ) в образцах природного и модифицированного морденита по данным дериватографического анализа приведен в табл. 2.

Таблица 2

Расчет потери массы образцов природного и модифицированного морденита, %

Образцы	Общая потеря массы	Количество		
		адсорбированной воды	связанных ОН-груп	выгоревшей органики
Природный морденит	14,06	11,25	2,65	—
$C_2H_5NH_3$ -морденит	12,20	5,88	1,47	5,15
$C_{12}H_{25}NH_3$ -морденит	14,50	7,50	0,75	6,25
$C_{18}H_{37}NH_3$ -морденит (в воде)	16,80	7,56	1,50	7,80
$C_{18}H_{37}NH_3$ -морденит (в гексане)	14,20	6,10	2,30	5,60

Как видно из таблицы, при модифицировании морденита солями аминов различной длины углеводородной цепи необратимо адсорбируется ~5 — 8% органики, при этом количество связанных ОН-групп уменьшается от 2,65 до 0,75%.

### Выводы

1. ИК-спектроскопическим, термографическим методами исследования адсорбция катионоактивных ПАВ — солей аминов на природном мордените Чаннабского месторождения Ордубадского района НахАССР и установлена некоторая закономерность изменения положения и интенсивности полос поглощения в его спектре в зависимости от длины углеводородной цепи и молекулярного веса исследуемых ПАВ.

2. Дериватографическим методом найдено, что при модифицировании природного морденита солями аминов необратимо адсорбируется ~5 — 8% органики.

### Литература

1. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972.
2. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Киселев С. А. — Коллоид. журн., 1979, т. XI, вып. 2.
3. Аннагисев М. Х. — Азерб. хим. журн., 1980, № 1.
4. Лимова Т. В., Неймарк И. Е. — Коллоид. журн., 1979, № 2.

ИНФХ АН АзССР

Поступило 19. I 1982

И. А. Маммадов, Т. А. Салимова, М. Х. Эннагыев

**ТЭБИИ МОРДЕНИТИН ВЭ ОНДА АДСОРБСИЈА ОЛУНМУШ КАТНОН  
СЭТНИ-АКТИВ МАДДЭЛЭРИН ИГ-СПЕКТРОСКОПИК ВЭ ТЕРМОГРАФИК  
ТЭДГИГИ**

Мәгаләдә Нахчыван МССР Ордурад районунун Чаннаб јатагларындан көтүрүл-  
мүш морденитин вэ онун катнон сәтһи-фәал амин дуэлары илә адсорбсија олунмуш  
формаларынын ИГ-спектроскопик, термографик үсулларла тәдгиги верилмишдир. Мү-  
әјјәнләшдирилмишдир ки, спектрдә удулма хәтләринин интенсивлигинин вэ вәзијјәти-  
нин дәјишмәси тәдгиг олунмуш сәтһи-фәал маддәләрнин молекул чәкисиндән вэ карбо-  
һидрокен энциринини узунлуғундан асылыдыр.

I. A. Mamedov, T. A. Salimova, M. H. Annagiev

**IR-SPECTROSCOPIC AND THERMOGRAPHIC STUDIES OF THE NATURAL  
MORDENITE AND OF SOME CATIONIC SURFACE-ACTIVE AGENTS  
ADSORBED BY IT**

The adsorption of cationic surface-active agents—aminosalts is studied on the  
natural mordenite by IR-spectroscopic and thermographic methods. The authors estab-  
lish some regularity of state and intensity change of absorption bands in mordenite  
spectrum depending on hydrocarbon chain length and the molecular weight of the  
surface-active agents under study.

On modification of natural mordenite by aminosalts about 5—8% of organic  
compounds are estimated by the thermographic method to be irreversibly adsorbed.

АЗЭРБАЈЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МЭ'РУЗЭЛЭРИ

ДОҚЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОИ ССР

ТОМ ХЛІ ЧИЛД

№ 5

1985

УДК 631.41:631.811+631.452

АГРОХИМИЈА

Член-корр. АН АзССР А. Н. ГЮЛЬАХМЕДОВ, Н. А. АГАЕВ, А. М. АЗИМОВ

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ МАРГАНЦА, ЦИНКА И МОЛИБДЕНА  
В ПОЧВАХ ПОДГОРНОЙ РАВНИНЫ КАРАБАХСКОЙ СТЕПИ  
АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР**

Содержание доступных растениям форм микроэлементов в почвах  
подгорной равнины Карабахской степи изучено недостаточно. Нами с  
целью восполнить этот пробел исследованы образцы основных типов  
почв Агдамского района АзССР (входящего в этот район), взятые вес-  
ной и летом 1980, 1981 и 1982 гг. При группировке почв по содержанию  
марганца, цинка и молибдена мы пользовались почвенной картой, со-  
ставленной М. П. Бабаевым (1966), и картой природных районов рес-  
публики. Для рациональной организации процесса полевого исследова-  
ния на доминирующих по площади типах почв было заложено несколь-  
ко разрезов. В основном же брались смешанные образцы из пахотного  
горизонта. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Как видно из таблицы, в исследуемом районе содержание подвиж-  
ного марганца, цинка и молибдена изменяется в зависимости от типа  
почв, а также от их географического положения.

Слабо обеспечены подвижным марганцем, цинком и молибденом  
горно-коричневые послелесные маломощные (5), горные серо-коричне-  
вые маломощные и неполноразвитые (9) и (12), горно-каштановые ма-  
ломощные и неполноразвитые (15) и (23), каштановые неполноразви-  
тые (36), горно-каштановые окультуренные маломощные (21) и другие  
почвы. Содержание перечисленных элементов колеблется в них в сле-  
дующих пределах: Mn — 0,1—10,0; Zn — 0,01—1,3 и Mo — 0,01—0,55  
мг/кг почвы.

По совместному содержанию подвижных форм марганца, цинка и  
молибдена все почвы подгорной равнины Карабахской степи разделены  
нами на 10 групп.

I группу составляют почвы с очень низкой обеспеченностью подвиж-  
ными формами микроэлементов: горно-коричневые послелесные мало-  
мощные, горно-серо-коричневые послелесные маломощные и неполнораз-  
витые, горно-каштановые маломощные и неполноразвитые, горно-каш-  
тановые окультуренные маломощные и каштановые неполноразвитые,  
II — с очень низкой обеспеченностью марганцем и молибденом и низ-  
ко — цинком: горно-лесные коричневые карбонатные. III группа —  
это почвы, низко обеспеченные подвижными формами марганца, цинка  
и молибдена: каштановые мощные и гипсоносные, каштановые давно-  
орошаемые солонцеватые и слитые и лугово-каштановые давноорошае-

Содержание подвижных форм марганца, цинка и молибдена в основных типах почв подгорной равнины Карабахской степи (в пределах Агдамского района Азербайджанской ССР, мг/кг воздушно-сухой почвы)

Почва	Номер почвенной разности	Марганец		Цинк		Молибден		Число точек	
		пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Горно-лесные коричневые типичные Горно-лесные коричневые карбонатные Горно-коричневые послелесные мощные Горно-коричневые послелесные среднемошные Горно-коричневые послелесные маломощные Горно-коричневые послелесные окультуренные	1	27,8—41,6	34,9	3,5—4,9	4,22	0,64—1,60	1,28	56	
	2	0,8—7,4	6,1	1,3—3,1	2,63	0,07—0,49	0,28	60	
	3	48,8—59,4	53,3	4,1—5,5	5,12	1,96—3,40	2,92	68	
	4	11,6—21,6	18,4	1,7—3,1	2,61	0,05—0,43	0,24	44	
	5	1,4—8,9	6,9	0,01—0,8	0,54	0,02—0,36	0,19	40	
	6	45,2—58,0	52,6	4,3—5,2	4,82	1,84—3,18	2,52	42	
	Горные серо-коричневые (коричневые карбонатные) мощные Горные серо-коричневые среднемошные	7	26,6—40,4	34,9	3,6—4,9	4,37	1,86—3,00	2,37	45
		8	12,1—23,0	18,9	0,1—0,8	0,56	0,14—0,55	0,50	31
		9	1,8—9,0	6,7	0,01—0,7	0,48	0,10—0,50	0,42	38
		10	25,8—38,1	32,6	1,3—2,9	2,42	0,06—0,41	0,30	42
	Горные серо-коричневые маломощные Горные серо-коричневые слитые Горные серо-коричневые окультуренные Горные серо-коричневые неполноразвитые Горно-каштановые мощные Горно-каштановые среднемошные Горно-каштановые маломощные Горно-каштановые солонцеватые Горно-каштановые гипсоносные Горно-каштановые, перегнойно-сульфатные (газовые)	11	46,3—55,7	51,5	3,5—4,9	4,53	1,30—2,76	2,31	34
12		0,4—8,8	5,2	0,01—0,6	0,41	0,01—0,34	0,19	38	
13		28,0—43,3	39,6	3,5—4,8	4,29	0,76—1,80	1,43	42	
14		12,2—20,1	16,8	0,7—1,3	1,07	0,14—0,55	0,43	30	
15		0,1—8,8	5,7	0,2—1,0	0,72	0,09—0,48	0,38	54	
16		10,0—18,4	14,7	0,5—1,1	0,83	0,55—1,30	1,14	50	
17		25,4—38,8	32,4	1,3—2,6	2,19	0,60—1,34	1,18	39	
18		10,4—20,5	17,2	0,05—1,1	0,084	0,01—0,41	0,20	46	

Продолжение табл. 1

Почва	Номер почвенной разности	Марганец		Цинк		Молибден		Число точек
		пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее	пределы колебания	среднее	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Горно-каштановые окультуренные мощные Горно-каштановые окультуренные среднемошные Горно-каштановые окультуренные маломощные Горно-каштановые окультуренные слитые Горно-каштановые неполноразвитые Коричневые светлые	19	31,4—44,2	38,8	4,0—5,8	5,16	1,85—3,11	2,48	48
	20	28,4—41,1	37,5	2,0—3,5	3,08	0,80—1,80	1,53	42
	21	2,9—10,0	8,6	0,6—1,3	0,98	0,12—0,55	0,40	35
	22	14,3—24,5	20,3	1,7—3,0	2,50	0,55—1,61	1,27	34
	23	0,7—8,8	6,9	0,2—0,9	0,65	0,06—0,46	0,29	30
	24	25,1—38,4	34,3	1,3—2,6	2,24	0,16—0,55	0,50	46
	25	46,4—56,6	52,8	3,5—4,9	4,46	2,30—3,50	3,18	44
	26	29,4—44,1	40,5	4,1—5,5	4,98	1,04—1,80	1,55	32
	27	25,1—41,6	38,1	2,1—3,5	3,07	0,86—1,75	1,40	26
	28	13,3—24,5	0,3	0,2—1,0	0,78	0,12—0,56	0,49	27
	29	25,0—40,6	36,3	3,5—4,7	4,24	0,36—1,50	1,24	30
Каштановые орошаемые мощные Каштановые орошаемые среднемошные Каштановые орошаемые маломощные Каштановые орошаемые слитые Каштановые орошаемые солончаковые Каштановые орошаемые маломощные Каштановые орошаемые слитые Каштановые орошаемые солончаковые Каштановые орошаемые слитые Каштановые неполноразвитые	30	48,5—58,1	55,1	4,1—5,6	5,12	2,20—3,50	3,16	35
	31	29,4—45,0	39,9	2,2—3,5	3,16	0,92—1,80	1,50	32
	32	15,2—22,0	17,0	0,5—1,3	0,96	0,12—0,55	0,51	82
	33	45,4—54,1	51,2	3,5—5,1	4,58	1,80—3,00	2,68	45
	34	25,0—37,6	33,9	3,7—5,0	4,46	0,73—1,80	1,49	37
	35	28,1—41,4	37,1	3,6—4,8	4,41	0,68—1,65	1,37	30
	36	0,5—8,6	5,7	0,08—1,1	0,72	0,01—0,34	0,19	34
	37	14,4—25,0	21,6	0,08—1,3	1,06	0,12—0,45	0,28	37
	38	10,3—21,8	17,0	0,5—1,2	0,94	0,10—0,50	0,33	43
	39	46,7—60,0	55,1	4,5—5,8	5,33	1,80—3,10	2,72	32
	Обыкновенные серо-коричневые давноорошаемые Светлокаштановые давноорошаемые солонцеватые Лугово-каштановые давноорошаемые Лугово-каштановые давноорошаемые среднемошные Лугово-каштановые давноорошаемые слитые	40	27,1—43,5	36,7	3,5—5,2	4,64	0,76—1,80	1,37
41		25,4—42,0	37,3	2,2—3,5	3,12	0,55—1,64	1,28	40



Таблица 2

Группировка почв подгорной равнины Карабахской степи АзССР по содержанию подвижных форм марганца, цинка и молибдена

Степень обеспеченности	Почвы	Рекомендуемая доза микроудобрений, кг/га д.в.
Mn } Zn } Mo } очень низкая	Горно-коричневые послелесные маломощные, горные серо-коричневые маломощные, горные серо-коричневые неполноразвитые, горно-каштановые маломощные, горно-каштановые неполноразвитые, каштановые неполноразвитые, горно-каштановые окультуренные маломощные	Mn—5 Zn—4 Mo—3
Mn } Mo } Zn } очень низкая	Горно-лесные коричневые карбонатные	Mn—5 Zn—3 Mo—3
Mn } Zn } Mo } низкая	Каштановые мощные, каштановые гипсоносные, каштановые давноорошаемые солонцеватые, каштановые давноорошаемые слитые, лугово-каштановые давноорошаемые среднемощные	Mn—4 Zn—3 Mo—2
Mn } Zn } Mo } низкая	Горно-коричневые послелесные среднемощные, горно-каштановые окультуренные слитые	Mn—4 Zn—3 Mo—3
Mn } Zn } Mo } низкая	Горные серо-коричневые среднемощные, горно-каштановые среднемощные, горно-каштановые перегнойно-сульфатные (гажевые), каштановые маломощные, каштановые орошаемые мало мощные, светло-каштановые давноорошаемые солонцеватые	Mn—4 Zn—4 Mo—3
Zn } Mn } Mo } средняя	Горные серо-коричневые слитые, коричневые светлые	Mn—3 Zn—3 Mo—3
Mn } Mo } Zn } низкая	Горно-каштановые солонцеватые	Mn—4 Zn—4 Mo—2
Mn } Zn } Mo } средняя	Горно-каштановые гипсоносные, горно-каштановые окультуренные среднемощные, каштановые орошаемые среднемощные, светло-каштановые давноорошаемые, лугово-каштановые давноорошаемые слитые, каштановые среднемощные	Mn—3 Zn—3 Mo—2
Zn } Mo } Mn } средняя	Горно-каштановые окультуренные мощные, каштановые давноорошаемые, горно-лесные коричневые типичные, горные серо-коричневые мощные, горно-каштановые мощные	Mn—3 Zn—2 Mo—1
Mn } Zn } Mo } высокая	Горно-коричневые послелесные окультуренные, горные серо-коричневые окультуренные, лугово-коричневые, каштановые орошаемые мощные, горно-коричневые послелесные мощные, лугово-каштановые давноорошаемые	Mn—1 Zn—2 Mo—1

мые среднемощные. В IV группу входят горно-коричневые послелесные среднемощные и горно-каштановые окультуренные слитые почвы, низко обеспеченные марганцем и цинком и очень низко — молибденом, в V — горные серо-коричневые среднемощные, горно-каштановые перегнойно-сульфатные (гажевые), каштановые маломощные, каштановые орошаемые маломощные и светло-каштановые давноорошаемые солонцеватые,

степень обеспеченности которых марганцем — низкая, а цинком и молибденом — очень низкая. VI группа включает в себя две почвенные разновидности — горные серо-коричневые слитые и коричневые светлые почвы. Обеспеченность этих почв подвижными формами микроэлементов следующая: марганцем — средняя, цинком — низкая и молибденом — очень низкая. Горно-каштановые солонцеватые почвы составляют VII группу, где обеспеченность цинком очень низкая, марганцем и молибденом — низкая. В VIII группе объединяется сразу несколько разновидностей почв исследуемого региона. Это горно-каштановые гипсоносные, горно-каштановые окультуренные среднемощные, каштановые орошаемые среднемощные, светло-каштановые давноорошаемые, лугово-каштановые давноорошаемые слитые и каштановые среднемощные почвы. Обеспеченность их подвижным марганцем средняя, цинком и молибденом — низкая. В IX группу входят горно-каштановые окультуренные мощные, каштановые давноорошаемые и другие почвы. Обеспеченность их марганцем, цинком и молибденом средняя. И, наконец, X группа составлена множеством почвенных разновидностей с высокой обеспеченностью подвижным марганцем и средней — цинком и молибденом. Сюда относятся горно-коричневые послелесные мощные и окультуренные, горные серо-коричневые окультуренные, лугово-коричневые каштановые орошаемые мощные и лугово-каштановые давноорошаемые почвы.

Итак, исходя из содержания подвижных форм марганца, цинка и молибдена в основных типах почв подгорной равнины Карабахской степи можно сделать следующие выводы.

1. В профиле основных типов подгорной равнины Карабахской степи распределение марганца, цинка и молибдена зависит от наличия гумуса, карбонатности, pH, географического положения и других условий. Так, аккумуляция микроэлементов резко выражена в гумусовом горизонте и уменьшается с глубиной.

2. Содержание микроэлементов хорошо коррелирует с присутствием в почве гумуса, что свидетельствует об их участии в биологическом круговороте веществ.

3. Как правило, подвижного марганца, цинка и молибдена во всех изученных нами почвах больше в пахотном слое почв.

4. Разный уровень концентрации марганца, цинка и молибдена в почвах и сельскохозяйственных растениях позволяет применять эти удобрения с целью создания благоприятных условий питания растений строго дифференцированно, исходя из научно обоснованных и экономически оправданных исследований.

5. Содержание отдельных микроэлементов в основных типах почв подгорной равнины Карабахской степи меняется в следующем нисходящем порядке: марганец > цинк > молибден.

Институт почвоведения и агрохимии  
АН АзССР

Поступило 15. III 1983

Ә. Н. Күләһмәдов, Н. А. Агајев, А. М. Әзимов

АЗӘРБАЈЧАН ССР ГАРАБАГ ДУЗУ ДАГӘТӘЈИ ЫССӘСННИИ  
ТОРПАГЛАРЫНДА МАНГАНЫИ, МИСИИ ВӘ МОЛИБДЕНИИ ЈАЈЫЛМАСЫ

Анализ үчүн 1980—1982-чи илләрин јаз вә јайында Гарабаг дүзү дагәтәји һиссәснни (Агдам рајону эразиснидә) торпагларындан нүмунәләр кәтүрүлмүшдү.

Анализлэрин вердији нэтичэлэр өјрэнилэн торпаглары тэркиблэриндэки манган, синк вэ молибденни мигдарына көрө 11 група бөлмэјэ имкан вермишди.  
Торпаг типлэринин эксэријјэтинин манган, синк вэ молибденлэ чох зэнф тэ'мин олундуғу гејд едилмишдир. Белэ торпагларын һэр бир кг-нын тэркибиндэ 0,1—10,0 мг манган, 0,01—1,3 мг синк вэ 0,01—0,55 мг молибден олдуғу мүэјјан едилмишдир.

A. N. Gulakhmedov, N. A. Agaev, A. M. Azimov

SPREAD OUT OF MANGANESE, ZINC AND MOLYBDENUM IN SOILS UNDER  
THE MOUNTAIN PLAIN OF THE KARABAKH STEPPE OF THE  
AZERBAIJAN SSR

The soil samples were picked up for analytical investigation from Karabakh steppe of Agdam region of Azerbaijan SSR in spring and autumn of 1980, 1981 and 1982.

The content of manganese, zinc and molybdenum was studied in this soil samples. The soils of this zone were grouped in eleven groups. The obtained data show that the soils of this zone are low-provided with available forms of manganese, zinc and molybdenum. These soils are mountain-brown after-forest poor-powerful, mountainous grey-brown poor-powerful and not completely developed, mountain-chestnut poor-powerful and not completely developed, chestnut not completely developed, mountain-chestnut ameliorated poor-powerful and others.

The mean value of available manganese, zinc and molybdenum of these soils varies respectively from 0.1 to 10.0, from 0.01 to 1.3, from 0.01 to 0.55 mg per 1 kg of soil.

Акад. АН АзССР М. Т. АБАСОВ, Д. Ш. ВЕЗИРОВ, Ф. Г. ОРУДЖАЛНОВ,  
М. А. ОПРИЦ, Т. В. ХИСМЕТОВ

ОБ ОДНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ  
РАЗРАБОТКИ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Отличительной особенностью газоконденсатных месторождений является наличие в пластовом газе высококипящих углеводородов, которые со снижением пластового давления в соответствии с законами ретроградной конденсации выпадают в пласте в виде углеводородной жидкости — конденсата. Опыт разработки газоконденсатных месторождений и термодинамических исследований газоконденсатных систем показывает, что в зависимости от ряда определяющих факторов доля первоначальных запасов конденсата, выпадающих в пласте в процессе истощения газоконденсатных залежей, достигает 50—65%. Большая часть выпадающего в пористой среде конденсата не может быть извлечена без каких-либо специальных методов воздействия на залежь. Вместе с тем газовый конденсат является ценнейшим сырьем для химической промышленности. Главным направлением повышения эффективности разработки газоконденсатных месторождений при прочих равных условиях является поиск путей повышения степени извлечения газового конденсата.

Известны различные методы воздействия на газоконденсатные залежи с целью повышения их конденсатоотдачи. Однако по различным причинам их сколько-нибудь широкая реализация в промышленности не находит места.

Ниже приводится описание некоторых исследований, подтверждающих возможность осуществления предлагаемого авторами нового метода воздействия на газоконденсатную залежь. Речь идет о принципиальной возможности возбуждения в газоконденсатном пласте термоокислительных реакций.

Всякая истощенная газоконденсатная залежь представляет собой двухфазную углеводородную систему, соотношение фаз которой определяется пластовой температурой и имеющими место в данный момент пластовым давлением и составом углеводородов. Изменяя направленно любой из определяющих факторов, можно, вообще говоря, менять соотношение фаз. В частности, поднимая температуру и давление в пласте, можно перевести жидкий конденсат в парообразное состояние. Переведенный в парообразное состояние конденсат легко может быть извлечен из пласта. На это и направлен предлагаемый метод воздействия на газоконденсатные залежи. Термоокислительные реакции сопровождаются выделением тепла. Но большая часть пластового объема даже истощенной газоконденсатной залежи занята газом. Нагрев газа

В замкнутом пространстве приводит к повышению давления. Таким образом, возбуждение в газоконденсатном пласте термоокислительной реакции должно привести к повышению давления и температуры и тем самым обеспечить большее конденсатозвлечение. Важной практической стороной предлагаемого метода воздействия является его техническая обеспеченность. Дело в том, что различные модификации этого метода освоены на ряде нефтяных месторождений страны. Однако он был в свое время предложен и теоретически обоснован именно для нефтяных месторождений.

Так как в газоконденсатных залежах в общем случае жидких углеводородов значительно меньше, чем в нефтяных, оговорим возможные условия применимости в них предлагаемого метода воздействия. Первым и наиболее очевидным объектом воздействия могут быть истощенные нефтяные оторочки газоконденсатных месторождений или оторочки непромышленного значения. Представляют интерес в рассматриваемом смысле газоконденсатные залежи, имеющие в поровом объеме рассеянную нефть, а также газоконденсатные залежи с очень высоким начальным содержанием конденсата. Не следует, кроме того, исключать возможность искусственного создания оторочки с последующим воздействием на нее. В пределах настоящей публикации авторы ограничиваются лишь исследованиями, подтверждающими принципиальную возможность осуществления термоокислительной реакции в условиях газоконденсатной залежи.

На установке, созданной в Институте проблем глубинных нефтегазовых месторождений АН АзССР, были проведены исследования по определению способности нефти и конденсата различных газоконденсатных месторождений Азербайджана к окислению кислородом воздуха (таблица).

М. п.п.	Исследуемый продукт	Т-ра в пласте, °С	Давление в пласте, МПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Т-ра начала интенсивного окисления, °С
1	Нефть	82	30	857,8	215
2	Нефть	112	43,4	854,3	187
2	Конденсат	110	36	787,3	164
3	Нефть	115	38,8	835,5	170
3	Конденсат	115	38,8	788,1	160

Месторождения: 1—Пирсагат; 2—Булла-море; 3—Сангачали-море  
Дуванный море—0—бу Булла

Нефтью или конденсатом насыщался специальный заполненный пористой средой реактор, помещенный в термостат. Температура и время термостатирования задавались. В период нагрева реактора через него осуществлялась фильтрация воздуха и одновременно производилась регистрация температуры как внутри реактора так и термостатирования, т. е. фона, и анализировался газ, получаемый на выходе, на содержание CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, т. е. на продукты, сопутствующие процессу окисления. По температурной обстановке в реакторе и результатам анализа газов оценивали интенсивность окислительных процессов.

На рис. 1 и 2 представлены результаты экспериментов на парафинистой нефти и конденсате с месторождения Булла-море.

С температуры 187 °С в реакторе, насыщенном нефтью, наблюдается увеличение содержания CO<sub>2</sub> в выходящих газах и ее дальнейший рост (рис. 1). Резкое повышение температуры внутри реактора до 287 °С вызвано окислением нефти кислородом воздуха, которое сопровождается ростом концентрации CO<sub>2</sub> в выходящих газах до 3,8%. Максимальное превышение пороговой температуры составляет 100 °С. Затем следует снижение температуры в реакторе до температуры термостатирования и концентрации CO<sub>2</sub> до 0,4%.

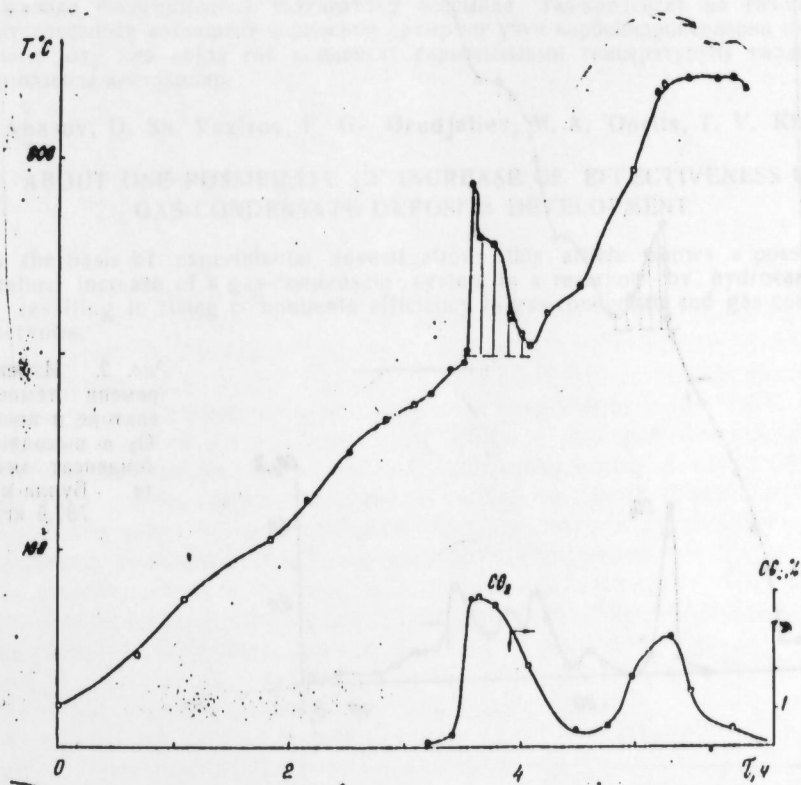


Рис. 1. Изменение во времени температуры в реакторе и концентрации CO<sub>2</sub> в выходящих газах (нефть месторождения Булла-море; — 854,3 кг/м<sup>3</sup>)

Но это не результат падения интенсивности окислительных реакций на данной стадии, а скорее, результат почти полного сгорания топлива, подвергнувшегося окислению при температуре порядка 200 °С. Дальнейшее повышение температуры термостатирования не вызывает резкого роста температуры в реакторе, а сопровождается увеличением концентрации CO<sub>2</sub> до 2,9%. Повторное появление CO<sub>2</sub> в выходящих газах наблюдается в интервале температур 270—340 °С.

Сходная по характеру протекания картина наблюдается в опытах с конденсатом. На рис. 2 показано, что при температуре порядка 165 °С начинается заметный рост температуры и концентрации CO<sub>2</sub> в выходя-

гих газах. Температура превысила пороговую на  $63^{\circ}\text{C}$  за счет окисления конденсата. Максимальная концентрация  $\text{CO}_2$  возросла более чем на 4%. Снижение концентрации  $\text{CO}_2$  после достижения максимума столь же резкое, как и ее рост (в отличие от опыта с нефтью). Температура при этом падает с  $228$  до  $180^{\circ}\text{C}$ .

Относительно меньший тепловой импульс при окислении конденсата по сравнению с нефтью, возможно, объясняется меньшей насыщенностью им пласта к моменту начала реакции.

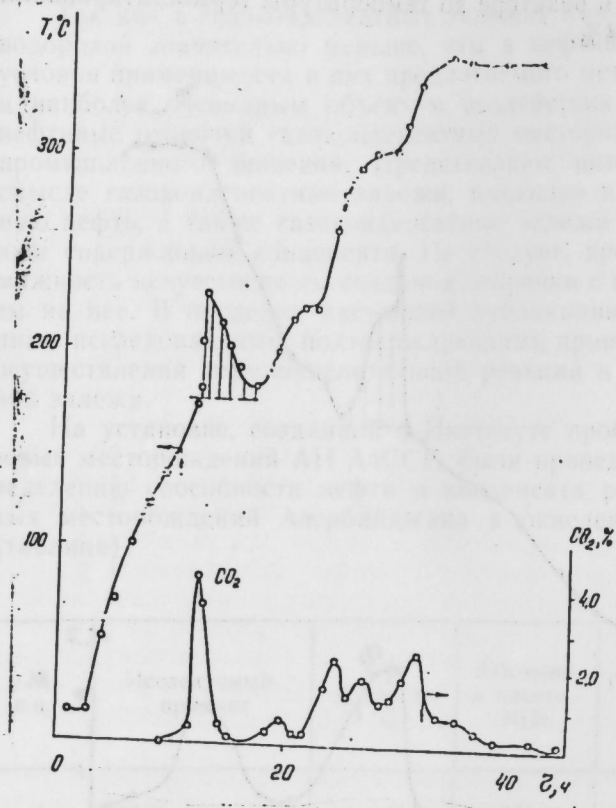


Рис. 2. Изменение во времени температуры в реакторе и концентрации  $\text{CO}_2$  в выходящих газах конденсат месторождения Булла-море:  $787,5 \text{ кг/м}^3$

Дальнейший рост температуры термостатирования до  $350^{\circ}\text{C}$  сопровождается заметным повышением концентрации  $\text{CO}_2$  в выходящих газах, а пульсационный характер такого изменения вызывается многостадийностью реакции окисления. Эта многостадийность вызвана вступлением в интенсивное окисление различных компонентов исследуемых углеводородов с различной калорийностью в зависимости от уровня температуры в реакторе.

Газоконденсатные месторождения характеризуются высокими пластовыми температурой и давлением, а также относительно низкой плотностью жидких углеводородов, что должно способствовать снижению уровня пороговой температуры при окислении. Этот факт может сыграть положительную роль, способствуя иницированию горения в залежах без ввода дополнительного тепла, что повышает конкурентоспособность метода для глубокозалегающих пластов.

Экспериментальные исследования доказали возможность повышения, путем окисления углеводородов, температуры газоконденсатной системы в залежи и в результате — ее компонентоотдачи.

ИНСТИТУТ АН АЗССР

Поступило 21. VI 1984

М. Т. Абасов, Ч. Ш. Везиров, Ф. И. Оручалиев, М. А. Опритс, Т. В. Хисметов

### ГАЗ-КОНДЕНСАТ ЖАТАГЛАРЫНЫН ИШЛЭНМЭСИННИН ЕФФЕКТЛИЖИНИ ЈУКСЭЛДЭН БИР ИМКАН ЂАГЫНДА

Мэгалэдэ экспериментал тэдгигатлар эсасында газ-конденсат вэ газ-конденсат нефт жатагларынын компонент вермэсини артырмаг учун карбогидрогенларни оксидлэшдирилмэси јолу илэ лэјда газ конденсат гарышыгынын температуруну галдырмагын мүмкүн олмасы көстэрилир.

M. T. Abasov, D. Sh. Vezirov, F. G. Orudjaliev, M. A. Oprits, T. V. Khismetov

### ABOUT ONE POSSIBILITY OF INCREASE OF EFFECTIVENESS OF GAS-CONDENSATE DEPOSITS DEVELOPMENT

On the basis of experimental investigations this article shows a possibility of temperature increase of a gas-condensate system in a reservoir by hydrocarbon oxidizing, resulting in rising components efficiency in gas-condensate and gas-condensate-oil reservoirs.

З. А. НОВРУЗОВА, М. А. ШИХИЕВА

АНАТОМО-МОРФОЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ ХНЫ  
LAWSONIA INERMIS L

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР В. И. Ульянцевым)

Самостоятельный жизненный путь растительного организма начинается с проростка [1—3]. Затем растение проходит ряд возрастных этапов, каждый из которых характеризуется структурно-морфологическими и биологическими особенностями.

В настоящей статье впервые описывается формирование морфологических и анатомических структур хны в процессе онтогенеза.

Наблюдения за всходами — их ростом и развитием — вели начиная с 20 марта 1976 г. Семядоли листовидные, овальной формы; в каждом семядольном листе имеется средняя жилка, которая не доходит до верхушки. На поперечном срезе мезофилл гомогенного типа не дифференцирован на палисадную и губчатую ткани и состоит из плотносложенных квадратной или прямоугольной форм паренхимных клеток. Под верхним эпидермисом первый слой клеток мезофилла состоит из относительно больших клеток, верхний эпидермис — из прямоугольных клеток с широкими полостями, тонкими стенками и тонким слоем кутикулы. Нижние эпидермальные клетки отличаются относительно малыми размерами. Средняя жилка образует паренхимный вырост со стороны нижнего эпидермиса, где ближе к верхнему эпидермису располагается проводящий пучок, состоящий преимущественно из флоэмы. 8-го апреля ассимиляционная ткань первых настоящих листьев была дифференцирована на палисадную и губчатую ткани; наблюдались низкие палисадные клетки и плотносложенная паренхимная ткань. Оформлялась проводящая система — объем ксилемы приближался к объему флоэмы; наблюдались устьица на нижнем эпидермисе. 13-го апреля разрослась первая пара настоящих листьев, 21-го наблюдались 2 пары листьев, 7-го мая — 3, 18-го — 4 пары и веточки с двумя супротивными листьями; отмечалось развитие системы корней; растение переходило к ювенильному состоянию. Строение листа, стебля и корня приближалось к таковому зрелого дефинитивного растения.

В результате многолетних исследований установлено, что строение листа отражает адаптивный тип онтогенеза. Сравнение строения семядолей и листьев в ювенильной и генеративной фазах у представителей зонтичных позволяет сказать, что по строению листа можно судить об условиях обитания предковых форм вида, о степени его адаптации к определенным условиям и степени адаптивности данного растения [4].

В этой связи впервые полученные нами данные о строении семядольных листьев и последовательно развивающихся настоящих листьев

*L. inermis* отражают изменения структурных признаков зрелого листа по сравнению с семядольными листьями, а также листьев в генеративной фазе растения.

Первые настоящие листья отличаются от семядольных дифференцированием мезофилла на палисадную и губчатую ткани, оформлением эпидермиса верхнего и нижнего с устьичным аппаратом, развитием проводящей системы за счет ксилемы (рис. 1, 2).

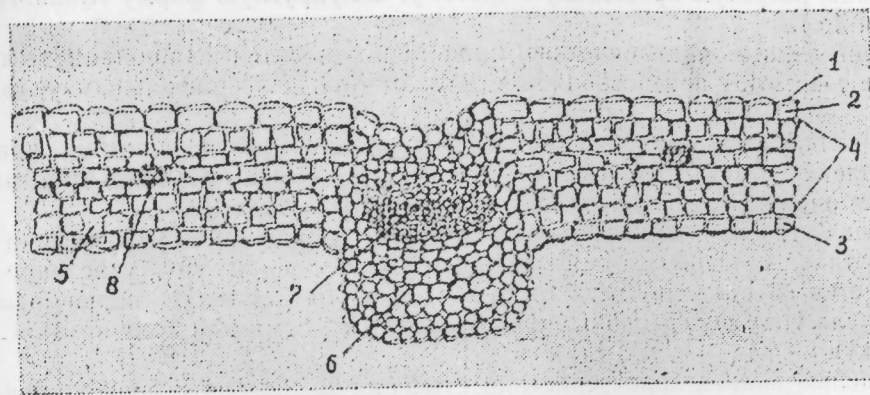


Рис. 1. Хна. Семядольный лист (ув. 7×20):  
1 — кутикула; 2 — верхний эпидермис; 3 — нижний эпидермис; 4 — мезофилл; 5 — устьице; 6 — паренхимный вырост; 7 — пучок I порядка; 8 — пучок II порядка (заложенне)

Листья в генеративной фазе растения хны характеризуются амфи-стоматическим типом листа, 2—3-слойной палисадной тканью. Губчатая ткань — с мелкими межклетниками, эпидермальные клетки разной формы — многоугольные, прямоугольные, с прямыми, волнистыми, криволинейными сторонами, с толстым слоем кутикулы. Главный проводящий пучок листа — полукруглого очертания и т. д.

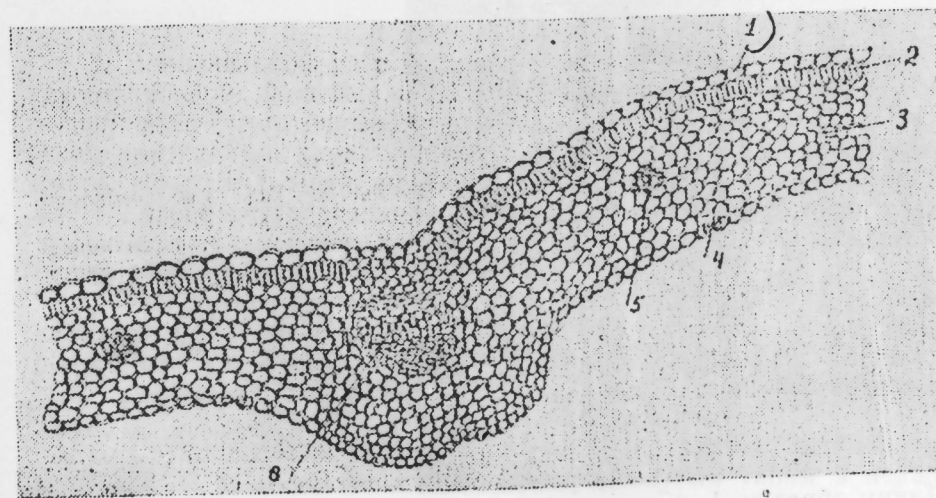


Рис. 2. Хна. Первый настоящий лист (ув. 7×20):  
1 — кутикула; 2 — верхний эпидермис; 3 — нижний эпидермис; 4 — мезофилл; 5 — пучок II порядка; 6 — пучок I порядка

Выявленные сравнительно-анатомические данные семядолей и зрелых листьев в генеративной фазе растения позволяют считать, что предковые формы *L. inermis*, вероятно, обитали в мезофильных условиях и в процессе адаптации к ксерофильным условиям приобрели некоторые ксероморфные признаки (мелкоклеточность, эпидермальные клетки с прямолинейными сторонами, толстую кутикулу, устьица на нижнем и верхнем эпидермисе, 2—3-слойную палисадную ткань, плотную губчатую ткань, развитую проводящую систему, полукруглую форму главного пучка и др.).

Приведенные анатомические признаки относятся к продвинутым, т. е. способствуют приспособляемости *L. inermis* к ксерофильным условиям.

Строение узла растений можно использовать в таксономии, при установлении родственных связей между видами, родами и семействами; тип узла определяет также степень продвинутости вида [5].

Количество пучков и их расположение в семядольном узле отличается от таковых в других узлах побега. Количество лакун в узле определяет степень продвинутости растения, и, вероятнее всего, первичным типом узла у покрытосеменных является узел с тремя или большим числом лакун [6].

С целью полной характеристики строения *L. inermis* исследовались срезы узлов семядольных и настоящих листьев проростков и побегов однолетнего растения. В узле семядольных листьев наблюдаются листовые следы, состоящие преимущественно из флоэмы. Над узлом первых настоящих листьев отмечается развитие ксилемы и одна лакуна (проводящая система образует кольцо). В узлах однолетних побегов также выявлена одна лакуна (рис. 3, 4), а в междоузлиях — сплошное кольцо проводящей системы.

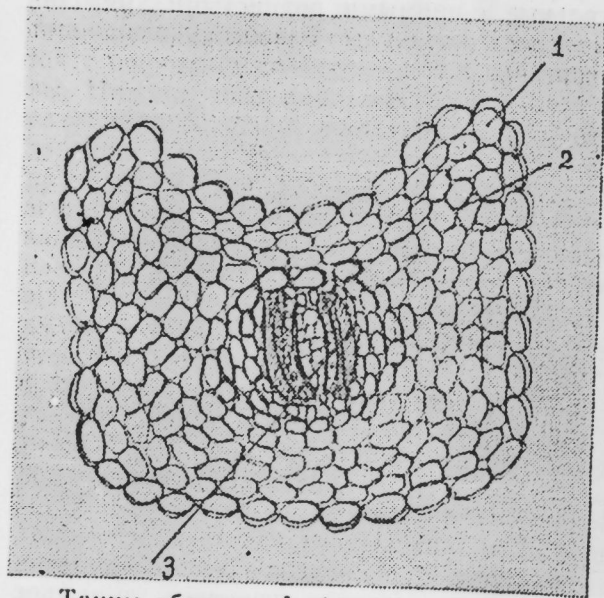


Рис. 3. Хна. Узел семядолей (ув. 7×20):  
1—эпидермис; 2—паренхимная ткань; 3—проводящая система

Таким образом, *L. inermis* характеризуется однолакунным строением узла и относится к продвинутым типам.

Результаты исследования *L. inermis* в проростках, в ювенильной и генеративной фазах позволяют сделать следующие выводы.

1. Анатомическое строение семядольных листьев хны устанавливается при полном развитии первых пар настоящих листьев и характеризуется мезоморфными признаками.

2. Настоящие листья к концу молодого возраста (до перехода в ювенильную фазу) отличаются от семядольных структурными признаками: дифференциацией ассимиляционной ткани на палисадную и губчатую, оформленным эпидермальным комплексом и развитой ксилемой.

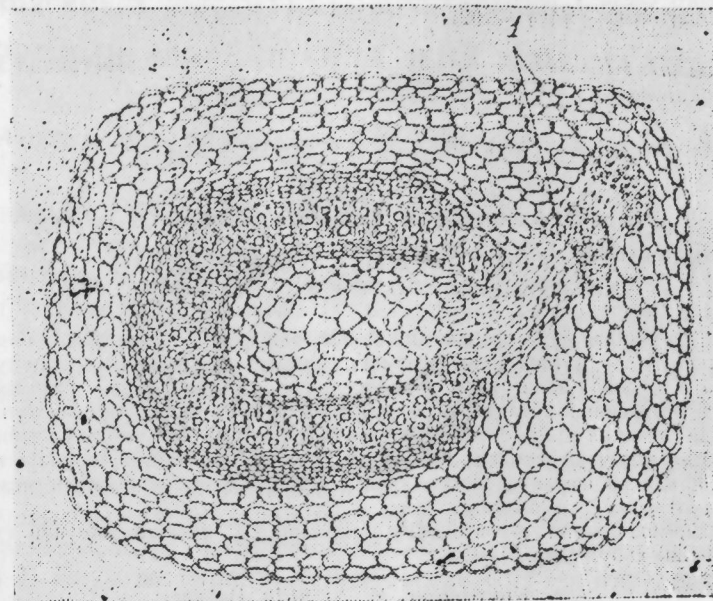


Рис. 4. Хна. Узел третьей пары настоящих листьев, или узел однолетнего побега (ув. 7×20):  
1 — листовые следы

3. В ювенильной фазе продолжается и завершается оформление ассимиляционной, эпидермальной и проводящей тканей листа. В генеративной фазе вегетативные органы отличаются дефинитивными структурными признаками, характерными для *L. inermis* (амфистоматичностью листа, многоугольными, прямоугольными очертаниями эпидермальных клеток, развитой палисадной тканью, полукруглым очертанием главного пучка листа, кольцевой проводящей системой стебля, наличием перидермы и отсутствием сердцевидной ткани корня).

4. Результаты сравнительно-анатомического анализа семядольных и настоящих листьев позволяют считать, что предковые формы хны, вероятно, обитали в мезофильных условиях. В современных условиях этот вид характеризуется как мезоморфными, так и ксероморфными признаками.

5. Сравнительный анализ строения узлов показал однолакунность узла для *L. inermis*, относящейся к продвинутым типам в нодалной анатомии.

Выявленные данные о структуре *L. inermis* в процессе онтогенеза свидетельствуют о структурной специализации этого вида.

Литература

1. Серебряков И. Г. Морфология вегетативных органов высших растений. — М.: Сов. наука, 1952, с. 74 — 97. 2. Кондратеева-Мельвилль Е. Развитие структуры в онтогенезе однолетнего двудольного растения: Тр. Ленинград. о-ва естествоиспытателей /ЛГУ им. А. Жданова, 1974, т. 74, вып. 3. 3. Василевская В. К. Формирование листа засухоустойчивых растений. — Ашхабад: Изд-во АН ТССР, 1954. 4. Тюрина Е. В. Анатомо-морфологическая изменчивость листа видов рода *Peucedanum* L.: Тез. докл. XII МБК. — М., 1975, т. 1, с. 488. 5. Тахтаджян А. Л. Система и филогения цветковых растений. — М.-Л.: Наука, 1966, с. 7 — 50. 6. Гуленкова М. А. Структура узла и ход пучков листового следа у разновозрастных особей *Orobis vernus* (Fabaceae). — Бот. журн., 1981, т. 66, № 7, с. 1014 — 1021.

Институт ботаники  
им. В. Л. Комарова

АН АзССР

Поступило 27. X 1982

З. А. Новрузова, М. А. Шыхыјева

LAWSONIA INERMIS L. ХЫНАНЫН  
АНАТОМИК-МОРФОЛОЖИ ГУРУЛУШУ

*L. inermis* үзәриндә онун фәрди инкишаф дөврүндә апарылмыш анатомик вә морфоложи тәдгигатлар нәтижәсиндә јени мә'луматлар алынмышдыр: гурулушча систематик аламәтләр; әсил јарпаг гурулушунун ләпәли јарпаглардан фәргләнмә аламәтләри; хына биткисинин ибтидан формасынын мезофил шәрәнтдә мәскулашмасы; јувинил фазада ассимилясија епидермал тохумаларынын формалашмасынын давам едәрәк дефинитив дәрәчәјә чатмасы; вегетатив органларын һәмни дәрәчәјә кенератив фазада јетмәси; мүәсир шәрәнтдә интродуксија олуған хына биткисинин мезоморф вә ксероморф аламәтләрлә сәчијјәләнмәси вә с.

Мүәјјән едилмиш аламәтләр онтогенез процесиндә *L. inermis* нөвүнүн гурулушча ихтисаслашдығыны сүбүт едир.

S. A. Novrusova, M. A. Shikhiyeva

ANATOMO-MORPHOLOGICAL STRUCTURE OF LAWSONIA INERMIS

The systematical characteristics in the process of growth, the development of a definitive plant, mezo-morph structure of leaves, mezo-morph and xeromorph characteristics of a definitive plant are carried out. The structural specialization of *Lawsonia inermis* L. is proved.

Р. М. МӘММӘДОВ

MORENDERA SOBOLIFERA вә BONGARDIA CHRYSOGANUM

НӨВЛӘРИНИН АЗӘРБАЈЧАНДА ЈЕНИ ЈАЈЫЛМА САҢӘЛӘРИ

(Азәрбајчан ССР ЕА академики В. И. Улјанишев тәғдим етмишидир)

Губа-Хачмаз зонасынын мүрәккәб кеоложи гурулуша, мүхтәлиф иглим вә торпаг шәрәнтинә малик олмасы, бурада әркин битки өртүјүнүн јаранмасына сәбәб олмушдур. Зонанын битки өртүјүнүн бу рән-карәнклији һәлә чох әввәлләр ботаникләрин нәзәр-диггәтини чәлб етмишидир. Елә бунун нәтижәсиндә ки, әсримизин 20-чи илләриндән е'тибарән Губа-Хачмаз флорасынын тәдгигинә башланылмышдыр. Әразинин битки өртүјүнүн өјрәнилмәсиндә А. Гроссгәјм, И. Карјакин, Т. һейдман вә б. алимләрин хүсуен ролу олмушдур.

Губа-Хачмаз зонасынын флорасы кениш тәдгиг едилдијинә бахмајараг һәлә дә там өјрәнилмәмишидир.

Апардығымыз тәдгигатлар кәстәрир ки, бу әразидә замбагчиәклиләр (*Liliaceae* Halb) фәсиләсиндән будаглы данагыран (*Merendera sobolifera* A. Mey) вә зиринч (*Berberidaceae* Torr et Gray) фәсиләсиндән гызыллы гозгураб (*Bongardia chrysoganum* Boiss) нөвләри јайылмышдыр ки, онларын Губа-Хачмаз зонасында битмәси барәдә мөвчуд мәнбәләрдә һеч бир мә'лумат јохдур.

Әдәбијјат материалларындан [1, 93; 2, 117] мә'лум олур ки, будаглы данагыран (*Merendera sobolifera* A. Mey) нөвү Орта Асијада, Балкан јарымадасында вә Бөјүк Гафгазын гәрбиндә—јухары дағлыг әразидә јайылмышдыр.

Лакин Худат гәсәбәсинин шималында, мешәәтрафы әразидә будаглы данагыран (*Merendera sobolifera* A. Mey) биткисинә тәсадүф олунур. (Һәр кв/м-дә 4 әдәд). Әрази һәр ил кәнд тәсәррүфаты биткиләри әкмәк үчүн шумландығына көрә һәмни нөв кениш ареалда јайыла билмир. Шумланмамыш кичик бир саһәдә исе будаглы данагыран (*Merendera sobolifera* A. Mey) биткисин јемишән вә бөјүрткән коллары арасында битир.

Губа-Хачмаз зонасынын әразисиндә гызыллы гозгураб (*Bongardia chrysoganum* Boiss.) нөвүнә дә раст кәлинир. Әдәбијјат материалларындан (3, 108) мә'лум олур ки, бу битки Балкан јарымадасында, Кичик вә Орта Асијада, Азәрбајчанда исе Гобустан вә Абшерон әразисиндә јайылмышдыр. Мүәјјән етмишик ки, гызыллы гозгураб (*Bongardia chrysoganum* Boiss.) нөвү Дәвәчи рајонунун Дағ биллич вә Тахталар кәндләри арасындакы саһәдә дә битир (һәр м<sup>2</sup>-дә 9 әдәд). Бу саһәнин чох һиссәси кәнд тәсәррүфаты биткиләри әкмәк үчүн шумландығына көрә нөвүн ареалы кет-кедә кичилмәк үзәрди. Она көрә дә һәмни әразидә бу нөвләрин горунуб сахланылмасыны мәсләһәт көрүрүк.

1. Гроссгейм А. А. Флора Кавказа.—Баку, 1940, т. II. 2. Флора Азербайджана.—Баку, 1952, т. II. 3. Флора Азербайджана.—Баку, 1953, т. IV.

Азәрб. ССР ЕА в. Л. Комаров адына  
Ботаника Институту

Алымшдыр  
12. X. 1982

Р. М. Мамедов

### НОВЫЕ МЕСТОНАХОЖДЕНИЯ БЕНГАРДИИ ЗОЛОТИСТОЙ И МЕРЕНДЕРЫ ОТПРЫСКОНОСНОЙ

В статье приводятся данные о новых местонахождениях двух редких и исчезающих видов *Merendera sobolifera* и *Bongardia chrysoganum*. Для сохранения и размножения этих видов предлагается создание заповедных участков.

Р. М. Mamedov

### THE NEW LOCATIONS OF BONGARDIA CHRYSOGANUM AND MERENDERA SOBOLIFERA SPECIES

The data of new locations of rare and disappearing species of *Merendera sobolifera* and *Bongardia chrysoganum* are given in the article. The creation of reserve sections for their preservation and propagation is suggested.

Б. А. РАДЖАБОВА

### ОБ ОДНОМ ПЕРСТНЕ-ПЕЧАТИ ИЗ ШАБРАНА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Э. М. Буниятовым)

На территории Дивичинского района, вблизи сел. Шахназарли, находятся развалины средневекового городища Шабран. В 1950—1981 гг. Ширван-Шабранской археологической экспедицией во время археологических раскопок здесь выявлено большое количество остатков материальной культуры, среди которых значительное место занимают предметы украшения. В основном это браслеты, пуговицы, перстни, бусины.

Среди найденных предметов особый интерес представляет перстень-печать найденный на V раскопном участке (рисунок, в). Он изготовлен из серебра путем литья. С двух сторон, в месте припайки жуковины к щитку, напротив друг друга изображены змеиные головки, одна из которых имеет глаз, а другая — не имеет. По моделировке они несколько отличаются друг от друга.

Вся композиция составлена так, будто змеи с двух сторон держат чашу (или 10-лепестковую розетку). На щитке перстня арабской каллиграфией выгравированы слова «Сахиби Худа Бахыш-Афийат» [1] (Владелец Худа Бахыш-Афийат) (рисунок, а, б). Надпись на перстне имеет для его владельца известное значение — она обозначает принадлежность перстня этому лицу. Аналогичные по форме перстни-печати встречаются среди материалов Байлакана [2], Мингечаура [3], Южного Дагестана [4], Средней Азии [5], Руси [6].

По мнению Б. А. Рыбакова, перстни играли в основном роль печатей. В Киевской Руси найдено множество перстней с особыми родовыми знаками: каждый князь имел перстень с таким знаком. Эти знаки были знаками собственности. Они могли служить печатями, которые князь ставил на документах [7].

Исследователь Л. В. Капка показывает, что с древних времен перстни-печати использовались и как предметы украшения. Их носили как мужчины, так и женщины [8]. Часто они совмещали в себе разные функции, являясь одновременно и предметами украшения, и амулетами. В этих перстнях следует усматривать и объекты религиозного поклонения, как это было в мусульманском мире.

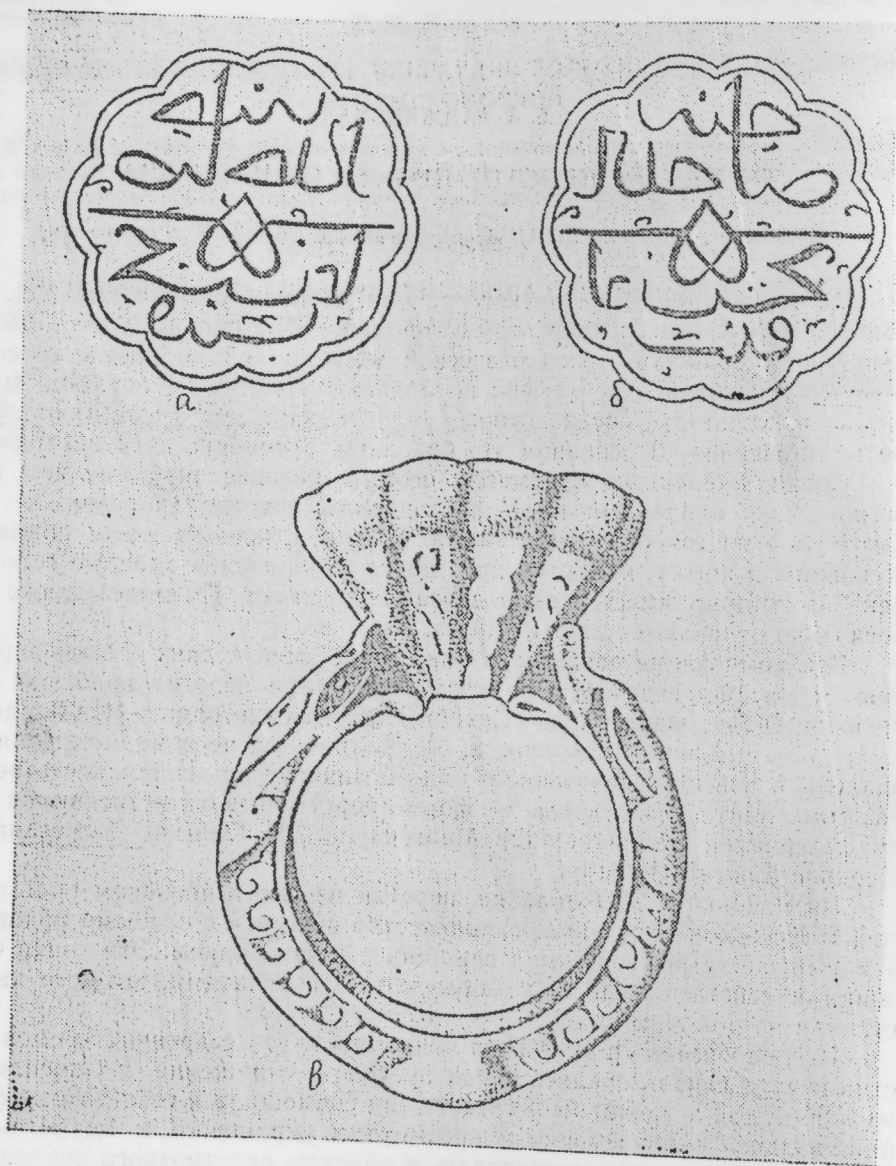
По Омар Хайяму, у каждого человека должно быть свое кольцо. Он писал: «Сулейман падишах потерял царство потому, что он испортил свой перстень» [9]. Далее: «Александр Македонский видел такой сон, что вся земля кольцо, это кольцо надевали на его палец» [10].

Перстни-печати имели важное социальное значение. Известно, что в средние века в Азербайджане, как и во многих других странах, перст-



ни изображали герб какой-нибудь знатной семьи. По имеющимся на перстнях рисункам или надписям можно судить о мировоззрении и религиозных представлениях того периода.

На исследуемом нами перстне змеиные головки как бы поддерживают имя владельца, выгравированное на камне конической формы. С



а — выгравированная надпись; б — оттиск печати; в — перстень-печать

древнейших времен змея считалась символом мудрости, счастья, плодородия. В борьбе с сильным врагом люди того периода изображение змеи использовали также в качестве оберегов-защитников.

В зависимости от имеющихся на них надписей перстни-печати можно разделить на три категории: I — перстни со знаком принадлежности

кому-либо; II — перстни, играющие роль доверенности; III — перстни, на которых одним словом или предложением передано изречение видной личности или какого-либо народа.

Исследуемый перстень можно отнести к I категории. По стратиграфии раскопа он, видимо, был сделан в XIV—XV вв. и принадлежал знатному лицу.

#### Примечания

1. Надпись прочитана док. ист. наук М. Нейматовой. 2. Мичкевич-Мустафаева Н. В. и Рагимов А. В. — Докл. АН АзССР, 1965, т. XXI, № 9. 3. Ваидов Р. М. Мингечаур в III—VIII веках — Баку, 1961, с. 59. 4. Атаев Д. Нагорный Дагестан в раннем средневековье. — Махачкала, 1963. 5. Белецкий А. М., Бентович И. Б., Большаков О. Г. и др. Древнекованые металлы Средней Азии. — Л., 1973, с. 85. 6. Арциховский А. В. Раскопки на Славне в Новгороде. — МИА, 1949, № 11, с. 149. 7. Рыбаков Б. А. Знаки собственности в княжеском хозяйстве Киевской Руси. — СА, 1940, № 6, с. 236. 8. Капка Л. В. Искусство обработки металла. — М., 1925, т. МСМ XXIV, с. 29. 9. Хайям Омар. Трактаты /Пер. Б. А. Ро-енфельда. — М., 1961, с. 199. 10. Там же, с. 200. 11. Геюшев Р. Б. Работа Ширван-Шабранской археологической экспедиции. — В кн.: Археол. открытия в СССР. М., 1981.

Институт истории  
АН АзССР

Поступило 15. VI 1983

Б. Э. Рэчэбова

#### ШАБРАНДАН ТАПЫЛМЫШ МӨНҮР-ҮЗҮК ҲАГҒЫНДА

1981-чи йилда орта эр шәһəri Шабраны аразисинда археоложи газынты ишләри заманы ашкар едилмиш зәнки мадди-мәдәнијјәт нүмунәләриндән бири—күмүшдән төкмә үсүлу илә һазырланмыш мөһүр-үзүк диггәти чәлб едир. Үзүјүн һәр ики тәрафинда ағызлары ачыг шәкилдә илан башлары тәсвир едилмишдир.

Үзүјүн үзәриндә чызма үсүлу илә әрәб дилиндә «Салиби Худа Бахыш Афијәт» сөзләри јазылмышдыр. Мәнбәләрдән ајдын олур ки, үзәриндәки јазылара кәсә мөһүр-үзүкләр мұхтәлиф мәгсәдләр үчүн һазырланырмыш.

Мәдәни тәбәғәнин стратиграфијасына вә үзүјүн үзәриндәки јазыја әсәси дәмәк олар ки, онун салиби XIV—XV әсрләрдә јашамыш Худа Бахыш Афијәт олмушдир.

В. А. Раджабова

#### ON A RING-SEAL FROM SHABRAN

In 1980—81 during the excavations in the site of ancient town Shirvan a lot of jewellery was extracted. Among them the ring made of silver by means of casting is of great interest. It has zoomorphic picture of snake. The Arabic inscription made on the ring: "Salibi Khuda Bakhysh-Afiyat" (The Owner of Khuda Bakhysh Afiyat) is also of great interest.

As it is known, the inscriptions on the rings had a number of functions depending on which their texts differed. Perhaps the inscription on this ring indicates its belonging to Khuda Bakhysh. On the basis of the investigated material this ring dates from the 14—16th centuries.

М. С. АЗИМОВ

## К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ ПЛАНИРОВКИ ДРЕВНИХ ПОСЕЛЕНИЙ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. А. Усейновым)

Определение планировки поселений является основой их архитектурного изучения. На поселениях энеолитического времени культурный слой состоит из настилающих друг друга остатков строений, переплетающихся с остатками строительных материалов и хозяйственно-бытовыми отбросами. Такой характер толщи культурных отложений значительно затрудняет установление принадлежности отдельных строений тому или иному жилому комплексу, без чего невозможно представить планировку поселения. Нередко трудно даже проследить хронологическую последовательность процесса строительства на этих поселениях.

В археологических публикациях толща культурных отложений делится обычно на культурные слои, а те в свою очередь — на строительные горизонты и периоды. Хотя термины «культурный слой» и «строительный горизонт» никак не соответствуют друг другу, они прочно вошли в археологическую литературу. Если принять термин «культурный слой», то при его делении получатся отдельные части. Каждый из слоев характеризуется своеобразной планировкой, созданной строениями, существовавшими в данном слое. Исходя из этого слой, образованные в результате строительной деятельности, можно называть строительными слоями. То, что называется строительным горизонтом, на самом деле представляет собой несколько строительных слоев, и потому на плане таких строительных горизонтов остатки строений перекрывают друг друга. На самом деле на поселениях с непрерывной жизнью культурный слой не должен иметь наслоений. Искусственное же деление толщи культурных остатков на строительные горизонты и определение конкретной глубины каждого из них не имеет логической основы.

С течением времени отдельные строения жилого комплекса постепенно разрушаются и на их месте строятся новые. В одной части комплекса такое строительство может быть более интенсивным, в другой — менее. Таким образом, культурный слой на участке накапливается непрерывно, без так называемых строительных горизонтов. Уровень каждого нового строения, каждого нового пола на самом деле становится новым строительным уровнем для данного микроучастка. В масштабе всего участка раскопа хронологически и стратиграфически близкие строительные уровни вливаются в строительный слой, который включает в себя строения, функционально составляющие комплекс жилищно-бытовых и хозяйственных построек, просуществовавших определенное время.

Такой характер культурных отложений имеет место на участке раскопа энеолитического поселения Чалагантепе, где нами детально прослежена последовательность изменения планировки. Здесь в слое толщиной 150 см (на уровне 330 — 180 см от отметки 0 на вершине холма)

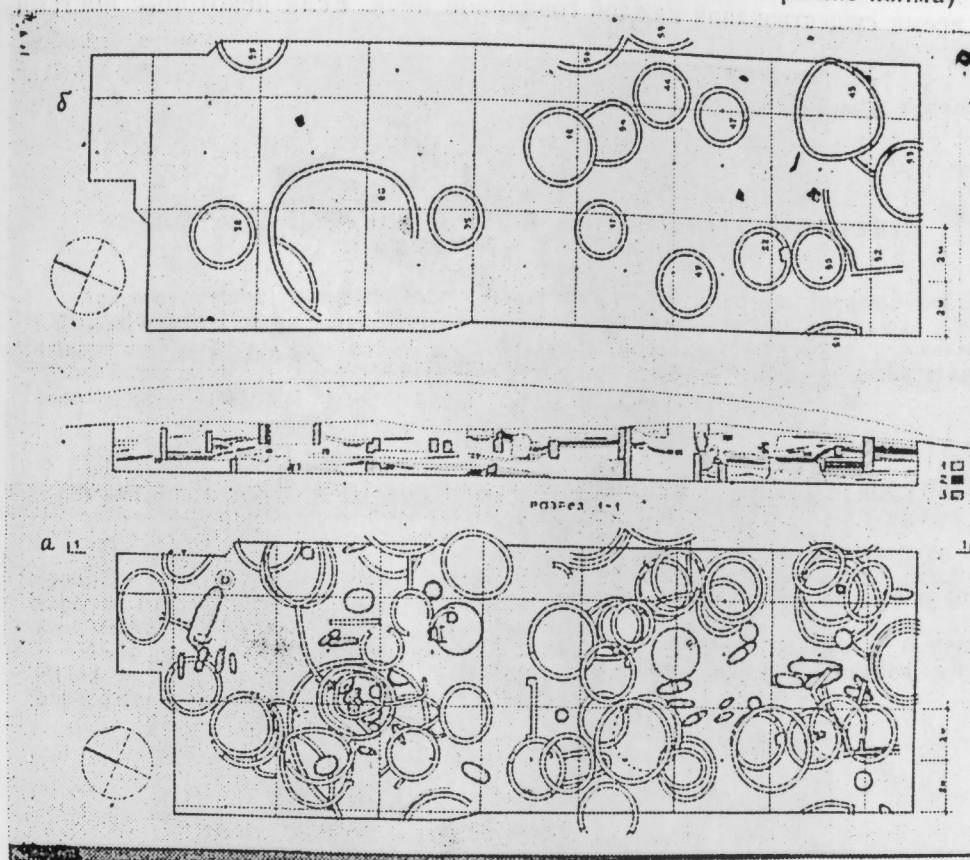


Рис. 1. Чалагантепе: а — строительные остатки всех слоев; б — строительный слой на уровне ниже 325 см.: 1 — остатки построек; 2 — зольные прослойки; 3 — мусор

определены 9 строительных слоев, находящихся на уровнях ниже 325, 325 — 305, 305 — 290, 290 — 275, 275 — 255, 255 — 230, 230 — 208, 208 — 190 и выше 190 см. (рис. 1 и 2). Строительный слой на уровне ниже 325 см изучен неполностью. Несмотря на это здесь четко прослеживается комплекс построек, занимающий южную часть участка раскопа. На следующих 6 уровнях можно определить 3 жилых комплекса — южный, центральный, северный. Верхние 2 строительных слоя сохранились плохо, и потому их планировку определить невозможно.

Как видно из приведенных планов строительных слоев, планировка раскопанной части поселения при всех изменениях сохранила основу планировочной структуры — разделение на отдельные группы построек, расположенных вокруг дворов. Следовательно, жизнь здесь была непрерывна, а строительство традиционно. Наиболее стабильны участки дворов, не претерпевшие каких-либо значительных изменений в рассматриваемых строительных слоях, что свидетельствует о функциональном значении двора в жилом комплексе как ядра всего комплекса, состоящего

из жилых и хозяйственных помещений, гончарных печей, ям, очагов, костров и т. п.

Время накопления строительного слоя для разных памятников может быть разным. К примеру, для данного памятника оно превышает время существования каждой гончарной печи. Если некоторые постройки

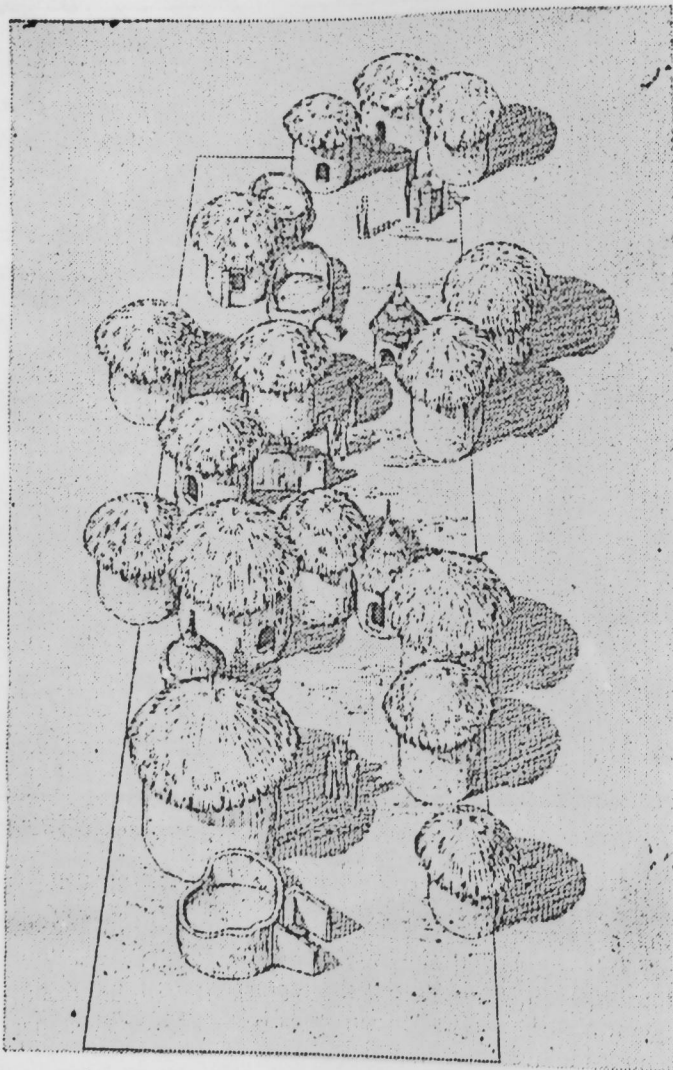


Рис. 2. Реконструкция структуры планировки (слой на уровне 255—230 см)

ки, такие, как 30, 31, 37, просуществовали в течение времени образования одного строительного слоя, то другие, такие, как 26, 28, 35, 38, — нескольких строительных слоев. Следовательно, строительный слой, по нашему определению, накапливается за время строительства, эксплуатации и разрушения построек, просуществовавших относительно короткий срок.

Таким образом, установленная вышеизложенная методом планировки участка определенного периода и реконструкция, проведенная на

этой основе, отражают положение данной части поселения в том виде, в каком она была в конкретный период жизни поселения. Данный метод применим и для других памятников, имеющих аналогичный характер культурных отложений.

Институт истории  
АН АзССР

Поступило 2. I 1985

М. С. Эзимов

### ГЭДИМ ЖАШАЙШ ЈЕРЛЭРИНИН ПЛАНЛАШМА СТРУКТУРУНУН МҮЭЈЖЭН ЕДИЛМЭСИ МЭСЭЛЭСИНЭ ДАИР

Археоложи газынтылар ээасында Чалагантэпэ неолит жашайш јериндэ 9 инааат тэбэгэси ашкар едилмишдир. Бүтүн дэјишикликлэрэ бахмајараг бу тэбэгэлэрдэ планлашма структурунун ээасы-тикили группарынын һэјэтлэрини этрафында јерлэшмэси сахланмышдыр. Инааат тэбэгэсинин јараума вахты инабатан гыса дөвр давам етмиш тикилилэрини инаасы, истифадэси вэ дагылмасы мүддэти илэ мүэјжэн едилир.

M. S. Azimov

### ON DETERMINATION OF ANCIENT SETTLEMENTS PLANNING STRUCTURE

On the grounds of archaeological excavations planning 9 building layers on the neolithic settlement Chalaghan-tepe are determined, which for all changes occurred kept the base of plan layout structure, i. e. division into separate groups of buildings situated round the yards.

As to the period of formation of the building layer of the monument, it is determined by the period of building, exploitation and destruction of construction, which existed for a relatively short time.

МҮНДЭРИЧАТ

Ријазијат

- Г. М. Маммадов. Лакерра чевирмәси үсулу илә функцијалар синфинини характеристикасы һаггында. II 3  
 Ә. С. Панаһов. Ики там сәмәјан спектрә көрә Дирак системинини тәјини едилмәси 8

Техники механика

- С. А. Гулијев, Ф. Г. Рачабов. Еллиптик бошлуга малик квадрат тирләрдини бурулма мәсәләсинә даир 13

Јарымкечиричиләр физикасы

- М. М. Әскәрзаде, Г. А. Смирнов, Л. С. Стилбанс, Б. Н. Тагыјев, Т. Токарбајев, Е. М. Шер. Сегнетоелектрик вә магнит маддәләрдини фаза кечидләрдинини Пелтје ефекти илә идарә олунамасы 17

Јарымкечиричиләр вә диелектрикләр физикасы

- Н. Ч. Нусејнов, Ә. У. Малсагов, Л. М. Чананова, В. Ә. Әлијев, Ә. Х. Магзијев.  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x = 0 - 0,03$ ) монокристалларынын фотоелектрик характеристикалары 20

Биофизика

- Н. Р. Вәлијева, Е. Ј. Јусифов, Ш. В. Маммадов. Көзүн пигмент епителисиндә глутатионпероксидаза активлијинә көрүнән ишығын тәсири 24

Биокибернетика

- Ә. Т. Нагыјев. Памбығын фотосинтез фәалијәтинини вә бөлүнмәсинини моделләшдирилмәси 28

Үзви кимја

- Т. М. Нусејнова, М. М. Мөвсүмзаде. Краун-эфирләрдини иштиракы илә диһалокеналканларын алкиләрә чеврилмәси 33  
 М. Н. Рүстәмов, А. А. Сәидова, А. Д. Нусејнова, С. М. Әскәрзаде. Каталитик зәнкинләшмә процесиндә бензини фракцијаларынини күкүрдәсүзләшдирилмәси гаңунаујгунлуғларынын тәдгиги 37

Гејри-үзви кимја

- З. Ј. Салајева, М. Р. Әлләзов, А. А. Мөвсүмзаде, П. Н. Рүстәмов.  $Ag_2Se-GeSe_2-Se$  үчлү системи 40

Плазма кимјасы

- Т. Ә. Мәлик-Асланова, В. Д. Русанов, А. А. Фридман, В. Н. Шилников, Б. В. Потанин, В. К. Животов, А. Ф. Гутсол. Таразсыз плазманын инфрат сәс селиндә су бухарынини диссоцијасы 44

Физики кимја

- Ф. Т. Маһмудов, С. М. Рүстәмов. Модификација олуномуш тәбии сеолитләр-дә күмүш вә никел ионларынын мүбадилә термодинамикасы 49

Н. А. Маммадов, Т. А. Сәлимова, М. Х. Әннагыјев. Тәбии морденитини вә онда адсорбсија олуномуш катион сәтһи актив маддәләрдини ИГ-спектроскопик вә термографик тәдгиги 54

Агрокимја

Ә. Н. Күләһмәдов, Н. А. Агајев, А. М. Әзимов. Азәрбајчан ССР Гарабағ дүзү дағәтәјини һиссәсинини торпағларында манганын, мисини вә молибденини јайылмасы 59

Нефт-газ вә газ-конденсат јатағларынын ишләнмәси

М. Т. Абасов, Ч. Ш. Вәзиров, Ф. Н. Оручәлијев, М. А. Опритс, Т. В. Хисимкан һаггында 65

Ботаника

З. А. Новрузова, М. А. Шыхыјева. *Lawsonia inermis* L. хынанһи анатомик морфоложи гурулушу 70  
 Р. М. Маммадов. *Merendera sobolifera* вә *Bongardia chrysogonium* нөвләрдинини Азәрбајчанда јени јайылма сәһәләри 75

Археолокија

Б. Ә. Рәчәбова. Шабрандан тапылмыш мөһүр-үзүк һаггында 77

Архитектура

М. С. Әзимов. Гәдим јашајыш јерләрдинини планлашма структурунун мүәјјән едилмәси мәсәләсинә даир 80

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

- Г. М. Мамедов. О характеристике классов функций преобразованиями Лагерра, II . . . . . 3  
 Э. С. Панахов. Об определении системы Дирака по двум не полностью заданным наборам собственных значений . . . . . 8

### Техническая механика

- С. А. Кулиев, Ф. Г. Раджабов. К вопросу кручения квадратного бруса с эллиптической полостью . . . . . 13

### Физика полупроводников

- М. М. Акперов, Г. А. Смоленский, Л. С. Сильбанс, Б. Г. Тагиев, Т. Токарбаев, Э. М. Шер. Эффект Пельтье для управления сегнетоэлектрическими и магнитными фазовыми переходами . . . . . 17

### Физика полупроводников и диэлектриков

- Г. Д. Гусейнов, А. У. Мальсагов, Л. М. Чапанова, В. А. Алиев, А. Х. Матиев. Фотоэлектрические характеристики монокристаллов  $Tl_{1-x}Ag_xInSe_2$  ( $x=0-0,03$ ) . . . . . 20

### Биофизика

- Н. Р. Велиева, Э. Ю. Юсифов, Ш. В. Мамедов. Влияние интенсивного видимого света на активность глутатионпероксидазы в пигментном эпителии глаза . . . . . 24

### Биокибернетика

- А. Т. Нагиев. Моделирование фотосинтеза и роста хлопчатника . . . . . 28

### Органическая химия

- Т. М. Гусейнова, М. М. Мовсумзаде. Превращение дигалогеналканов в алкены в присутствии краун-эфиров . . . . . 33  
 М. И. Рустамов, А. А. Саидова, А. Д. Гусейнова, С. М. Аскерзаде. Исследование закономерностей обессеривания бензиновых фракций в процессе каталитического облагораживания . . . . . 37

### Неорганическая химия

- Э. Ю. Салаева, М. Р. Аллазов, А. А. Мовсумзаде, П. Г. Рустамов. Тройная система  $Ag_2Se-GeSe_2-Se$  . . . . . 40

### Плазмохимия

- Т. А. Мелик-Асланова, В. Д. Русанов, А. А. Фридман, В. И. Шильников, Б. В. Потанин, В. К. Животов, А. Ф. Гуцол. Диссоциация паров воды в сверхзвуковом потоке неравновесной плазмы . . . . . 44

### Физическая химия

- Ф. Т. Махмудов, С. М. Рустамов. Термодинамика обмена ионов серебра и никеля на модифицированных природных цеолитах . . . . . 49  
 И. А. Мамедов, Т. А. Салимова, М. Х. Аннагиев. ИК-спектроскопические и термографические исследования природного морденита и адсорбированных им некоторых катионных ПАВ . . . . . 54

## Агрохимия

- А. Н. Гюльяхмедов, Н. А. Агаев, А. М. Азимов. Распространение марганца цинка и молибдена в почвах подсерной равнины Карабахской степи Азербайджанской ССР . . . . . 59

### Разработка нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений

- М. Т. Абасов, Д. Ш. Везиров, Ф. Г. Оруджалиев, М. А. Оприц, Т. В. Хисметов. Об одной возможности повышения эффективности разработки газоконденсатных месторождений . . . . . 65

### Ботаника

- З. А. Новрузова, М. А. Шихиева. Анатомо-морфологическое строение хны *Lawsonia inermis* L. . . . . 70  
 Р. М. Мамедов. Новые местонахождения бенгардий золотистой и мерендеры отпрысконосной . . . . . 75

### Археология

- Б. А. Раджабова. Об одном перстне — печати из Шабрана . . . . . 77

### Архитектура

- М. С. Азимов. К вопросу определения структуры планировки древних поселений . . . . . 80

9. Текст статьи печатается на белой бумаге через два интервала на одной стороне листа стандартного размера, с полями с левой стороны (не более 28 строк на одной странице по 58—60 знаков в строке). В тексте нельзя делать рукописные вставки и вклейки.

Статьи, напечатанные на портативной машинке, не принимаются.

10. Текст статьи должен быть изложен кратко, тщательно отредактирован и подписан авторами в печать. В математических статьях желательно избегать доказательств теорем, лемм и т. п. При использовании в тексте сокращенных названий (кроме общепринятых) необходимо давать их расшифровку.

11. Математические и химические формулы и символы в тексте должны быть написаны четко. Следует избегать громоздких обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо радикалов, а также *exr*. Заномерованные формулы обязательно выключаются в красную строку, номер формулы ставится у правого края строки. Желательно нумеровать лишь те формулы, на которые имеются ссылки. Подстрочные и надстрочные индексы и степени следует отмечать карандашом, дугами сверху и снизу:

$$R^n, r_n$$

Греческие буквы нужно обводить (в кружок) красным карандашом. Буквы готического шрифта и рукописные в рукописях не использовать, векторные величины — подчеркивать черным, буквы латинского рукописного шрифта следует отметить на полях (например, *H* рукоп.).

Во избежание ошибок следует четко обозначать прописные (заглавные) и строчные буквы латинского алфавита, имеющие сходное начертание (Cc; Kk; Pp; Oo; Ss; Uu; Vv; и т. д.), буквы *I*(i) и *J*(j) букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *1* и римскую *I*' (вертикальная черта), *I* и штрих в индексах, *I* (латинское эль) и *e*. Прописные буквы подчеркивают карандашом двумя черточками снизу (*C*), а строчные — сверху (*c*).

Следует избегать знаков типа  $\sim$  (волна),  $\odot$ ,  $\oplus$ ,  $\otimes$ ;  $\square$ ,  $\square$ ,  $\diamond$ ,  $\vee$ ,  $\wedge$

(крышки) над и под буквами, а также знаков:

$$h \quad \times \quad \underline{\epsilon}, \phi, \phi, \phi, \phi$$

Латинские названия вписываются на машинке.

Слова «теорема», «лемма», «следствие», «определение», «замечание» и т. п. следует подчеркивать штриховой чертой, а текст утверждений типа теорем — волнистой чертой (исключая математические символы).

При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться международной системы единиц СИ.

12. При описании методики исследования следует ограничиваться оригинальной ее частью. При элементарном анализе приводить только усредненные данные.

13. Необходимо тщательно проверить написание местных географических названий.

14. Цитируемая литература проводится общим списком на отдельной странице: ссылки в тексте даются порядковым номером в круглых скобках над строкой (например, <sup>1</sup>). Список литературы оформляется следующим образом:

для книг: инициалы и фамилии авторов, полное название книги, место и год издания;

для журнальных статей: инициалы и фамилия авторов, название журнала, номер тома, номер выпуска, страница и год издания.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

15. Все статьи должны иметь резюме на английском языке, кроме того статьи написанные на русском и азербайджанском языках должны иметь резюме на азербайджанском и на русском соответственно.

Публикация статьи в «Докладах» не препятствует напечатанию расширенного ее варианта в другом периодическом издании.

Сдано в набор 12. 05. 85. Подписано к печати 19. 07. 85. ФГ 02792. Формат бумаги 70×100<sup>1/16</sup>. Бумага типографская № 1. Гарнитура шрифта литературная. Печать высокая. Усл. печ. лист 7,15. Усл. кр.-отт. 7,15. Уч.-изд. лист 5,8. Тираж 580. Заказ 611. Цена 70 коп.

Издательство «Элм».

370143 Баку-143, проспект Нариманова, 31, Академгородок, Главное здание  
Типография «Красный Восток» Государственного комитета Азербайджанской ССР  
по делам издательств полиграфии и книжной торговли. Баку, ул. Ази Асланова, 80

70 гэл.  
коп.

Индекс  
76355