

7-168

АЗЭРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫ  
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

---

# МЭРҮЗЭЛЭР ДОКЛАДЫ

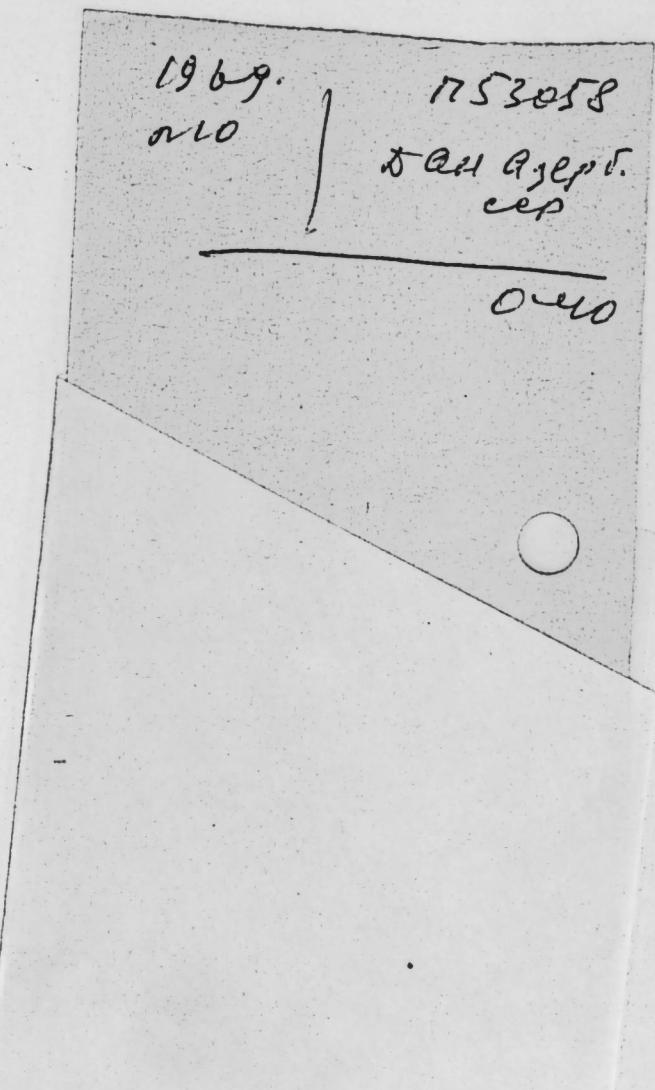
ТОМ XXV ЧИЛД

10

---

«ЕЛМ» НЭШРИЙЛТӨН  
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЭЛМ»  
БАКЫ—1969—БАКУ

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫ  
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР



# МӘРҮЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

ТОМ XXV ЧИЛД

№ 10

ЕЛМ· НӘШРИЙАТЫ  
ИЗДАТЕЛЬСТВО ЭЛМ·  
БАКЫ—1969—БАКУ

Б. А. ИСКЕНДЕРОВ

ПОВЕДЕНИЕ РЕШЕНИЙ ЗАДАЧИ КОШИ ПРИ  $t \rightarrow +\infty$   
ДЛЯ УРАВНЕНИЙ СОБОЛЕВА—ГАЛЬПЕРНА

*(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР З. И. Халиловым)*

Рассмотрим задачу Коши для системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, не являющейся системой типа Ковалевской, т. е. не разрешенной относительно  $\frac{du}{dt}$

$$P_1 \left( i \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = P_2 \left( i \frac{\partial}{\partial x} \right) u(x, t) \quad (1)$$

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad (2)$$

где

$$x = (x_1, x_2, \dots, x_n), \quad \frac{\partial}{\partial x} = \left( \frac{\partial}{\partial x_1}, \frac{\partial}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_n} \right),$$

$$u(x, t) = (u_1(x, t), u_2(x, t), \dots, u_m(x, t)), \text{ а } P_1(\sigma) \text{ и } P_2(\sigma)$$

матрицы  $m$ -го порядка с полиномиальными элементами, наивысшая степень которых есть соответственно  $m_1$  и  $m_2$ .

Впервые задачу Коши для уравнений вида (1) изучал С. Л. Соболев в [1]. Задача Коши для общей системы (1) была рассмотрена в [2] С. А. Гальперном в классе функций, интегрируемых с квадратом по  $x$  вместе с некоторым числом производных. Задача Коши для системы (1) в классе быстрорастущих была рассмотрена в работе [3].

Корни характеристического уравнения системы (1), т. е. решения уравнения

$$\det \| \lambda P_1(\sigma) - P_2(\sigma) \| = 0.$$

обозначим через  $\lambda_1(\sigma), \lambda_2(\sigma), \dots, \lambda_m(\sigma)$ .

В настоящей статье рассматривается асимптотика решения задачи Коши (1) — (2) при  $t \rightarrow +\infty$ . Будем рассматривать случай, когда  $\det P_1(\sigma) \neq 0$  при всех вещественных  $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_n)$ . Случай, когда  $\det P_1(\sigma)$  обращается в нуль при некоторых вещественных  $\sigma$ , будет рассмотрен позже. А случай, когда  $P_1(\sigma)$  есть единичная матрица был рассмотрен в работе [4].

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: Р. Г. Исмаилов (главный редактор), Ш. А. Азизбеков, В. Р. Волобуев, Д. М. Гусейнов, И. А. Гусейнов, М. А. Дадашзаде (зам. главного редактора), М. А. Далин, Ч. М. Джуварлы, М. А. Кашибай (зам. главного редактора), С. М. Кулиев, М. Ф. Нагиев, М. А. Топчибашев, З. И. Халилов, Г. Г. Зейналов (ответственный секретарь).

Адрес: г. Баку, Коммунистическая, 10. Редакция «Докладов Академии наук Азербайджанской ССР».

П53058

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

Решение задачи Коши рассматривается как обобщённая функция над некоторым основным пространством  $\Phi$ . При  $\det P_1(\sigma) \neq 0$  решение задачи Коши (1)–(2) в классе единственности имеет вид (см. [2], [3])

$$u(x, t) = G(x, t) * u_0(x),$$

$$G(x, t) = (2\pi)^{-n} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[tP_1^{-1}(\sigma)P_2(\sigma) - i(x, \sigma)] d\sigma.$$

Рассмотрим алгебраическое уравнение

$$A_k(z)\lambda^k + A_{k-1}(z)\lambda^{k-1} + \dots + A_0(z) = 0, \quad (3)$$

где  $A_j(z)$  – суть полиномы от одного комплексного переменного  $z = \sigma + it$ . Обозначим через  $z_1, z_2, \dots, z_p$  нули  $A_k(z)$  и дискриминанта уравнения (3).

Известно (см. [5]), что для каждой конечной точки  $z_0$  комплексной плоскости, отличной от  $z_p$  существуют  $k$ -однозначных аналитических функций  $\lambda_1(z), \lambda_2(z), \dots, \lambda_k(z)$ , удовлетворяющих уравнению (3). А в окрестности точек  $z_p$  и  $z = \infty$  функции  $\lambda_j(z)$  разлагаются в ряд Ньютона–Плюизе. Обозначим через  $\sigma_p$  те точки из  $z_p$ , которые расположены на вещественной оси. Имеет место следующая

Лемма. Если корень  $\lambda(z)$  уравнения (3) на вещественной оси принимает чисто мнимые значения, то в окрестности точки  $z = \infty$

$$\lambda(z) = \sum_{l=1}^{\infty} C_l z^{-l},$$

а в окрестности  $z = \sigma_p$

$$\lambda(z) = \sum_{l=1}^{\infty} C_l (z - \sigma_p)^l, \quad (4)$$

где  $x$  – конечное число и в разложении  $x \geq 0$ , (4), если  $A_k(\sigma_p) \neq 0$ ;  $x < 0$ , если  $A_k(\sigma_p) = 0$ .

Обозначим через  $R_n$   $n$ -мерное вещественное пространство, а через  $D_q \left( \frac{\partial}{\partial x} \right)$  – дифференциальный оператор  $q$ -го порядка с постоянными коэффициентами,  $\delta_j$  – порядок  $\lambda_j(z)$  при  $z \rightarrow \infty$  и

$$\delta = \min \delta_j, \quad \gamma = \begin{cases} 0 & \text{если } \delta \geq 1 \\ -\delta + 1 & \text{если } \delta < 1 \end{cases}$$

Рассмотрим сперва уравнение вида (1).

Пусть  $P_{1m_1}(\sigma)$  и  $P_{2m_2}(\sigma)$  соответственно главные однородные части полиномов  $P_1(\sigma)$  и  $P_2(\sigma)$ . Имеют место следующие две теоремы.

Теорема 1. Пусть  $P_1^{-1}(\sigma)P_2(\sigma)$  принимает чисто мнимые значения при вещественных  $\sigma \in R_n$  ( $n \geq 1$ ) и

$$\nabla P_1^{-1}(\sigma)P_2(\sigma) \neq 0 \quad \text{при } |\sigma| < 1,$$

$$|\nabla P_1^{-1}(\sigma)P_2(\sigma)| > C_0 > 0 \quad \text{при } |\sigma| = 1.$$

Если

$$\left| D_q \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) u_0(x) \right| \leq C(1 + |x|)^{-(n+N+\epsilon)},$$

$$0 \leq q \leq 2 + 2 \left[ \frac{n + \gamma N}{2} \right],$$

то при  $t \rightarrow +\infty$

$$u(x, t) = O(t^{-N})$$

равномерно по  $x$  в каждой ограниченной области, где  $N > 0$  – целое число,  $\epsilon > 0$  – малое число.

Теорема 2. Пусть  $P_1^{-1}(\sigma)P_2(\sigma)$  принимает чисто мнимые значения при вещественных  $\sigma \in R_n$ , имеет конечное число простых вещественных стационарных точек  $\sigma_\beta$  (см. [4]) и

$$|\nabla P_{1m_1}^{-1}(\sigma)P_{2m_2}(\sigma)| \geq C_0 > 0 \quad \text{при } |\sigma| = 1.$$

Если

$$\left| D_q \left( \frac{\partial}{\partial x} \right) u_0(x) \right| \leq C(1 + |x|)^{-\left(n + \left[\frac{n}{2}\right] + 1 + \epsilon\right)},$$

$$0 \leq q \leq 2 + 2 \left[ \frac{n + \gamma \left(\left[\frac{n}{2}\right] + 1\right)}{2} \right],$$

то при  $t \rightarrow x \infty$

$$u(x, t) = t^{-\frac{n}{2}} \sum_{\beta} F_{\beta} \exp[tP_1^{-1}(\sigma_{\beta})P_2(\sigma_{\beta}) - i(x, \sigma_{\beta})] + O(t^{-\left[\frac{n}{2}\right] - 1})$$

равномерно по  $x$  в каждой ограниченной области, где  $F_{\beta}$  суть некоторые постоянные.

Замечание 1. При  $n = 1$ , если  $P_1^{-1}(\sigma)P_2(\sigma)$  имеет кратные стационарные точки, то при  $t \rightarrow +\infty$

$$u(x, t) = t^{-\frac{1}{k_0 + 1}} \sum_{\beta} F_{\beta}(k_0) \exp[tP_1^{-1}(\sigma_{\beta})P_2(\sigma_{\beta}) - ix\sigma_{\beta}] + O(t^{-\frac{1}{1 + k_0}})$$

равномерно по  $x$  в каждом конечном интервале, где  $k_0$  есть наибольшая кратность стационарных точек.

Рассмотрим систему вида (1), характеристические корни которой удовлетворяют условиям:

1. При вещественных  $\sigma$  все  $\lambda_j(\sigma)$  принимают чисто мнимые значения;
2. Все они простые;
3. Некоторые из  $\lambda_j(\sigma)$  (могут и все) имеют вещественные стационарные точки  $\sigma_{\beta}$ , наибольшая кратность которых есть  $k_0$ ;

4. Пусть в точке  $\sigma_0$  функции  $\lambda_j(\sigma)$  распадаются на две группы  $\lambda_{j_1}, \dots, \lambda_{j_k}, \lambda_{j_1}, \dots, \lambda_{j_{m-k}}$ , причем  $\lambda_{j_a} \neq \lambda_{j_b}$  при  $a \neq b$  и  $\lambda_{j_a} \neq \lambda_{j_b}$  при всех  $\sigma$ , а для всякого  $i_a$  найдется  $i_b$  ( $a \neq b$ ) такое, что

$$\lambda_{j_a}(\sigma_0) = \lambda_{j_b}(\sigma_0).$$

Потребуем, чтобы  $\lambda'_{j_v}(\sigma_0) \neq 0$ ,  $1 \leq v \leq k$  и

$$\operatorname{sign} Im \lambda'_{j_a}(\sigma_0) = \operatorname{sign} Im \lambda'_{j_b}(\sigma_0)$$

при всех  $a, b$ .

Теорема 3. Пусть  $\sigma$  одно переменное, выполнены условия 1–4 и  $u_j(0, x)$  финитные функции, обладающие непрерывными производными до порядка  $2 + [m_1(m-1) + m_2](m-1) + \gamma$  включительно.

Тогда при  $t \rightarrow +\infty$

$$u_r(x, t) = t^{-\frac{1}{k_0 + 1}} \sum_{r=1}^m \sum_{j=1}^{m_1} F_{rj}(\sigma_{\beta}, k_0) \exp[t\lambda_j(\sigma_{\beta}) - ix\sigma_{\beta}] + O(t^{-\frac{1}{k_0 + 1}})$$

равномерно по  $x$  в каждом конечном интервале, где  $\sum'$  означает суммирование по стационарным точкам  $\lambda_i(\sigma)$  кратности  $k_0$ , а  $F_{rj}(\sigma, k_0)$  суть постоянные.

Следствие 2. Пусть корни характеристического уравнения системы (1) удовлетворяют условиям 1, 2, 4. Если эти корни не имеют вещественных стационарных точек и  $u_{j0}(x)$  суть финитные функции, обладающие непрерывными производными до порядка  $2+[m_1(m-1)+m_2](m-1)+\gamma N$  включительно, то при  $t \rightarrow +\infty$

$$u_r(x, t) = O(t^{-N})$$

равномерно по  $x$  в каждом конечном интервале, где  $N > 0$  — целое число.

Замечание 2. Можно показать, что если в условиях теоремы 3 и следствия 2 заменить лишь финитность  $u_{j0}(x)$  экспоненциальным убыванием, то их утверждения остаются справедливыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Соболев С. Л. Об одной новой задаче математической физики. Изв. АН СССР серия матем., 18, № 1, 1954.
- Гальперин С. А. Задача Коши для систем линейных уравнений с частными производными. ДАН СССР, 119, № 4, 1958.
- Костюченко А. Г., Эскин Г. И. Задача Коши для уравнений Соболева — Гальперина. Труды Московск. матем. об-ва, т. 10, 1961.
- Искендеров Б. А. Асимптотика решений задачи Коши для корректных по Петровскому уравнений и систем. Вестник МГУ, серия матем., механика. № 4, 1966.
- Маркушевич А. И. Теория аналитических функций, т. 2. Физматгиз, 1968.

Институт математики  
и механики

Поступило 27.IX.1968

Б. А. Искендеров

**Соболев-Галпери типли тәнликләр үчүн  
Коши мәсәләси һәллинин  $t \rightarrow +\infty$  олдугда тәдгиги**

#### ХҮЛАСӘ

Мәгаләдә  $\sigma$ -ның һәгиги гијметләриндә  $\det P_1(\sigma) \neq 0$  олдугда, (1) системинин характеристик көкләри хәјалы олуб мүәјлән шәртләри өдәдикдә (1) — (2) Коши мәсәләсинин һәлли заман сонсуз артдыгда тәдгиг едилмиш вә һәллин азалма сүр'әти көстәрилмишdir.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

МАТЕМАТИКА

Ф. Г. НАСИБОВ

#### ОБ ОДНОЙ ЭКСТРЕМАЛЬНОЙ ЗАДАЧЕ В КЛАССЕ ЦЕЛЫХ ФУНКЦИЙ КОНЕЧНОЙ СТЕПЕНИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР И. И. Ибрагимовым)

1. Пусть  $W_\sigma^{(p)}$  — класс целых функций экспоненциального типа  $\sigma$ , которые интегрируемы по модулю в  $p$ -й степени  $z_0 = x + iy_0$ ,  $-\infty < x < \infty$ ,  $y_0$  — произвольная фиксированная,  $M$  — класс функций  $K(z)$ , регулярных в области  $|z| \geq \lambda$ , для которых функции

$$\Phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\xi|=\lambda} e^{it\xi} K(\xi) d\xi \quad (1)$$

принадлежат к  $L_p(-\sigma, \sigma)$  при любом  $\lambda$  ( $0 < \lambda < +\infty$ ). Рассмотрим интегральный оператор:

$$u(f; z_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\xi|=\lambda} f(\xi + z_0) K(\xi) d\xi, \quad (2)$$

где  $f \in W_\sigma^{(p)}$  ( $p > 1$ ),  $K(z) \in M$ .

Требуется при заданном  $K(z) \in M$  найти величину

$$\|u\|_p = \sup_{f \in W_\sigma^{(p)}} \left\{ \sup_{-\infty < x < \infty} |u(f; x + iy_0)| \right\}. \quad (3)$$

В случае  $y_0 = 0$  эта задача рассматривалась в работе [1]. Известно, что любая функция  $f(z) \in W_\sigma^{(p)}$  ( $1 \leq p \leq 2$ ) допускает спектральное представление [2]

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{izt} \cdot \varphi(t) dt, \quad (4)$$

где  $\varphi(t) \in L_2(-\sigma, \sigma)$  и при  $1 < p \leq 2$  справедливо неравенство К. И. Бабенко [3]:

$$\begin{aligned} \|\varphi\|_q^* &= \left( \int_{-\sigma}^{\sigma} |\varphi(x)|^q dx \right)^{\frac{1}{q}} \leq \left( \frac{2\pi}{q} \right)^{\frac{1}{2q}} \cdot \left( \frac{p}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2p}} \times \\ &\times \left( \int_{-\infty}^{\infty} |f(x)|^p dx \right)^{\frac{1}{p}} = B_{p, q} \cdot \|f\|_p \end{aligned} \quad (5)$$

В силу (4) оператор  $u(f; z_0)$  представляется в виде:

$$u(f; z_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\sigma}^{\sigma} \varphi(t) \Phi(t) e^{itx_0} dt = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\sigma}^{\sigma} \varphi(t) \Phi(t) e^{itx} e^{-ity_0} dt.$$

Отсюда, применив неравенство Гельдера и (5), получим оценку:

$$|u(f; z_0)| \leq \frac{B_{p,q}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \|f\|_p \cdot \left( \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{-py_0 t} |\Phi(t)|^p dt \right)^{\frac{1}{p}}, \quad (6)$$

откуда имеем:

$$\|u\|_p \leq \frac{B_{p,q}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \|\Phi\|_p^{\frac{1}{p}}, \quad (7)$$

где положено, что

$$\|\Phi\|_p^{\frac{1}{p}} = \left( \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{-py_0 t} |\Phi(t)|^p dt \right)^{\frac{1}{p}}. \quad (8)$$

В частности, при  $p = q = 2$  из (6) получаем:

$$|u(f; z_0)| \leq \frac{\|f\|_2}{\sqrt{2\pi}} \cdot \|\Phi\|_2. \quad (9)$$

С другой стороны, нетрудно проверить, что неравенство (9) точное и обращается в равенство тогда и только тогда, когда

$$\varphi_0(t) = F(f_0) = e^{it(x_0 - z_0)} \cdot \sqrt{A} \cdot e^{-2y_0 t} \cdot \bar{\Phi}(t), \quad (z_0 = x_0 + iy_0). \quad (10)$$

Поэтому экстремальная функция  $f_0(z)$  записывается в виде:

$$f_0(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\sigma}^{\sigma} \varphi_0(t) e^{itz} dt = e^{izx} \cdot \sqrt{\frac{A}{2\pi}} \cdot \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{it(z - \bar{z}_0)} \cdot \bar{\Phi}(t) dt, \quad (11)$$

где  $(\sqrt{A})^{-1} = \|\Phi\|_2^{\frac{1}{2}}$ ,  $\bar{z}_0 = x_0 - iy_0$ .

Таким образом имеет место

**Теорема 1.** В классе  $W_g^{(p)}$  ( $1 \leq p < 2$ ) справедливо неравенство:

$$\|u\|_p \leq \frac{B_{p,q}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \|\Phi\|_p^{\frac{1}{p}}. \quad (12)$$

А в классе  $W_g^{(2)}$  равенство:

$$\|u\|_2 = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} \cdot \|\Phi\|_2, \quad (13)$$

причем, это равенство достигается для единственной\* функции

$$f_0(z) = \frac{e^{izx}}{\sqrt{2\pi} \cdot \|\Phi\|_2^{\frac{1}{2}}} \cdot \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{it(z - \bar{z}_0)} \cdot \bar{\Phi}(t) dt. \quad (14)$$

2. Пусть теперь  $K(\xi) = \xi^{-1}$  (очевидно, что  $\xi^{-1} \in M$ ). Тогда имеем:

$$\Phi(t) \equiv 1, \quad u(f; z_0) = f(z_0), \quad \|\Phi\|_2^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{\operatorname{sh} 2\sigma y_0}{y_0}},$$

$$f_0(z) = e^{izx} \cdot \sqrt{\frac{2y_0}{\pi \cdot \operatorname{sh} 2\sigma y_0}} \cdot \frac{\sin \sigma(z - \bar{z}_0)}{z - \bar{z}_0}, \quad f_0(z_0) = \frac{e^{izx}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{\frac{\operatorname{sh} 2\sigma y_0}{y_0}},$$

ибо  $\sin(ix) = i \operatorname{sh} x$ .

Таким образом доказано.

\* Единственность понимается с точностью до  $e^{izx}$  ( $|e^{izx}|=1$ ).

**Теорема 2.** В классе  $W_g^{(p)}$  ( $1 \leq p < 2$ ) справедливо неравенство:

$$|f(z_0)| = |f(x + iy_0)| < \frac{B_{p,q}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left( \frac{2 \operatorname{sh} p \sigma y_0}{p y_0} \right)^{\frac{1}{p}}. \quad (15)$$

А в классе  $W_g^{(2)}$  имеем:

$$|f(x + iy_0)| \leq \sqrt{\frac{\operatorname{sh} 2\sigma y_0}{2\pi y_0}} \cdot \|f\|_2, \quad (16)$$

которое обращается в равенство только для функции

$$f_0(z) = e^{izx} \cdot \sqrt{\frac{2y_0}{\pi \operatorname{sh} 2\sigma y_0}} \cdot \frac{\sin \sigma(z - \bar{z}_0)}{z - \bar{z}_0}, \quad z_0 = x_0 + iy_0, \quad (17)$$

( $\|f_0\|_2 = 1$ ,  $|e^{izx}| = 1$ ).

Кроме того

$$|f_0(x_0 + iy_0)| = \sup_{z \in W_g^{(2)}(1)} \sup_{-\infty < x < \infty} |f(x + iy_0)| = \sqrt{\frac{\operatorname{sh} 2\sigma y_0}{2\pi y_0}}. \quad (18)$$

Заметим, что для заданной точки  $z_0 = x_0 + iy_0$  другим методом функцию (17) нашел также С. А. Гельферт [4], рассматривая задачу о  $\max\{e^{izx} f(z_0)\}$ .

3. Полагая далее в теореме 1  $K(\xi) = n! \xi^{-n-1}$  ( $\xi \in M$ ), получаем:

$$|u(f; z_0)| = |u(f; x + iy_0)| = |f^{(n)}(x + iy_0)|,$$

$$\Phi(t) = (it)^n, \quad \|\Phi\|_p^{\frac{1}{p}} = \left( 2 \int_0^{\sigma} t^{np} \cdot \operatorname{ch} py_0 t dt \right)^{\frac{1}{p}}.$$

Поэтому, при  $1 \leq p < 2$  получается оценка:

$$|f^{(n)}(x + iy_0)| < \frac{B_{p,q}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \left( 2 \int_0^{\sigma} t^{np} \cdot \operatorname{ch} py_0 t dt \right)^{\frac{1}{p}}. \quad (19)$$

А в случае  $p = 2$  имеем:

$$|f^{(n)}(x + iy_0)| \leq \left( \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^{\sigma} t^{2n} \cdot \operatorname{ch} 2ty_0 dt \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \|f\|_2. \quad (20)$$

Неравенство (20) точное и обращается в равенство для единственной (с точностью до множителя  $e^{izx}$ ,  $\alpha$  — вещественное число) функции

$$f_0(z) = \begin{cases} e^{izx} \cdot (-1)^{\frac{n}{2}} \cdot \sqrt{\frac{A}{2\pi}} \cdot \int_0^{\sigma} t^n \cos t (z - \bar{z}_0) dt, & \text{если } n = 2k; \\ e^{izx} \cdot (-1)^{\frac{n-1}{2}} \cdot \sqrt{\frac{A}{2\pi}} \cdot \int_0^{\sigma} t^n \sin t (z - \bar{z}_0) dt, & \text{если } n = 2k+1, \end{cases} \quad (21)$$

$(k = 0, 1, 2, \dots),$

где

$$(\sqrt{A})^{-1} = \left( 2 \int_0^{\sigma} t^{2n} \cdot \operatorname{ch} 2ty_0 dt \right)^{\frac{1}{2}}, \quad z_0 = x_0 + iy_0.$$

Следует отметить, что в названной выше работе [4] С. А. Гельферт рассматривал задачу о  $\max\{|\operatorname{Re}[e^{izx} f^{(n)}(z_0)]|\}$  в классе  $W_g^{(2)}$  и в частности,

задачу о  $\max\{Re[e^{it}f^{(n)}(z_0)]\}$ , для которой и построена экстремальная функция. Однако в общем случае у С. А. Гельфера не найдена норма исследуемого функционала. В данной же работе получена оценка для нормы оператора (2) при любом  $1 \leq p < 2$  и вычислена при  $p = 2$ , с указанием экстремальных функций.

4. Взяв для определенности теперь  $z_0 = x_0 + iy_0$  и полагая  $K(\xi) = \sum_{k=0}^n \lambda_k \xi^{-k-1}$ , где  $\lambda_k (k = 0, 1, \dots, n)$  заданные комплексные числа, получим:

$$u(f; z_0) = \sum_{k=0}^n C_k \lambda_k, \quad C_k = \frac{1}{k!} f^{(k)}(z_0), \quad \Phi(t) = \sum_{k=0}^n \frac{\lambda_k}{k!} (it)^k,$$

$$\|\Phi\|_p^p = \left( \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{-pty_0} \cdot \left| \sum_{k=0}^n \frac{\lambda_k}{k!} (it)^k \right|^p dt \right)^{\frac{1}{p}};$$

$$\left| \sum_{k=0}^n C_k \lambda_k \right| \leq \frac{B_{p,q}}{\sqrt{2\pi}} \cdot \|f\|_p \cdot \|\Phi\|_p^p (1 \leq p \leq 2), \quad (22)$$

причем последнее при  $p = 2$  точное и превращается в равенство только для функций:

$$f_0(z) = \frac{e^{iz}}{\sqrt{2\pi} \cdot \|\Phi\|_2} \cdot \int_{-\sigma}^{\sigma} e^{it(z-z_0)} \cdot \Phi(t) dt. \quad (23)$$

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимов И. И. и Насибов Ф. Г. Сибирский Математич. журнал, т. VII, № 2, 1967, стр. 285—292. 2. Ибрагимов И. И. Экстремальные свойства целых функций конечной степени. Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1962. 3. Бабенко К. И. Изв. АН СССР, серия матем., 25, № 4, 1961, 531—542. 4. Гельфер С. А. Труды Математич. ин-та им. В. А. Стеклова, т. XCIV, 1968, стр. 19—26.

Институт нефти и химии  
им. М. Азизбекова

Поступило 24. II 1969

Ф. Н. Насибов

Сонлу дәрәчәли там функцијалар синфинде  
бир экстремал мәсәлә һагында

#### ХУЛАСӘ

Бу ишдә  $W_s^{(p)}$  синфинде

$$u(f; z_0) = u(f; x + iy_0) = \frac{1}{2\pi i} \int_{|\xi|=1} f(\xi + z_0) K(\xi) d\xi, \quad -\infty < y_0 < \infty$$

оператору үчүн

$$\|u\|_p = \sup_{f \in W_s^{(p)}[1]} \left\{ \sup_{-\infty < x < \infty} |u(f; x + iy_0)| \right\}$$

кәмијјетиндән өтүү  $1 \leq p < 2$  һалында бәрабәрсизлик,  $p = 2$  һалында исә дәгиг гијмет тапылмышдыр.  $W_s^{(2)}$  синфинде  $f_0(z)$  функцијасының экстремал функција олмасы үчүн зәрури вә кафи шәрт тапылмышдыр.  $K(\xi)$  функцијасыны сечмәкдә  $\sup_x |f(x + iy_0)|$ ,  $\sup_x |f^{(n)}(x + iy_0)|$  вә с. мәсәләләр дә өјрәнилмешдир.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

#### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Б. АГАЕВ, Н. З. ДЖАЛИЛОВ, А. С. АББАСОВ

#### ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Gd_2Se_3$ МЕТОДОМ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

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

Благодаря высокой температуре плавления и ценным свойствам халькогениды редкоземельных металлов являются перспективными в полупроводниковой технике.

Этим в основном и вызван большой интерес к получению и исследованию их физико-химических свойств, сведения по которым в литературе отсутствуют.

С этой целью было проведено настоящее исследование, заключавшееся в выращивании монокристаллов методом химических транспортных реакций и изучении электропроводности и термоэдс полупорного селенида гадолиния— $Sd_2Se_3$ .

Синтез поликристалла  $Sd_2Se_3$  производился ампульным методом в бомбе непосредственно из компонентов при перемешивании [1].

Однако в данной методике произведены некоторые изменения, заключавшиеся в том, что нагревательная проволока непосредственно не намотана на ампулу; последняя помещается в печь, изготовленную из кварцевой пробирки, на которую намотана никромовая проволока — нагреватель и покрыта сверху смесью, состоящей из шамота, глины и извести. Как показали опыты, ампула при этом нагревается равномерно со всех сторон, достигается более высокая температура и отпадает необходимость намотки ампулы для каждого опыта. Одна такая печь может служить для десятка синтезов, которые полностью протекают в течение 5—6 ч. При каждом опыте можно синтезировать до 10 г вещества.

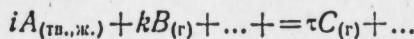
В работе были использованы:

$Gd$ —99,80;  $Se$ —99,999

$Gd_2Se_3$ —черное вещество с красным отблеском.

Рентгенофазовый анализ поликристаллического  $Gd_2Se_3$  проводился методом порошка | FeKa | в камере РКД-7. Было установлено, что  $Gd_2Se_3$  кристаллизуется в кубической сингонии типа  $Th_3P_4$  с параметром  $a = 8,680 \text{ \AA}$ , что согласуется с литературными данными [2].

Основным методом выращивания монокристаллов  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$  являлся диффузионный вариант газотранспортных реакций [3–5]. Сущность химических транспортных реакций заключается в том, что твердое или жидкое вещество  $A$ , взаимодействуя по обратимой реакции с каким-либо газообразным веществом  $B$ , образует только газообразные продукты, которые после переноса в другую часть системы при изменении условий равновесия разлагаются с выделением вещества  $A$  [3]:



Преимущество данного метода в том, что он позволяет получить монокристаллы высокой степени чистоты с совершенной кристаллической решеткой при температуре ниже точки плавления вещества [3].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выращивание монокристаллов проводилось как из поликристаллического  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$ , так и из отдельных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении. В обоих случаях переносчиком являлся йод. Для проведения опыта в кварцевую ампулу была внесена лодочка с навесом полуторного селенида гадолиния ( $0,5$ – $1,0$  г) и трехкратно возогнанный йод. Во избежание потери переносчика часть ампулы, в которой находился йод, охлаждалась льдом. При этом ампула эвакуировалась до  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  мм рт. ст., после чего запаивалась и помещалась в горизонтальную двухсекционную печь. Температура в зонах печи распределена так, как показано на рис. 1.

Регулировка температуры производилась с помощью платино-платинородиевых термопар, соединенных с прибором ЭПР-09М2, с точностью  $\pm 5^\circ$ .

Перенос вещества осуществлялся из зоны  $t_2$  в зону  $t_1/t_2 > t_1$ . Продолжительность опыта не менее 120 ч. После окончания опыта ампула охлаждалась в реусиме выключенной печи.

Первые серии опытов проводились при температурном градиенте  $1050$ – $850^\circ\text{C}$ ; концентрация йода менялась от 2 до 12 мг/см<sup>3</sup>. Наилучшие результаты получены при концентрации 4–6 мг/см<sup>3</sup>.

При оптимальном количестве переносчика полученные монокристаллы представляли иглы длиной от 5 до 15 мм. Последние проверялись методом Лауз (рис. 2). Выращенные монокристаллы характеризовались  $p$ -типом проводимости.

Электропроводность и термоэдс монокристаллов измерены в интервале  $100$ – $500^\circ\text{K}$ .

Термоэдс измерена с помощью прибора V4-1.

На рис. 3 представлена температурная зависимость электропроводности для трех образцов.

Как видно из рисунка, электропроводность экспоненциально растет с температурой, при этом энергия активации, вычисленная по наклону  $\lg \sigma \sim \frac{1}{T}$ , составляет  $\sim 0,1$  эв.

Температурная зависимость термоэдс монокристалла  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$  представлена на рис. 4.

Из рисунка видно, что термоэдс также растет с температурой. Аномальное поведение монокристаллов полуторного селенида гадолиния проявляется в том, что при повышении температуры термоэдс и электропроводность возрастают, как в случае [6].

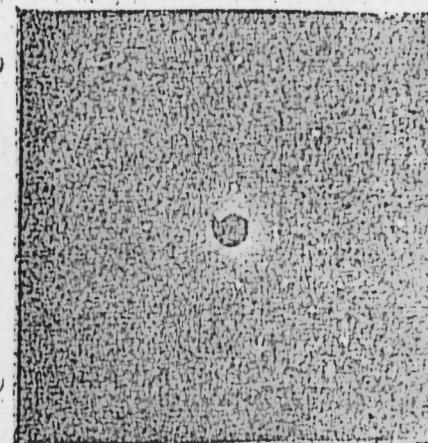


Рис. 2. Лаузограмма монокристалла  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$ .

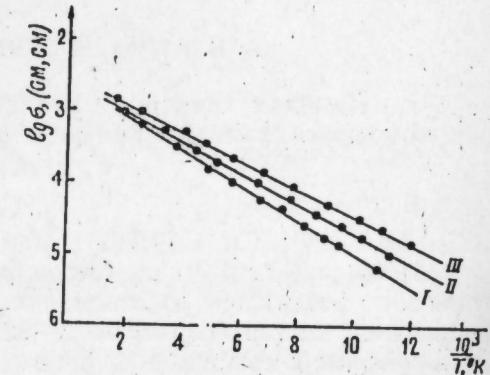


Рис. 3. Зависимость электропроводности от температуры.

Такое поведение не характерно для полупроводников, так как обычно уменьшение электросопротивления связано с увеличением концентрации носителей тока, в то время как термоэдс прямо пропорциональна логарифму концентрации. По-видимому, экспоненциальный рост электропроводности обязан экспоненциальному росту подвижности. Так как в общем она зависит от концентрации носителей.

В настоящее время нами проводится измерение подвижности и концентрация носителей монокристаллов  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$ .

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность академику Г. Б. Абдуллаеву и кандидату химических наук К. А. Шарифову за руководство работой.

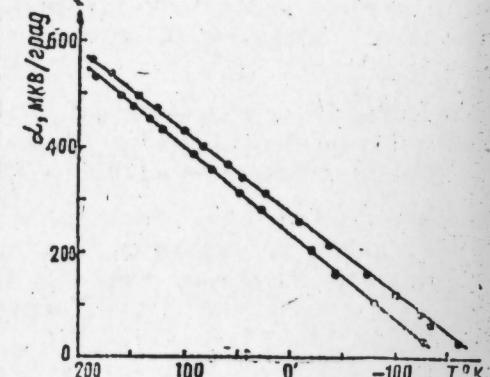


Рис. 4. Зависимость термоэдс от температуры.

### Выводы

Полуторный селенид гадолиния синтезирован непосредственно из компонентов в бомбе и методом химических транспортных реакций и переносчиком йодом ( $2$ – $12$  мг/см<sup>3</sup>) выращены монокристаллы.

Монокристаллы  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$  выращены также из  $\text{Gd}$  и  $\text{Se}$  с переносчиком йодом при тех же условиях.

Выращенные кристаллы имеют  $p$ -тип проводимости.

Измерены также электропроводность и термоэдс монокристаллов  $\text{Gd}_2\text{Se}_3$  и установлено, что  $\alpha$  и  $\lg \sigma$  растут с температурой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гаджиев С. Н., Наджафов Ю. Б., Шарифов К. А. Изв. АН Азерб. ССР, серия физ.-мат. и техн. наук, 5, 51, 1961. 2. Чижиков Д. М., Счастливый В. П. Селен и селениды. Изд. "Наука", М., 1964. 3. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Изд-во "Мир", М., 1964. 4. Сб. "Кристаллизация из газовой фазы". Под. ред. Н. Н. Шефталя. Изд-во "Мир", М., 1965. 5. Лужая Н. П., Яремба Е. И. и Медведева З. С. Вестник АН СССР, 10, 49, 1965. 6. Оболончик В. А., Лашкарев Г. В. Селениды и теллуриды редкоземельных металлов и актиноидов. Изд-во "Наукова Думка", Киев, 1966.

Институт физики

Поступило 1. VIII 1968

А. Б. Агаев, Н. З. Челилов, А. С. Аббасов

Кимјэви транспорт реаксијасы васитасилә  $Gd_2Se_3$   
моноクリсталныи алынмасы вә бә'зи физики хассәләринин  
тәдгиги

## ХУЛАСЭ

$Gd_2Se_3$  сәрбәст компонентләри бомбада синтез едилемиш вә кимјэви транспорт реаксијасы васитасилә онун моноクリсталлары алынмышдыр. Дашијычы јодтур ( $\text{h}\text{әр } \text{см}^3\text{-з } 2-12 \text{ мг}$ ).

$Gd_2Se_3$  моноクリсталлары јод дашијычысы васитасилә  $Gd$  вә  $Se$  компонентләриндән дә алынмышдыр. Моноクリсталлар  $p$  тип кечиричилијә маликдир.  $Gd_2Se_3$ -үн электриккечиричилији, термо  $EhG$  өлчүлмүш вә мүәјжән едилемишdir ки, а вә  $1g\sigma$  температур артдыгча артыр.

## АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

### ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

## ЭНЕРГЕТИКА

Ч. М. ДЖУВАРЛЫ, Г. В. ВЕЧХАЙЗЕР, В. Я. ШТЕЙНШРАЙБЕР

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ В СФЕРИЧЕСКОМ ВКЛЮЧЕНИИ В ДИЭЛЕКТРИКЕ

Задача об искажении поля, создаваемом одиночным включением в однородной изоляционной среде, возникает в нескольких областях — при анализе процессов в газовых включениях в изоляции, при рассмотрении процессов диэлектрической сепарации, при контактной зарядке частиц на высоковольтном электроде. При решении такой задачи следует учитывать как диэлектрические проницаемости, так и проводимости среды и включения [2,3]. Как будет показано ниже, важным фактором является поверхностная проводимость, которая может играть определяющую роль. Ограничимся здесь рассмотрением сферического включения.

Постановка задачи: во внешнем однородном поле  $\vec{E}_0$  находится сфера радиуса  $R$ . Относительные диэлектрические проницаемости сферы и среды равны соответственно  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , объемные проводимости —  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ ; поверхностная проводимость сферы равна  $\gamma_s$ ; поле  $\vec{E}_0(t)$  включено в момент  $t=0$  и изменяется во времени по заданному закону. Требуется определить зависимость  $E_1(t)$  для поля внутри включения.

Потенциалы для областей внутри ( $V_1$ ) и вне сферы ( $V_2$ ) могут быть представлены в виде [1]:

$$V_1 = \sum_{n=0}^{\infty} A_n r^n P_n(\cos\theta), \quad (1)$$

$$V_2 = -E_0 r \cos\theta + \sum_{n=0}^{\infty} B_n r^{-(n+1)} P_{n+1}(\cos\theta),$$

где  $r, \theta$  — сферические координаты;  $P_n$  — полиномы Лежандра;  $A_n, B_n$  — зависящие от времени коэффициенты, подлежащие вычислению.

Условие непрерывности потенциала при  $r=R$  позволяет выразить  $B_n$  через  $A_n$ . Считая, что диэлектрическая поляризация устанавливается мгновенно, запишем начальное условие для  $A_n(t)$  в виде:

$$A_1(0) = -E_1(0) = -\frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} E_0(0); A_n = 0 \text{ при } n \neq 1. \quad (2)$$

Дифференциальные уравнения для  $A_n$  можно получить, используя выражения для напряженности, вытекающие из (1), и уравнение непрерывности полного тока на поверхности сферы:

$$\gamma_2 E_{2r} - \gamma_1 E_{1r} + \epsilon_2 \epsilon_0 \frac{dE_{2r}}{dt} - \epsilon_1 \epsilon_0 \frac{dE_{1r}}{dt} + \frac{\gamma_s}{R \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (E_0 \sin \theta) = 0, \quad (3)$$

где  $E_{2r}$ ,  $E_{1r}$  — радиальные составляющие напряженности соответственно на внешней и внутренней поверхности сферы;  $E_0$  — тангенциальная составляющая напряженности.

Из полученных уравнений и (2) следует, что  $A_n(t) \equiv 0$  при  $n \neq 1$ , т. е. поле во включении остается однородным.

Уравнение для  $A_1$  имеет вид:

$$\epsilon_0 (\epsilon_1 + 2\epsilon_2) \frac{dA_1}{dT} + \left( \gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2\gamma_s}{R} \right) A_1 = -3 \left( \gamma_2 E_0 + \epsilon_2 \epsilon_0 \frac{dE_0}{dt} \right). \quad (4)$$

Отсюда следует, что постоянная времени для переходных процессов будет:

$$\tau = \epsilon_0 \frac{\epsilon_1 + 2\epsilon_2}{\gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2\gamma_s}{R}}. \quad (5)$$

При  $E_0(t) = E_{0m} \sin \omega t$  для установившегося режима

$$E_1(t) = E_{1m} \sin(\omega t + \varphi), \quad (6)$$

где

$$E_{1m} = 3E_{0m} \sqrt{\frac{\gamma_2^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_2^2}{\left( \gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2\gamma_s}{R} \right)^2 + \omega^2 \epsilon_0^2 (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)^2}}, \quad (7)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega \epsilon_0 \left( \gamma_1 \epsilon_2 - \gamma_2 \epsilon_1 + \frac{2\gamma_s \epsilon_2}{R} \right)}{\gamma_2 \left( \gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2\gamma_s}{R} \right) + \omega^2 \epsilon_0^2 \epsilon_2 (\epsilon_1 + 2\epsilon_2)}. \quad (8)$$

При  $E_0(t) = \text{const}$

$$E_1(\infty) = \frac{3\gamma_2}{\gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2\gamma_s}{R}} E_0. \quad (9)$$

Рассмотрим некоторые приложения полученных формул.

Пусть включение представляет собой газовую полость в изоляции, тогда  $\gamma_1 = 0$ . Если максимальное значение напряженности  $E_1(\infty)$  в полости больше пробивной напряженности  $E_{kp}$ , то в полости произойдет разряд (рассматривается поведение включения на постоянном напряжении). Обозначим через  $E_{kp}$  значение поля в диэлектрике, при котором начались бы разряды при отсутствии поверхностной проводимости; из (9) следует, что  $E_{kp} = \frac{2}{3} E_{pr}$ . Тогда условие появления разрядов при наличии поверхностной проводимости запишется в виде:

$$E_0 > \left( 1 + \frac{\gamma_s}{\gamma_2 R} \right) E_{kp}. \quad (10)$$

Следовательно, напряжение начала разрядов для диэлектрика со сферическим включением линейно растет при увеличении поверхностной проводимости включения. Для полости радиусом 1 мм в полиэтилене, если принять  $\gamma_s = 10^{-14} \text{ ом}^{-1}$ ,  $\gamma_2 = 10^{-13} \text{ ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$  [4], получим, что пробой наступит при  $E_0 > 100 E_{kp}$ . Таким образом, поверхностная проводимость может резко увеличить напряжение начала ионизационных процессов на постоянном напряжении.

Из соображений симметрии следует, что плоскость, проходящая через центр включения перпендикулярно полю, имеет постоянный потенциал. Поэтому проведенные выше расчеты позволяют дать решение и следующей задачи: на плоскую металлическую заряженную поверхность, создающую поле  $E_0$ , в момент  $t=0$  помещается незаряженная полусфера. Требуется рассчитать кинетику контактной зарядки, учитывая как объемные проводимости тела и среды, так и поверхностную проводимость тела.

Величину заряда полусфера  $q(t)$  можно найти, вычислив по приведенным выше значениям потенциалов плотность свободного заряда и проинтегрировав ее по поверхности тела. В результате найдем:

$$q(t) = q_{lim} \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right), \quad (11)$$

где

$$q_{lim} = 3\pi \epsilon_0 R^2 \frac{\gamma_1 \epsilon_2 - \gamma_2 \epsilon_1 + \frac{2\gamma_s \epsilon_2}{R}}{\gamma_1 + 2\gamma_2 + \frac{2\gamma_s}{R}}, \quad (12)$$

а постоянная времени  $\tau$  определяется формулой (5).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Страттон Дж. А. Теория электромагнетизма. М.—Л., 1948. 2. Кузьмин Д. В. Дипольные моменты диэлектрических и полупроводниковых частиц. ЖТФ, 26, 1180, 1956. 3. Rogers E. C., Skirrige D. J. Gaseous discharge phenomena in high-voltage d. c. cable dielectrics, Proc. JEE, 107, № 33, 241, 1960 4. Анирианов К. А. Высокомолекулярные соединения для электрической изоляции. М.—Л., 1961.

Институт энергетики

Поступило 13. V 1968

Ч. М. Чуварлы, Г. В. Вечхајзер, В. Ј. Штејншрајбер

Диелектрикләрни сферик бағланмасындакы просесләре  
сәтті мұғавимәтләринин тәсирі

#### ХУЛАСЭ

Мәгаләдә харичи электрик саһесинде јерләшдирилмиш гејри-мәһдуд диелектрик ин дахилиндәки сферик бағланманың сәтті мұғавимәттін иәзәрә алмагла, онуң ичәрисиндең саһә тә'жүн едилмишdir. Сабит вә дәјишиң саһә һалларына бахылыштырылған. Мұғажәнләшдирилмиш диелектрик, сәтті мұғавимәтті иәзәрә алдығда белә, сферик бағланмада саһә бирчинсли галыр. Тәдгигатларын нәтичәсін сферик бағланмасы олар диелектрикләрдәки ионлашма просесләринин башланғыч кәркинилигинин һесабланмасына вә јүкләнмиш мүстәвидә ѡарымсферик зәррәчијин контакт јүкләмәсі мәсәләсінә тәтбиғ олуимушдур.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. О. АФУЗОВА, П. Ф. РЗА-ЗАДЕ

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  ПРИ  $70^\circ\text{C}$ 

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

Сложное взаимодействие боратов различных металлов с хлоридами необходимо для понимания генезиса боратных минералов и их метаморфоз.

Для выяснения происхождения природных боратов значительный интерес представляет изучение многокомпонентных систем в широком интервале температур.

Следует заметить, что авторами [1, 2, 3, 4, 5] изучено влияние хлористого натрия на кальциевые и магниевые бораты в системах:  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  при  $25, 70^\circ\text{C}$ , а также подробно исследовано влияние хлористого магния на магниевые бораты в системе  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $25, 70^\circ\text{C}$ .

Ранее нами также было изучено влияние хлористого магния на трехкомпонентную боркальциевую систему при  $25^\circ\text{C}$ . В настоящей работе рассматриваются результаты исследования изотермы растворимости многокомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $70^\circ\text{C}$ . Система эта изучается нами впервые. Для исследования указанной системы был использован изотермический метод растворимости.

Исходными веществами являлись перекристаллизованная борная кислота, шестиводный хлористый магний, свежепрокаленная при  $500^\circ$  окись кальция и дистиллированная вода, также были синтезированы бораты такие, как триборат кальция  $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , иньонит  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  и моноборат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Опыты проводились в сосуде для определения растворимости емкостью 100–150 мл. Смесь без предварительного нагрева выдерживалась в термостате при постоянном перемешивании, в течение длительного времени, до установления равновесия.

Исследования проводились исходя из составов соответствующих узловым точкам тройной системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$  (эвтектических и переходных) при  $70^\circ\text{C}$  [6]. К раствору, насыщенному обеими солями, в присутствии соответствующих двух твердых фаз, добавлялся небольшими порциями третий компонент—хлористый магний до насыщения раствора уже тремя твердыми фазами. Применяя такую методику исследования растворимости четверной системы, можно было установить составы растворов на эвтектической линии кристаллизации двух фаз,

которая соответствует исходной узловой точке тройной системы. Равновесие как трехкомпонентной, так и четверной устанавливается крайне медленно.

Контроль за процессом велся путем периодического отбора жидкой фазы на анализ и сравнения результатов химического анализа. Состав твердой фазы определялся химическим анализом, идентифицировался рентгенографическим, термографическим и кристаллооптическим методами. Химический анализ жидкой и твердой фаз производился следующими методами: магний—трилонометрическим титрованием в присутствии хром-синего в качестве индикатора, хлор—аргентометрическим титрованием по методу Мора. Бор—титрованием 0,1 N раствором NaOH в присутствии маннита. Результаты исследования приведены в табл. 1 и на рисунке.

Диаграмма четверной системы изображается в виде тетраэдра, проектированием на плоскость лучами, выходящими из вершины обозначающей воду. На диаграмме отложены в весовых процентах три компонента  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgCl}_2$  по трем направлениям параллельным соответствующими осям.

Изученная многокомпонентная система является взаимной, поскольку происходит образование очень незначительного количества  $\text{CaCl}_2$ , которое трудно учесть. В связи с этим при построении диаграммы количество последнего не учитывалось.

На диаграмме ограничено восемь полей, соответствующих различным фазам, кристаллизующимся в этой системе: борная кислота, триборат кальция, девятиводный дикальций триборат, гидроборатит, тетрагидрат монобората кальция, гидроокись кальция, гидроокиси хлорид и бишофит.

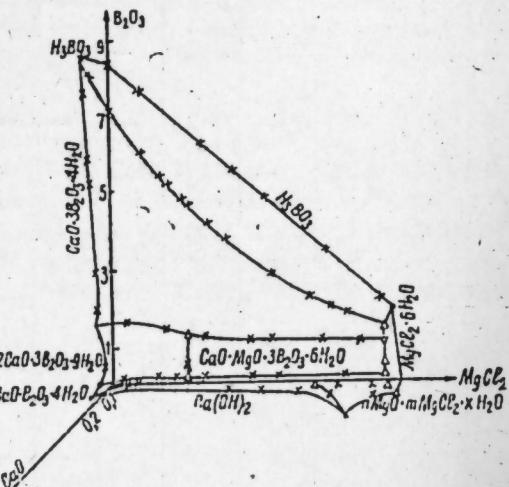
В системе обнаружен борат гидроборатит с оптическими константами  $N_g=1,572$   $N_p=1,522$ , полученный борат идентифицировался термографически, рентгенографически. Гидроборатит кристаллизуется между полями иньонита и монобората кальция.

Необходимо отметить, что гидроборатит считался редким борным минералом. Первые попытки по синтезу гидроборатита были сделаны А. Р. Николаевым и др. [6]. Полученные кристаллы гидроборатита содержали смесь аморфного продукта.

Н. М. Селиванова [7] синтезировала гидроборатит при действии воды на колиборит в присутствии гипса, Спирягина [8] исследовала растворимость гидроборатита в растворах гипса и галита, а также в чистой воде.

В нашем случае—при наличии хлористого магния борат кальция (иньонит) переходит в гидроборатит, причем превращение это происходит в интервале  $\text{pH}=7,4-8$ , т. е. в нейтральной и слабощелочной части диаграммы изменений не происходит.

В системе кристаллизация гидроборатита начинается на десятые сутки.



Изотерма растворимости системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $70^\circ\text{C}$ .

Изотерма системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $70^\circ\text{C}$

	Состав жидкой фазы, %				Состав твердой фазы			Состав твердой фазы	
	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{H}_2\text{O}$	
1	8,56	—	—	91,44	—	—	—	—	$\text{H}_3\text{BO}_3$
2	2,03	—	36,6	61,37	—	—	—	—	$\text{H}_3\text{BO}_3 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
3	—	—	38,6	2,0	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	9,2	0,171	—	90,63	—	—	—	—	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
5	8,6	0,121	2,144	11,35	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3$
6	2,00	0,082	33,01	64,91	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
7	2,01	0,121	37,10	60,77	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ng}=1,561$
8	8,2	0,155	—	91,645	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ Ng}=1,482$
9	2,60	0,089	—	97,40	62,07	16,27	—	21,66	$\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ng}=1,561$
10	1,53	0,092	—	98,377	45,21	24,07	—	30,72	$+2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \text{ Ng}=1,480$
11	1,86	0,07	3,2	94,87	—	—	—	—	$\text{Ng}=1,525$
12	1,600	0,05	6,08	92,27	47,82	20,70	0,55	31,43	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
13	1,501	0,07	10,72	87,65	51,02	14,82	10,0	24,20	$+ \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
14	1,301	0,032	12,04	86,628	—	—	—	—	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ng}=1,503$
15	1,30	0,065	19,02	79,07	—	—	—	—	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ng}=1,525 \text{ Ng}=1,503$
16	1,27	0,04	22,11	76,58	51,0	14,60	9,801	24,61	$\text{Ng}=1,525 \text{ Ng}=1,503$
17	1,22	0,046	33,12	65,614	—	—	—	—	$\text{Ng}=1,572 \text{ Ng}=1,522$
18	1,20	0,0501	35,8	64,00	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
19	0,332	0,043	2,101	97,524	41,3	24,0	0,88	34,120	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ng}=1,538 \text{ Ng}=1,525$
20	0,331	0,040	9,130	90,50	—	—	—	—	$\text{Ng}=1,504 \text{ Ng}=1,498$
21	0,710	0,07	10,710	88,51	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
22	0,409	0,050	31,05	68,49	45,30	13,30	10,96	30,44	$+ 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
23	0,401	0,05	12,5	87,41	—	—	—	—	$2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
24	0,410	0,051	18,00	81,54	—	—	—	—	$\text{Ng}=1,573 \text{ Ng}=1,526$
25	0,405	0,05	38,06	61,49	—	—	—	—	$\text{Ng}=1,525 \text{ Ng}=1,498$
26	1,45	0,043	12,42	86,087	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
27	1,45	0,070	18,76	79,72	51,0	14,82	10,10	24,08	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
28	1,20	0,07	36,03	62,70	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
29	0,217	0,052	2,35	97,481	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
30	0,601	0,150	5,90	93,389	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
31	0,576	0,145	11,70	87,58	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
32	0,602	0,150	21,20	78,05	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
33	0,603	0,100	24,12	75,18	32,45	28,35	—	29,20	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
34	0,601	0,150	28,02	71,24	—	—	—	—	$n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{ вэ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
35	0,576	0,130	32,50	66,80	—	—	—	—	$\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
36	0,612	0,11	36,03	63,30	—	—	—	—	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
37	0,601	0,05	37,03	62,32	—	—	—	—	$n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{ вэ MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
38	0,005	0,16	—	99,79	—	—	—	—	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
39	—	0,07	8,44	90,79	—	—	—	—	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
40	—	0,075	11,92	88,00	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
41	—	0,071	18,25	81,68	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
42	—	0,07	24,95	75,00	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
43	—	0,101	34,99	65,00	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
44	—	0,040	37,10	62,86	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
45	—	0,070	38,13	61,80	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
46	—	0,050	39,07	60,88	—	—	—	—	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Сильнощелочная область диаграммы ограничена полями кристаллизации гидроокиси кальция и оксихлорида, который впервые был получен при исследовании трехкомпонентной системы  $\text{CaO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $70^\circ\text{C}$ . В многокомпонентной системе оксихлорид был получен в форме хорошо выраженных игольчатых кристаллов, совместно с четырехводным моноборатом кальция. В интервале концентраций хлористого магния до 34 вес. % получается гидроокись кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а при концентрации  $\text{MgCl}_2$  от 28 до 30 вес. % образуется оксихлорид магния.

Полученные результаты дают основание предположить, что в природных условиях гидроборат образуется в результате влияния хлористого магния на кальциевые бораты при определенных температурных условиях.

### Выводы

Впервые изучена система  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $70^\circ\text{C}$  и построена стабильная диаграмма растворимости, которая ограничена восьмью полями кристаллизации твердых фаз: борная кислота, триборат кальция, девятиводный дикальций триборат, гидроборат, тетрагидрат моноборат кальция, гидроокись кальция, гидрооксихлорид и бишофит.

Границы кристаллизации основных боратов в изученной системе при  $70^\circ\text{C}$  гидроборат кристаллизуется путем взаимодействия девятиводного дикальций трибората и четырехводного монобората кальция с хлористым магнием.

### ЛИТЕРАТУРА

- Рза-заде П. Ф. Физико-химические исследования борсодержащих систем и разработка процесса получения борных соединений из водных растворов. Баку, 1965.
- Рза-заде П. Ф., Ганф К. Л. Физико-химическое изучение кальциевых боратов. Азерб. хим. журн., № 6, 1964.
- Багиров Г., Седельников Г. С., Рза-заде П. Ф. Исследование системы  $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Жур. неорг. хим. Изд. АН СССР, т. 10, вып. 8, 1965.
- Абдурагимова Р. А., Седельников Г. С. и Рза-заде П. Ф. Исследование в области химии. Изд. АН Азерб. ССР. Баку, 1965.
- Рза-заде П. Ф., Афузова А. О. Изотерма растворимости системы  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$ . Исследование в области неорганической и физической химии, 1967.
- Селиванова Н. М. ДАН СССР, 1938.
- Селиванов Н. М., Николаев А. В. Синтез гидробората. ДАН СССР, XX, 1938.
- Справкин Н. И. Труды всесоюз. ин-та Галургии. XXVIII, 1953, стр. 77.

Институт неорг. и физ. химии

Поступило 20. IX 1968

А. О. Афузова, П. Ф. Рза-заде

### $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ системинин $70^\circ\text{C}$ -дэ һэллолма изотерми

#### ХУЛАСЭ

$\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ -дэн ибарэйт систем  $70^\circ\text{C}$ -дэ өјрэнүүлүштүр. Системдэ сәккүз бәрк фаза алымышдыр:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $n\text{MgO} \cdot m\text{MgCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  вэ  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Нэмийн системин инонт вэ калсийн моноборат минералларына магнезий хлоридин тэ'сир ийн эсийнде онларын һидроборасит минералына чөврилмэсүү мүшәнидэ олунмушдур. Системдэ илк дэфэ олараг тэмиз һидроборасит алымышдыр.

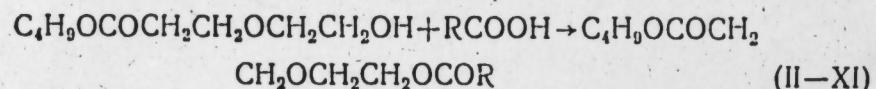
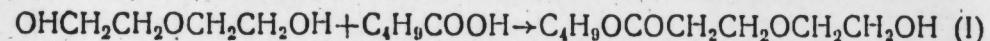
Тэдгигаттарын ийн эсийн көстэрмиштүр ки, тэбийэтдэ һидроборасит мүэйлжэн температур шэрантиндэ магнезий хлоридин калсийн бораттара тэ'сир ийн эсийнде эмэлэ кэлир.

Шамхал МАМЕДОВ, Э. Ш. МАМЕДОВ, А. М. МУСТАФАЕВ,  
Ш. А. СУЛЕЙМАНОВА

СИНТЕЗ АЛКОКСИМЕТИЛОВЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ  
ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Ранее было показано, что аллоксимилиловые эфиры многоатомных спиртов обладают пестицидной активностью [1—3], а некоторые из них являются хорошими пластикаторами [4]. Представляет интерес синтез аллоксимилиловых и сложных эфиров диэтиленгликоля для исследования в качестве биологически активного пластикатора.

Целью настоящей работы является синтез ранее неописанных сложных эфиров моновалерианатдиэтиленгликоля (I) и изучение некоторых других химических превращений последнего. Эти сложные эфиры (II—XI) нами были получены действием карбоновых кислот на (I) с удалением воды, выделившейся при реакции, бензолом в виде азеотропной смеси в установке с водоотделителем типа Дина и Старка.

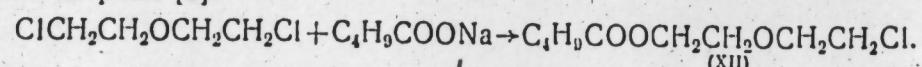


R=CH<sub>3</sub>(II), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(III), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (IV), изо.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (V),

и.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(VI), и.-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>(VII),

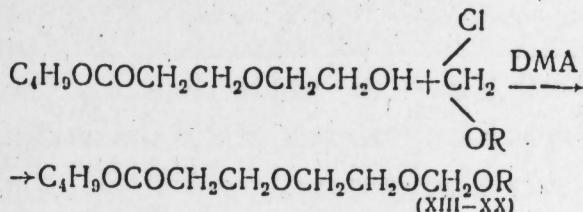
C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>(VIII), C<sub>7</sub>H<sub>15</sub> (IX), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(Cl<sub>2</sub>)OCH<sub>2</sub>(X), нафтен (XI).

Эфиры (I—XI) синтезированы впервые. Для доказательства строения эфиров (II—XI) нами был проведен встречный синтез веществ (II—IV). Для этого на ββ'-дихлорэтиловый эфир действовали валериановокислым натрием [5].



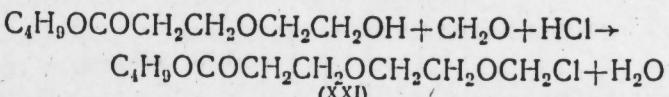
На полученный хлорид (XII) действовали уксуснокислым калием, пропионовокислым натрием и маслянокислым калием. Константы синтезированных соединений совпали с константами эфиров (II—IV). Нами был синтезирован ряд ранее неописанных аллоксимилиловых эфиров

моноэфира (I). Эти аллоксимилиловые эфиры (XIII—XX) нами были синтезированы по „щелочному методу синтеза эфиров [6] действием α-хлорметилалкиловых эфиров на моноэфир (I) в присутствии диметиланилина

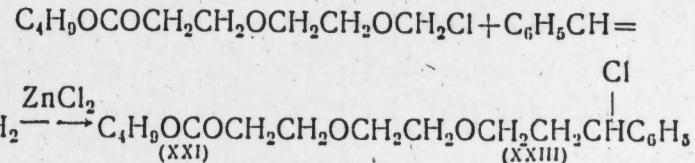
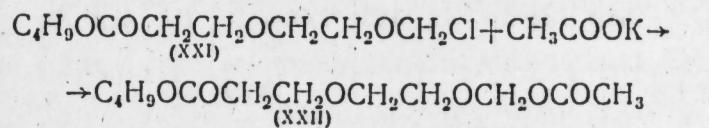


R=CH<sub>3</sub>(XIII), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(XIV), 1-и.-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(XV), изо.-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>(XVI), и.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(XVII), изо.-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>(XVIII), и.-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>(XIX), изо.-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>(XX).

Наличие гидрооксильной группы в исходном веществе (I) дает возможность получить α-хлорметиловый эфир данного карбинола (XXI), если в эквимолекулярную смесь (I) и параформа в бензоле пропускать ток сухого HCl до насыщения.



В соединении (XXI) атом хлора находится в α-положении по отношению к кислороду, в результате чего теоретически он должен быть очень подвижным. И действительно, обменная реакция между (XXI) и уксуснокислым калием идет при относительно низкой температуре (60°C) за 5 ч, а со стиролом α-хлорэфир (XXI) конденсируется при атмосферном давлении и комнатной температуре в присутствии ZnCl<sub>2</sub> качества катализатора [7—9].



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моновалеринат диэтиленгликоля (I).

В трехгорлую круглодонную колбу, снаженную водоотделителем и обратным холодильником, помещается 530 г диэтиленгликоля, 255 г валериановой кислоты, 300 мл бензола и 0,5 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Перемешивают при т-ре 80—85°C до полного прекращения выделения воды в водоотделителе. Продукты реакции разлагают водой, извлекают бензолом. Соединенные вытяжки промывают 5%-ным р-ром Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и водой. Сушат сульфатом натрия и после отгонки растворителя вакуумной разгонкой выделяют 438 г моноэфира (I).

Ацетат β-валерианоксидиэтиленгликоля (II). В колбу помещают 13 г (I), 8 г ледяной уксусной кислоты, 50 мл безводного

## Свойства синтезированных соединений

№	% выхода	Т. кип. (P.m.)	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$MR_D$		Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					найд.	выч.	C	H		C	H
I	91	123—124/6	1,4380	1,0283	48,50	48,71	56,49	9,73	$C_9H_{18}O_4$	56,84	9,47
II	51	132—133/6	1,4340	1,0390	58,14	58,04	56,63	9,80	$C_{11}H_{20}O_5$	56,90	8,62
III	69	139—140/8	1,4360	1,0297	62,47	62,69	57,13	8,69	$C_{12}H_{22}O_5$	58,53	8,94
IV	71	137—138/3	1,4350	1,0162	66,88	67,33	58,91	8,63	$C_{13}H_{24}O_5$	60,00	9,23
V	62	142—143/2	1,4336	0,9902	71,99	71,98	58,62	8,49	$C_{14}H_{26}O_5$	61,31	9,49
VI	68	178—179/14	1,4364	0,9955	72,02	71,98	59,83	9,40	$C_{14}H_{28}O_5$	61,31	9,49
VII	60	181—182/9	1,4370	0,9806	76,94	76,63	59,67	9,45	$C_{15}H_{29}O_5$	62,50	9,72
VIII	70	184—185/4	1,4410	0,9795	81,42	81,27	61,47	9,47	$C_{16}H_{30}O_5$	63,57	9,93
IX	74	194—197/6	1,4410	0,9390	86,12	85,92	60,96	9,42	$C_{17}H_{32}O_5$	64,55	10,12
X	41	226—228/2	1,5100	1,2496	94,06	93,77	62,72	9,98	$C_{17}H_{32}O_6Cl_2$	51,90	5,59
XI	76	170—265/2	1,4630	0,9880	—	—	62,68	9,93	$C_9H_{17}O_3Cl$	—	—
XII	38	127—129/10	1,4400	1,0512	52,28	52,01	51,48	8,30	$C_9H_{17}O_3Cl$	51,79	8,14
XIII	49	116—117/2	1,4284	1,0114	59,57	59,70	56,24	9,49	$C_{11}H_{22}O_3$	56,41	9,40
XIV	52	122—123/4	1,4280	0,9941	64,19	64,35	56,35	9,54	$C_{12}H_{24}O_5$	58,06	9,75
XV	56	130—131/4	1,4270	0,9716	69,14	68,99	58,48	9,59	$C_{13}H_{26}O_5$	59,54	9,92
XVI	67	129—130/6	1,4230	0,9687	68,86	68,99	57,61	9,59	$C_{13}H_{28}O_5$	59,54	9,92
XVII	42	144—145/3	1,4300	1,9678	73,66	73,64	60,56	9,86	$C_{14}H_{28}O_5$	60,86	10,14
XVIII	57	150—151/10	1,4300	1,9657	73,82	73,64	60,90	9,98	$C_{14}H_{28}O_5$	60,86	10,14
XIX	55	169—170/5	1,4280	1,9589	77,81	78,29	60,64	9,94	$C_{15}H_{30}O_5$	62,06	10,34
XX	55	167—169/9	1,4290	1,9506	78,64	78,29	61,82	10,51	$C_{15}H_{20}O_5$	62,06	10,34
XXI	38	130—133/3	1,4480	1,0942	58,34	58,26	61,87	10,43	$C_{10}H_{18}O_4Cl$	50,43	7,96
XXII	30	147—149/5	1,4384	1,0698	64,33	64,29	55,10	8,50	$C_{12}H_{22}O_6$	54,96	8,39
XXIII	35	160—161/3	1,4600	1,0222	91,76	91,77	65,61	8,40	$C_{18}H_{27}O_4Cl$	63,06	7,88

- Хлор найд., % 18,38, 18,29; выч., % 18,06
  - Хлор найд., % 17,18, 16,99; выч., % 17,03
  - Хлор найд., % 14,79, 15,13; выч., % 14,88
  - Хлор найд., % 10,00, 10,23; выч., % 10,36

бензола и 1 мл конц.  $H_2SO_4$ . Перемешивают при 80–85°C до полного прекращения выделения воды в водоотделителе. Продукты реакции разлагают водой, 2 раза экстрагируют бензолом. Соединенные вытяжки промывают 5%-ным р-ром  $Na_2SO_3$  и водой, сушат над  $Na_2SO_4$ . После отгонки растворителя вакуумной разгонкой выделяют 8 г эфира (II). В аналогичных условиях получены 9 сложных эфиров (III–XI).

Метоксиметиловый эфир  $\beta$ -валерианок сидиэтilenгликоля (XIII). В реакционную колбу помещается 13 г (I), 20 г диметиленанилина, 60 мл бензола и при охлаждении 10°C прикапывается 12 г  $\alpha$ -хлордиметилового эфира. Перемешивают 5 ч при 45—50°C, затем содержимое колбы разлагают водой, бензольные вытяжки промывают 5%-ным  $H_2SO_4$ , 2%-ным р-ром  $Na_2SO_3$  и водой, сушат над  $Na_2SO_4$ . После отгонки растворителя вакуумной разгонкой выделяют 8 г эфира (XIII). Аналогично были получены аллоксиметиловые эфиры (XIV—XX).

β-хлор-β'-валерианоксид и этиловый эфир (XII). В колбу помещается 87 г ββ'-дихлордиэтилового эфира, 36 г валериановокислого натрия. Перемешивают 8 ч при температуре 160–170°C и по окончании реакции разлагают водой, экстрагируют бензолом, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Вакуумной разгонкой выделяют 26 г эфира (XII).

Пропионат β-валерианоксидиэтиленгликоля (III). В колбу помещается 20 г (XII), 5 г пропионовокислого натрия. Смесь перемешивается при 145—150°С в течение 10 ч. Затем содержимое колбы разлагают водой, экстрагируют бензолом, после отгонки растворителя разгонкой выделяют 4 г (III). Аналогично были получены еще эфиры (II—IV).

а-хлорметиловый эфир  $\beta$ -валерианоксигидиэтиленгликоля (XXI). В смесь 90 г (I), 15 г параформа и 50 мл, бензола пропускают сухой HCl до насыщения. Отделяют водный слой, а из верхнего делают бензольную вытяжку. Сушат над  $\text{CaCl}_2$ . После отгонки растворителя вакуумной разгонкой выделяют 45 г (XXI). Ацетоксиметиловый эфир  $\beta$ -валерианоксигидиэтиленгликоля (XXII). В колбу помещается 20 г (XXI), 10 г уксуснокислого калия, 50 мл бензола. Содержимое колбы перемешивается при 60–65°C в течение 5 ч. Смесь разлагают водой, делают бензольные вытяжки, сушат над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Разгонкой выделяют 8 г эфира (XXII).

т-хлор- $\gamma$ -фенилпропиловый эфир моновалерианата диэтиленгликоля XXIII).

В колбу помещается 20 г (XXI), 1 г безводного  $ZnCl_2$  и 50 мл сухого бензола. При перемешивании и т-ре 20°C по каплям прикарпывается 8 г свежеперегнанного стирола. Перемешивают 8 ч, разлагают водой, экстрагируют бензолом, сушат над  $Na_2SO_4$ . После отгонки растворителя разгонкой выделяют 12 г эфира (ХХIII).

## Выводы

1. По „щелочному“ методу синтеза эфиров синтезированы метокси-, этокси-, *n*-бутокси-, изо-бутокси-, *n*-пентоксиметиловые эфиры моновалерианата диэтиленгликоля, ранее не описанные в литературе.

2. Показано, что этерификацией моновалерианата диэтиленгликоля карбоновыми кислотами в присутствии  $H_2SO_4$  в качестве катализатора легко получаются сложные эфиры. Данным методом синтезировано 8 ранее не описанных в литературе сложных эфиров моновалерианата диэтиленгликоля.

3. Впервые из моновалерианата диэтиленгликоля был получен  $\alpha$ -хлорметиловый эфир  $\beta$ -валерианоксиэтиленгликоля.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мамедов Шамхал. Простые галоидэфиры и их биологическая активность. Азернешир, 1966. 2. Мамедов Ш. А., Аванесян М. А., Осипов О. Б., Гришиня В. Н. Авт. свид. СССР № 136981, 1960, бюлл. изобр. № 16, 1961. 3. Мамедов Ш. А., Джалилов Т. Н., Осипов О. Б., Сеид-Рзаева З. М. Авт. свид.

СССР, № 151 152, 1961, бюлл. изобр. № 20, 1961. 4. Франц. пат. 898 373. 299. 1943/20, 1945. 5. Crother Z. H., Koch J. A., Pittenger W. N. J. Am. Chem. Soc., 47, 1173. 1925. 6. Мамедов Шамхал. Изв. Аз. ФАН СССР, № 4, 1942, № 5, 24, 1943. Простые эфиры гликолов. Изд. АН Азерб. ССР, 1961. 7. Мамедов Шамхал, Хыдыров Д. Н. ЖОХ, 31, 3905, 1961. 8. Мамедов Шамхал, Хыдыров Д. Н. ЖОХ, 33, 45, 1963. 9. Хыдыров Д. Н. Автореф. канд. дисс., ИНХП, Баку, 1964.

## *Институт нефтехимических процессов*

Поступило 17. III 1969

Шамхал Мәммәдов, Е. Ш. Мәммәдов, А. М. Мұстафаев, Ш. А. Сүлеіманова

## ХИМИЯ

## Диетиленгликолун алкокси вә мүрәккәб ефиirlәринин синтези

ХУЛАСӘ

Мәгаләдә бәсит ефирләриң синтези үчүн „гәләви“ метод шәрәнти-  
дә  $\alpha$ -хлорметилалкил ефирләринин моновалерианат диетиленгликола-  
тә’сири нәтижәсіндә һәм ин спиртни алкоксиметил вә мұрәккәб ефир-  
ләринин синтезіндән, бир сыра кимјеви чәврилмәсіндән бәйс олун-  
мушдур. Тәдигітлар нәтижәсіндә моновалерианат диетиленгликолун  
алкокси вә мұрәккәб ефирләринин әдебијатда мә’лум олмаған 23 жени  
нұмајәндәсі синтез едилмиш, физики-кимјеви хасселәри өјрәнилмиш-  
дир.

## АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫНЫН МЭ'РУЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

TOM XXV

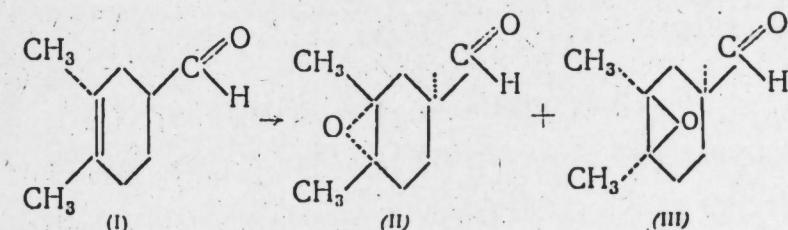
No. 10

1969

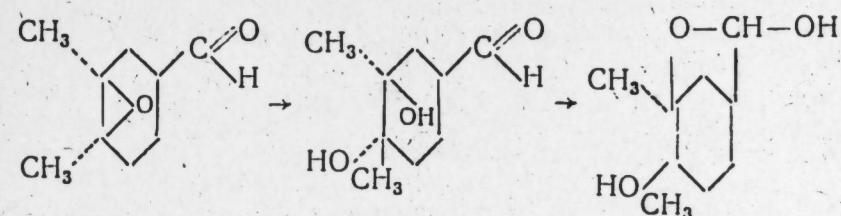
М. М. МОВСУМЗАДЕ, А. Л. ШАБАНОВ, А. С. КЯЗИМОВ, Ф. Х. АГАЕВ

## ЭПОКСИДИРОВАНИЕ $\Delta^3$ -ТЕТРАГИДРОБЕНЗОЙНОГО АЛЬДЕГИДА

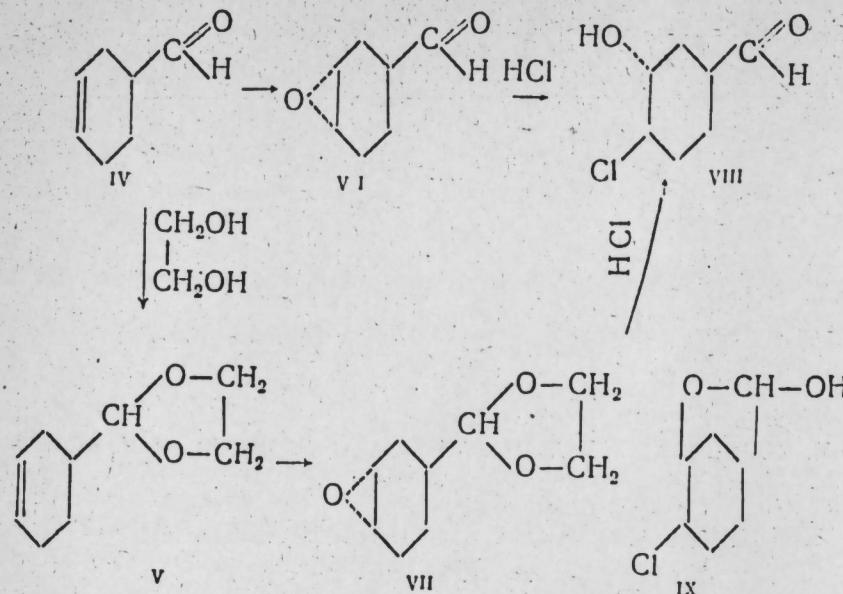
Эпоксидирование непредельных альдегидов циклогексанового ряда представляет интерес, так как химия соединений этого ряда почти не изучена. Этому вопросу посвящены проведенные нами исследования, где установлено, что при эпоксидировании 3,4-диметил- $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида (1) образуется смесь обоих возможных транс- и цис-эпоксиальдегидов II и III.



Альдегидная группа при этом не окисляется. Одним из продуктов превращений этих эпоксиальдегидов- $\alpha$ -гликоль, легко образуют кристаллические лантолы, что дает возможность определить строение подобных  $\alpha$ -гликолей.



В свете этих результатов представлялось интересным изучить эпоксидирование  $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида. Выяснено, что в отличие от 3,4-диметил- $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида окисление этого альдегида протекает стереоспецифично и образуется единственный транс-эпоксиальдегид. Строение последнего доказано химическими превращениями, а также изучением ИК-спектров как эпоксиальдегида, так и продуктов его превращений.



Эпоксидирование этиленацетала V приводит также к трансэпокси-ацеталю VII.

Эпоксиальдегид VI и эпоксиацеталь VII при обработке соляной кислотой приводят к смеси хлоргидринов VIII с т. пл.  $171^\circ$  и  $145^\circ$ . Эти хлоргидрины при нагревании независимо от условий не приводят к хлорлактону IX, что доказывает транс-расположение гидроксильной альдегидной групп. Следовательно, исходные эпоксида имеют транс-расположение функциональных групп.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Окисление $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида (IV)

К раствору 33 г (0,3 моля) альдегида IV в 120 мл хлороформа в течение 40 мин прибавлялось 32 г (0,36 моля) 85% надуксусной кислоты при охлаждении и перемешивании. После прибавления всей кислоты перемешивание продолжалось еще два часа при комнатной температуре. Хлороформенный раствор промывали водой, 5%-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$ , дистиллированной водой и сушили над  $\text{MgSO}_4$ . Хлороформ отгонялся, из полученного остатка вакуумной перегонкой было выделено 18 г транс-эпоксиальдегида IV с т. кип.  $79-81^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}=1,4650$ ;  $d_4^{24} 0,9829$ .

Найдено: М. в. 125,5;  $MR_D$  33,01; С 65,25; Н 8,01%

Вычислено: М. в. 126,0;  $MR_D$  32,07; С 66,67; Н 7,94%.

#### 2. Синтез этиленацетала $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида (V)

К раствору 55 г (0,5 моля) альдегида IV в 60 мл бензола прибавлялось 31 г (0,5 моля) этиленгликоля и 5 капель 85% ортофосфорной кислоты. В приборе Дина и Старка раствор кипятили до прекращения выделения воды. Содержимое колбы охлаждалось до комнатной температуры, промывалось 10%-ным раствором соды, дистиллированной водой. После сушки над прокаленным поташом бензол отгонялся и из остатка вакуумной дистилляцией при температуре 78-

$79^\circ/7$  мм был выделен (49 г) этиленацеталь- $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида с  $n_D^{20}=1,4783$ ;  $d_4^{20}=1,0732$ .

Найдено: М. в. 153,2;  $MR_D$  42,12; С 69,88; Н 8,97%  
Вычислено: М. в. 154;  $MR_D$  42,42; С 70,13; Н 9,09%

#### 3. Окисление этиленацетала V

К раствору 55 г (0,35 моля) ацетала в 250 мл хлороформа при охлаждении и перемешивании по каплям прибавлялось 50 г 87% надуксусной кислоты в течение двух часов. После прибавления кислоты перемешивание продолжалось еще три часа. Затем реакционная смесь обрабатывалась так же, как и в опыте 1. Вакуумной дистилляцией было выделено 47 г эпоксиэтенацетала  $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида (VII) с т. кип.  $116-118^\circ/7$  мм,  $n_D^{20}=1,4797$ ;  $d_4^{20}=1,1432$ .

Найдено: М. в. 168;  $MR_D$  42,25; С 62,97; Н 8,44%  
Вычислено: М. в. 170;  $MR_D$  42,59; С 63,53; Н 8,23%.

#### 4. Действие соляной кислоты на эпоксиальдегид VI

К 15 г эпоксиальдегида прибавляли 20 г конц. соляной кислоты. Реакция протекает с разогреванием. Из реакционной среды выпали 40 г кристаллического вещества с т. пл.  $128-140^\circ$ . Кристаллическую массу промывали водой и сушили в вакууме. После кристаллизации из системы растворителей ацетон-ксиол (1:1) получено кристаллическое вещество с т. пл.  $165^\circ$ , которое после двухкратной кристаллизации имеет постоянную т. пл.  $170^\circ$ , отвечающую одному из изомеров хлоргидрина VIII.

Найдено: М. в. 162,5; С 51,2; Н 6,91; 20,98%  
Вычислено: М. в. 161,8; С 51,69; Н 6,77; 21,85%.

Из маточного раствора при стоянии выпадают белые кристаллы с т. пл.  $135^\circ$ , которые после двухкратной кристаллизации имели постоянную т. пл.  $145^\circ$ , отвечающую хлоргидрину VIII.

#### 5. Действие соляной кислоты на эпоксиацеталь VII

Раствор 20 г эпоксиэтенацетала и 15 г конц. соляной кислоты кипятился в течение 2 ч. По окончании реакции раствор нейтрализовался, затем выпаривался досуха. Сухой остаток многократно экстрагировался смесью растворителей (ацетон-ксиол). Вытяжки сушили над  $\text{MgSO}_4$ . После отгонки большей части растворителя выпали кристаллы с т. пл.  $163^\circ$ , после перекристаллизации которых из смеси тех же растворителей получены кристаллы хлоргидрина VIII с т. пл.  $171^\circ$ , который не дает депрессию с заведомым образцом. Из маточного раствора после стояния выпали кристаллы с т. пл.  $124^\circ$ , из которого после двухкратной кристаллизации из тех же растворителей выделен хлоргидрин с т. пл.  $145^\circ$ .

Найдено: М. в. 162,6; С 51,3; Н 6,97; Сl 21,11%.

#### Выводы

Установлено, что реакция эпоксидирования  $\Delta^3$ -тетрагидробензойного альдегида и его этиленацетала протекает стереоспецифично. Действием соляной кислоты установлены конфигурации полученных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

Мовсумзаде М. М., Шабанов А. Л., Агаев Ф. Х. ДАН Азерб. ССР  
серия химич., № 4, 1967.

АзИНХ

Поступило 15. XI 1968

М. М. Мөхсүнзадә, А. Л. Шабанов, А. С. Казымов, Ф. Х. Агаев

### $\Delta^3$ -тетраидробензој алдеїдинин епоксидләшмәси

#### ХУЛАСӘ

Мәгаләдә  $\Delta^3$ -тетраидробензој алдеїдинин епоксидләшмә реакцияндан бәһс едилмишdir. Алынан епоксидин гурулушу кимјәви чеврилмәләрлә тәсдиг олунмушdur.

#### ХИМИЯ

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

Э. А. АГАЕВА, Н. П. КУРНОСОВА, М. А. ШАХГЕЛЬДИЕВ

### ПЕРЕДАЧА ЭЛЕКТРОННЫХ ЭФФЕКТОВ ЗАМЕСТИТЕЛЯ ЧЕРЕЗ АТОМ КИСЛОРОДА. ИК- и УФ-СПЕКТРЫ АЛКИЛФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

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

В литературе имеются противоречивые мнения о механизме передачи электронных эффектов заместителей через мостиковый атом кислорода на реакционный центр (см. [1] и цит. там литературу).

В связи с систематическим исследованием взаимосвязи между особенностями строения, характером распределения электронной плотности и способностью к реакциям электрофильного замещения в ряду ароматических эфиров мы изучили ИК- и УФ-спектры поглощения 12 алкилфениловых эфиров.

Частоты полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям  $=\text{C}-\text{H}$  ( $\sim 3030 \text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  бензольного кольца ( $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах ароматических эфиров, положение максимума и характер полосы поглощения вблизи  $260 \text{ мкм}$  в УФ-области могут служить объективной оценкой степени сопряжения алcoxигруппы с бензольным кольцом и электронных изменений непосредственно у реакционного центра.

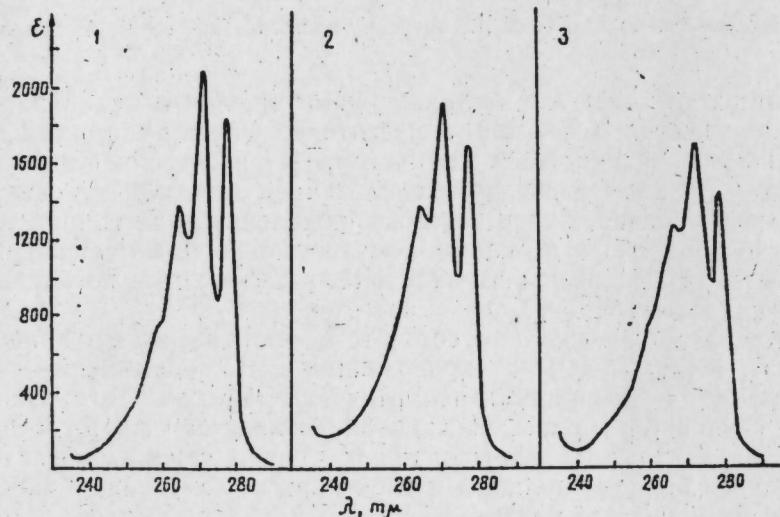
При теоретическом рассмотрении ароматических эфиров полагают, что мезомерное взаимодействие эфирного атома кислорода и бензольного кольца является результатом перекрывания  $P$ -орбитали кислорода с  $\pi$ -атомными орбиталами бензольного кольца. Следует ожидать, что электронные эффекты заместителей, связанных с эфирным атомом кислорода, оказывая различное влияние на плотность облака  $P$ -электронов, будут изменять степень такого взаимодействия ( $P\pi$ -сопряжение). При этом, в случае алкильных групп, наряду с индукционным влиянием, необходимо учитывать по крайней мере еще и эффекты сверхсопряжения  $\alpha-\text{C}-\text{H}$  и  $\alpha-\text{C}-\text{C}$  связей алкильных групп с атомом кислорода ( $\sigma P$ -сопряжение).

Суммарное влияние на неподеленные  $P$ -электроны атома кислорода этих двух основных эффектов и будет определять характер химического поведения и оптические параметры алкилфениловых эфиров.

Как видно из табл. 1 и рисунка, присоединение различных алкильных групп к атому кислорода не оказывает эффективного влияния на оптические параметры молекул эфиров, спектры которых почти идентичны со спектром фенола.

Таблица 1

№ соединения	Заместитель	В $\text{см}^{-1}$ для спектров поглощения в УФ-области			$\text{см}^{-1}$ , для ИК-спектров поглощения	
		$\lambda_{\max_1}$	$\lambda_{\max_2}$	$\lambda_{\max_3}$	Валентные колебания C=C бензольного кольца	Валентные колебания =C—H бензольного кольца
1	H	37 880	36 900	35 970	1 592	1 603
2	$\text{CH}_3$	37 740	36 900	35 970	1 592	1 603
3	$\text{C}_2\text{H}_5$	37 740	36 900	35 970	1 590	1 604
4	$\text{C}_3\text{H}_5$	37 590	36 900	35 970	1 591	1 601
5	и. $\text{C}_5\text{H}_7$	37 590	36 900	35 970	1 592	1 603
6	изо- $\text{C}_5\text{H}_7$	37 450	36 630	35 720	1 590	1 601
7	и. $\text{C}_4\text{H}_9$	37 740	36 900	35 970	1 592	1 603
8	вт. $\text{C}_4\text{H}_9$	37 310	36 630	35 720	1 590	1 601
9	изо- $\text{C}_4\text{H}_9$	37 740	36 900	35 970	1 592	1 603
10	и. $\text{C}_5\text{H}_{11}$	37 590	36 770	35 970	1 590	1 602
11	изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}$	37 590	36 770	35 970	1 592	1 602
12	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	37 880	37 040	36 100	1 590	1 602
13	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$	37 880	37 040	36 100	1 594	1 603

Электронные спектры поглощения соединений типа  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  в и. гексане:  
1—фенол; 2—хлорэтилфениловый эфир; 3—изопропилфениловый эфир.

По положению наиболее интенсивной полосы поглощения в УФ-области исследованные эфиры можно разбить на четыре характерные группы. Первая группа  $\lambda_{\max_1} = 37 40 \text{ см}^{-1}$  (заместитель  $\gamma$ -галоидэтил), вторая группа  $\lambda_{\max_1} = 36 900 \text{ см}^{-1}$  (заместителями являются аллил и алкильные радикалы  $\text{C}_1\text{—C}_4$ ), третья группа  $\lambda_{\max_1} = 36 770 \text{ см}^{-1}$  (заместители и.  $\text{C}_5\text{H}_{11}$  и изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}$ ) и, наконец, четвертая группа  $\lambda_{\max_1} = 36 640 \text{ см}^{-1}$  (с атомом кислорода соединен вторичный углеродный атом).

Такое влияние алкильных групп на УФ-спектры эфиров следует порядку, типичному для индукционного эффекта (табл. 2).

ИК-частоты полос, соответствующих колебаниям бензольного кольца эфиров, приблизительно равны и практически не зависят от изменений в строении алкильного радикала (табл. 1).

Таким образом, важной особенностью спектров исследованных эфиров является их значительное сходство.

Как известно [2], по спектральному поведению ароматических соединений можно судить о характере влияния заместителей на энергетические уровни ромофора. Под влиянием заместителей происходит возмущение электронной системы бензольного кольца вследствие как индукционных эффектов, так и эффектов сопряжения. Причем, мезомерные взаимодействия заместителей вызывают в спектрах гораздо большие изменения, чем индукционные эффекты [3].

Таблица 2

Группа	Заместитель	Частота $\nu_{\max}$ , в УФ-спектрах поглощения ( $\text{см}^{-1}$ )	$\sigma^*$ Тафта
I	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}$	3 7040	+0,385
	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}$		+0,260
II	$\text{C}_2\text{H}_5$	3 6900	+0,180
	$\text{CH}_3$		-0,00
	$\text{C}_2\text{H}_5$		-0,100
	и. $\text{C}_3\text{H}_7$		-0,115
III	и. $\text{C}_4\text{H}_9$	3 6770	-0,130
	изо- $\text{C}_4\text{H}_9$		-0,125
IV	и. $\text{C}_5\text{H}_{11}$ изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}$	3 6630	-0,162
	вт. $\text{C}_3\text{H}_7$ вт. $\text{C}_4\text{H}_9$		-0,190 -0,210

Анализируя физическую природу эмпирических корреляций положения полос поглощения с  $\sigma$ -константами заместителей, можно также прийти к заключению, что при отсутствии мезомерных взаимодействий наличие только индукционного эффекта почти не сказывается на смещении полос в спектрах монозамещенных бензолов [4].

Таким образом, литературные данные и полученные нами результаты позволяют считать, что в системе алкилфениловых эфиров эффекты сверхсопряжения С—Н и С—С связей с атомом кислорода не играют важной роли. Наблюдаемое соответствие частот полос поглощения индукционным константам  $\sigma^*$ -алкильных групп свидетельствует о том, что основным эффектом, который передается через эфирный атом кислорода, является индукционный эффект (ср. с результатами работ [5]).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все алкилфениловые эфиры были получены обычным способом, т. е. действием галоидных алкилов на щелочные феноляты; очищались многократной перегонкой в вакууме.

ИК-спектры снимались на спектрофотометре ИКС-14а в области 400—4000  $\text{см}^{-1}$ .

УФ-спектры поглощения снимались на спектрофотометре СФ-4а в области 235—290  $\text{мкм}$ ; растворитель—абсолютный и. гексан.

### ЛИТЕРАТУРА

- Литвиненко Л. М., Попова Р. С., Попов А. Ф. Реакционная способность органических соединений, III, вып. 4, 17, 1966.
- Рао У. Н. Электронные спектры в химии. Мир, 1964.
- Применение спектроскопии в химии. Под ред. Веста И.Л., 1959. J. Amer. chem. soc. 79, 9106, 1957; 81, 2695, 1959; 82, 1353, 1357, 1960.

Sklar A. L. J. chem Phys. 7, 339, 353, 1937; 10, 135, 1942. Matsen F. A. ana workes J. Am. chem. Soc. 72, 5243, 5248, 5250, 5256, 5260, 1950, Platt J. R. J. chem. Phys., 19, 263, 1951, Томчин А. В., Эфрос Л. С. Сб. «Реакционная способность органических соединений», т. 1, вып. 2, 1964. 4. Жданов Ю. А., Минкин В. И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов-на-Дону. Изд. РГУ, 1966, стр. 442, 5. Измаильский В. А., Симонов А. М. ЖХХ, 16, 1659, 1946. Измаильский В. А., Куриджания К. А. ДАН СССР, 129, 1053, 1959. Гугешашвили М. И., Давыдов Б. Э., Коршак Ю. В., Розенштейн Л. Д. Изв. АН СССР. ОХН, 1964, 1703.

Институт химии присадок

Поступило 16. VIII 1968

Е. А. Агаев, Н. П. Курносова, М. А. Шаикэлдиев

Эвэзедичинин электрон еффектлийнин  
оксикен атому васитэсилэ кечмэси.  
Алкилфенил ефирлэринин ИГ вэ УБ спектрлэри

#### ХУЛАСЭ

12 алкилфенил ефирлэринин ИГ вэ УБ удма спектрлэри өүрэндлишидир.

Мүэйжэн олунмушдур ки, мүхтэлиф алкил группарынын оксикен атомуна бирлэшмэсийн ефир молекулларынын оптик параметрлэринэ эффектив тэ'сир етмир. Ефирлэрин бензол һэлгэснин рэгснэ уյгун олан ИГ золаг тезлийн тэхминэн  $3030 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu = \text{C}-\text{H}$ ) вэ  $1600 \text{ см}^{-1}$ -э бэрэбэр олуб, алкил радикалынын гурулушуунун дэжишилмэснэдэн тэч-рүби олараг асылы деийлдир.

Тэдгиг едилэн ефирлэрин ИГ саһэдэ өн чох интенсив удуулма золагына эсасэн 4 характеристик группа бөлмөк олар.

Биринчи группа  $\lambda_{\max} = 37040 \text{ см}^{-1}$  (эвэзедичи 2-галоидетилдир), икинчи  $\lambda_{\max} = 36900 \text{ см}^{-1}$  (эвэзедичи аллил вэ алкил радикалларынын  $-\text{C}_1-\text{C}_4$ ), учунчийн  $\lambda_{\max} = 36770 \text{ см}^{-1}$  (эвэзедичи  $\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}$  вэ изо  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ -дир), дөрдүүчүү группа исэ  $\lambda_{\max} = 36640 \text{ см}^{-1}$  (оксикен атому илэ икини карбон атому бирлэшилдир) анддир. Алкил группарынын индуксија сабити  $\sigma^*$  илэ удуулма золагынын тезлийн арасындакы нэээрэ чарпан уյгунлуг көстэрир ки, ефир атому олан оксикен васитэсилэ кечирилэн эсас ефект индукцион еффектдир.

АЗЭРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МЭРҮЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

#### РАЗРАБОТКА НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

М. Т. АБАСОВ, А. М. КУЛИЕВ, Ф. Г. ОРУДЖАЛИЕВ

#### ВЫТЕСНЕНИЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНОЙ СМЕСИ ВОДОЙ ПРИ УПРУГОВОДОНАПОРНОМ РЕЖИМЕ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР С. М. Кулиевым)

В связи с разработкой газоконденсатных месторождений в условиях водонапорного режима возникает необходимость в рассмотрении задачи о вытеснении газоконденсатной смеси водой. Задача эта при жестко-водонапорном режиме законтурной области рассмотрена в [3].

В настоящей работе дается решение задачи о вытеснении газоконденсатной смеси водой в условиях упруговодонапорного режима. При этом используется метод осреднения с учетом предложенной в [1] методики расчета притока газоконденсатной смеси к скважине и своеобразного приема [2], упрощающего решение. Рассматриваются случаи линейного и плоскорадиального вытеснения газоконденсатной смеси водой в однородном по проницаемости пласте при равенстве средних и контурных значений давления и конденсатонасыщенности.

В первом приближении можно исходить из условия полного вытеснения газоконденсатной смеси водой. Тогда давление и насыщенность в области, занятой газоконденсатной смесью определяются из следующих уравнений материального баланса соответственно жидкости и газа [3]:

$$A_1 q_{jk} = - \frac{d}{dt} f_1(\bar{P}_k, \rho_k, \bar{\Omega}), \quad (1)$$

$$A_2 q_r = - \frac{d}{dt} f_2(\bar{P}_k, \rho_k, \bar{\Omega}), \quad (2)$$

где

$$f_1 = \left[ \frac{\rho_k}{a(\bar{P}_k)} + (1 - \rho_k) \frac{\bar{P}_k P_o C(\bar{P}_k) \beta}{z(\bar{P}_k)} \right] \bar{\Omega};$$

$$f_2 = \left\{ \frac{1 - \rho_k}{z(\bar{P}_k)} \bar{P}_k \beta [1 - C(\bar{P}_k) \bar{\gamma}(\bar{P}_k)] + \rho_k \frac{\bar{S}(\bar{P}_k)}{a(\bar{P}_k)} \right\} \bar{\Omega};$$

$$\bar{P}_k = \frac{P_k}{P_o}; \quad \bar{S}(\bar{P}_k) = \frac{S(P_k)}{P_o}; \quad A_1 = \frac{1}{\bar{\Omega}_o}; \quad A_2 = A_1 \frac{P_{at}}{P_o}; \quad \bar{\Omega} = \frac{\Omega_{at}}{\Omega_o};$$

$q_{\text{ж}}$ ,  $q_{\text{г}}$  — дебит соответственно конденсата и газа;  $P_{\text{k}}$ ,  $\rho_{\text{k}}$  — соответственно средневзвешенные значения давления и конденсатонасыщенности;  $P_0$ ,  $P_{\text{ат}}$  — соответственно начальное пластовое и атмосферное давления;  $\Omega_0$ ,  $\Omega$  — начальный и текущий объем пор, занятый газоконденсатной смесью;  $\Omega = mbhl_k$  при линейной фильтрации,  $\Omega = \pi m h (r_k^2 - r_c^2)$  — при радиальной;  $m$ ,  $b$ ,  $h$  — пористость, ширина и мощность пласта;  $r_k$ ,  $r_c$  — радиус соответственно газоконденсатной области и скважины;  $z(P)$  — коэффициент сжимаемости газовой фазы;  $\beta$  — температурная поправка;  $C(P)$  — содержание конденсата в газовой фазе;  $\bar{\gamma}(P)$  — отношение удельных весов конденсата в жидкой и газовой фазах в нормальных условиях;  $S(P)$  — растворимость газа в жидкой фазе;  $a(P)$  — объемный коэффициент конденсата;  $t$  — время.

При решении задачи используется также постоянство газоконденсатного фактора вдоль линии тока в каждый момент времени [1]:

$$\bar{\Gamma}(\bar{P}_k; \rho_k) = \bar{\Gamma}(\bar{P}_c; \rho_c) = \bar{\Gamma}(\bar{P}; \rho) = \bar{\Gamma}(t). \quad (3)$$

С другой стороны,

$$\bar{\Gamma}(t) = \frac{q_g P_{\text{ат}}}{q_{\text{ж}} P_0}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}(t) &= \frac{\bar{\Gamma}(t)}{P_0} = \frac{\bar{\mu}_{\text{г}}(\bar{P})a(\bar{P}) \frac{\bar{P}}{z(\bar{P})} [1 - C(\bar{P}) \bar{\gamma}(\bar{P})] + \bar{S}(\bar{P})}{\frac{1}{\psi(\rho)} + \bar{\mu}_{\text{г}}(\bar{P}) \bar{P} \frac{C(\bar{P})a(\bar{P})}{z(\bar{P})}}, \\ \bar{P}_c &= \frac{P_c}{P_0}; \quad \bar{\mu}(P) = \frac{\mu_{\text{ж}}(P)}{\mu_{\text{г}}(P)}; \quad \psi(\rho) = \frac{F_{\text{г}}(\rho)}{F_{\text{ж}}(\rho)}; \end{aligned}$$

$F_{\text{г}}$ ,  $F_{\text{ж}}$  — относительные фазовые проницаемости для газовой и жидкой фаз;  $\mu_{\text{г}}$ ,  $\mu_{\text{ж}}$  — вязкость соответственно газа и конденсата;  $P_c$  — давление у забоя скважины.

Из совместного решения (1) — (4), находим:

$$\frac{d\bar{P}_k}{dt} = -\frac{A_2 q_g}{\bar{\Gamma}(t) \lambda_3(t)} - \left[ \lambda_1(t) \frac{\lambda_4(t)}{\lambda_3(t)} + \lambda_2(t) \right] \frac{d\bar{\Omega}}{dt}, \quad (5)$$

$$\frac{d\rho_k}{dt} = -\frac{A_2 q_g}{\bar{\Gamma}(t) \lambda_3(t)} - \frac{\lambda_4(t)}{\lambda_3(t)} \cdot \frac{d\bar{\Omega}}{dt}, \quad (6)$$

где

$$\lambda_1(t) \left[ \frac{\partial f_2}{\partial \bar{P}_k} - \bar{\Gamma}(t) \frac{\partial f_1}{\partial \bar{P}_k} \right] = \bar{\Gamma}(t) \frac{\partial f_1}{\partial \rho_k} - \frac{\partial f_2}{\partial \rho_k};$$

$$\lambda_2(t) \left[ \frac{\partial f_2}{\partial \bar{P}_k} - \bar{\Gamma}(t) \frac{\partial f_1}{\partial \bar{P}_k} \right] = \bar{\Gamma}(t) \frac{\partial f_1}{\partial \bar{\Omega}} - \frac{\partial f_2}{\partial \bar{\Omega}};$$

$$\lambda_3(t) = \frac{\partial f_1}{\partial P_k} \cdot \lambda_1(t) + \frac{\partial f_1}{\partial \rho_k}; \quad \lambda_4(t) = \lambda_2(t) \frac{\partial f_1}{\partial \bar{P}_k} + \frac{\partial f_1}{\partial \bar{\Omega}};$$

Дебит газа, согласно [1], определяется по формуле:

$$q_g = V(\bar{H}_k - \bar{H}_c), \quad (7)$$

где

$$V = \frac{2bkhP_0}{l_k} \text{ — при линейной фильтрации;}$$

$$V = \frac{4\pi khP_0(R_k^2 - 1)}{2R_k^2 \ln R_k - (R_k^2 - 1)} \text{ — при плоско-радиальной;}$$

$$\bar{H}_k - \bar{H}_c = \int_{P_c}^{P_k} \omega(\bar{P}, \rho) a(\bar{P}); \quad \bar{H} = \frac{H}{P_0};$$

$$\omega(\bar{P}, \rho) = \frac{F_{\text{г}}(\rho)}{\mu_{\text{г}}(\bar{P})} \cdot \frac{\bar{P}}{z(\bar{P})} [1 - C(\bar{P}) \bar{\gamma}(\bar{P})] + \frac{F_{\text{ж}}(\rho) \bar{S}(\bar{P})}{\mu_{\text{ж}}(\bar{P}) a(\bar{P})};$$

$$\omega(\bar{P}, \rho) = A\bar{P}^2 + B\bar{P} + C;$$

$$\bar{H}_k - \bar{H}_c = \frac{A}{3} (\bar{P}_k^3 - \bar{P}_c^3) + \frac{B}{2} (\bar{P}_k^2 - \bar{P}_c^2) + C(\bar{P}_k - \bar{P}_c), \quad (8)$$

$A$ ,  $B$  и  $C$  — некоторые аналитические функции контурных и забойных значений давления и конденсатонасыщенности.

Изменение во времени объема пласта —  $\Omega(t)$ , занятого газоконденсатной смесью, определяется из уравнения:

$$A_1 q_b = -\frac{d\bar{\Omega}}{dt}. \quad (9)$$

Здесь

$$q_b = \frac{K}{\mu_b} F \left( \frac{\partial P_b}{\partial \xi} \right)_{\xi=\xi_k}, \quad (10)$$

где  $P_b$  — давление в водоносной области;  $q_b$  — расход вторгающейся в залежь воды;  $\xi = X$  и  $\xi_k = l_k(t)$  — при линейной фильтрации;  $\xi = r$  и  $\xi_k = r_k(t)$  — при плоско-радиальной;  $F$  — площадь поперечного сечения пласта,  $F = bh$  и  $F = 2\pi r_k h$  — соответственно при линейном и радиальном течении;  $k$  — абсолютная проницаемость пласта;  $\mu_b$  — вязкость воды.

Расход вторгающейся в залежь воды в условиях упруговодонапорного режима определяется из решения уравнения движения воды в области с подвижной границей. Решение этого уравнения для первой и второй фаз вытеснения газа водой дано в работе [2] с использованием метода осреднения и своеобразного приема, позволившего получить простые расчетные формулы. Согласно результатам работы [2], имеем:

$$\frac{d\bar{\Omega}}{dt} = -B_0 \varphi(t), \quad (11)$$

где  $B_0 = \frac{2kP_0}{m\mu_b \xi_0^2}$ ;  $\xi_0 = l_0$  и  $\xi_0 = r_0$  — начальное положение газоконденсатноводяного контакта.

В течение первой фазы фильтрации  $\varphi(t)$  определяется: при линейном вытеснении:

$$\varphi(t) = \frac{1 - \bar{P}_k(t)}{\bar{l}(t) - \bar{l}_k(t)} \quad \text{и} \quad \bar{l} - \bar{l}_k = D_0 \frac{1 - \bar{l}_k}{1 - \bar{P}_k}, \quad (12)$$

при плоско-радиальном

$$\left. \begin{aligned} \varphi(t) &= 2 \frac{(1 - \bar{P}_k)(y^2 - 1)}{2y^2 \ln y - (y^2 - 1)} \\ D_0 \frac{1 - R_k^2}{3(R_k^2(1 - \bar{P}_k))} &= F(y) \\ F(y) &= \frac{0,5(y^4 - 1) - 2y^2 \ln y}{2y^2 \ln y - (y^2 - 1)} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

где

$$D_0 = 3 \left( \frac{m}{P_0 \beta_b^*} + 1 - \bar{P}_k \right) \approx \text{const}; \quad \beta_b^* = m \beta_b + \beta_c;$$

$$\bar{l}_k = \frac{l_k}{l_0}; \quad \bar{l} = \frac{l}{l_0}; \quad y(t) = \frac{R_1(t)}{R_k(t)}; \quad R_1 = \frac{r_1(t)}{r_0};$$

$R_k = \frac{r_k}{r_0}$ ;  $l(t)$ ,  $r_1(t)$  — текущее положение границы возмущения соответственно при линейном и плоскорадиальном вытеснении;  $\beta_b$ ,  $\beta_c$  — коэффициенты объемной упругости воды и пористой среды (породы).

Следует отметить, что наличие кривой  $F(y)$  значительно облегчает решение уравнений (11) и (13).

Во второй фазе фильтрации, когда граница возмущения доходит до контура питания и контурное давление ( $P_n$ ) начинает снижаться, для  $\varphi(t)$  имеем:

при линейном вытеснении

$$\left. \begin{aligned} \varphi(t) &= \frac{\bar{P}_n - \bar{P}_k}{\bar{L} - \bar{l}_r} \\ \bar{P}_n(t) &= \frac{D_r - (D_0 - 3)(\bar{l}_{r,1} - \bar{l}_r)}{2(\bar{L} - \bar{l}_r)} - \frac{1}{2} \bar{P}_k \end{aligned} \right\}, \quad (14)$$

при плоско-радиальном

$$\left. \begin{aligned} \varphi(t) &= 2 \frac{(\bar{P}_n - \bar{P}_k)(R_n^2 - R_k^2)}{2R_n^2 \ln \frac{R_n}{R_k} - (R_n^2 - R_k^2)} \\ \bar{P}_n(t) &= \frac{\varphi_2(R_n, R_r) - \bar{P}_k \cdot \varphi_1(R_n, R_r)}{1 - \varphi_1(R_n, R_r)} \end{aligned} \right\}, \quad (15)$$

где

$$\varphi_1 = \frac{0,5(R_n^2 + R_k^2) - \frac{2R_n^2 R_k^2}{R_n^2 - R_k^2} \ln \frac{R_n}{R_k}}{2R_n^2 \ln \frac{R_n}{R_k} - (R_n^2 - R_k^2)};$$

$$\varphi_2 = \frac{R_k^2 - R_{k,1}^2}{R_n^2 - R_k^2} \left[ \frac{1}{3} D_0 - (1 - \bar{P}_{k,1}) \varphi_1(R_n, R_{k,1}) \right];$$

$$D_1 = 3(\bar{L} - \bar{l}_{r,1}) \left[ 1 - \frac{1}{3}(1 - \bar{P}_{k,1}) \right]; \quad \bar{L} = \frac{L}{l_0};$$

$$\bar{l}_{k,1} = \frac{l_{k,1}}{l_0}; \quad R_n = \frac{r_n}{r_0}; \quad R_{k,1} = \frac{r_{k,1}}{r_0};$$

$\bar{P}_{k,1}$ ,  $\bar{l}_{k,1}$ ,  $R_{k,1}$  — соответственно значение  $\bar{P}_k$ ,  $\bar{l}_k$  и  $R_k$  при  $t = t_1$ ;  $t_1$  — продолжительность первой фазы;  $L$  — длина линейного пласта;  $r_a$  — радиус контура питания.

Решая совместно уравнения (5), (6) и (11), с учетом (3), (7), (12) или (13) и (14), или (15) при заданном постоянном значении депрессии  $\Delta P = \bar{P}_k - \bar{P}_c$ , находим основные показатели исследуемого процесса.

В заключение отметим, что предложенное выше решение можно обобщить на случай учета неоднородности пласта по проницаемости, а также непоршневого характера вытеснения газоконденсатной смеси водой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абасов М. Т., Гасанов Ф. Г., Оруджалиев Ф. Г. О фильтрации газоконденсатной смеси. ДАН Азерб. ССР, № 4, 1966.
2. Абасов М. Т., Куллиев А. М., Алиев А. И. Вытеснение газа водой. Газовая промышленность, № 12, 1968.
3. Абасов М. Т., Оруджалиев Ф. Г. Радиальное вытеснение газоконденсатной смеси водой. АНХ, № 7, 1968.

Институт проблем глубинных нефтегазовых месторождений

Поступило 28. V 1968

М. Т. Абасов, А. М. Гулиев, Ф. Г. Оруджалиев

Газ-конденсат гарышынын еластики су васитәсиә сыйышдырылмасы

## ХУЛАСӘ

Мәгаләдә еластики режимдә газ-конденсат гарышынын су васитәсиә сыйышдырылмасынын газоидродинамики несабатыны апартагдан өтүр тәгриби үсүл верилмишdir. Тәңрүбәдә орталашдырыма үсуулундан истифадә олуимушдур. Мәсамәлијә көрә бирчине лајда хәтти вә ясты-радиал сыйышдырыма налларына баҳымышдыр. Нәр ини налда сүзүлмәнин биринчи вә икинчи фазалары үчүн дүстүрлар алынышдыр ки, бунлар да ишләнмәнин бүтүн көстәричиләрни тапшыра имкан бермишdir.

## ГЕОЛОГИЯ

Б. А. БУДАГОВ

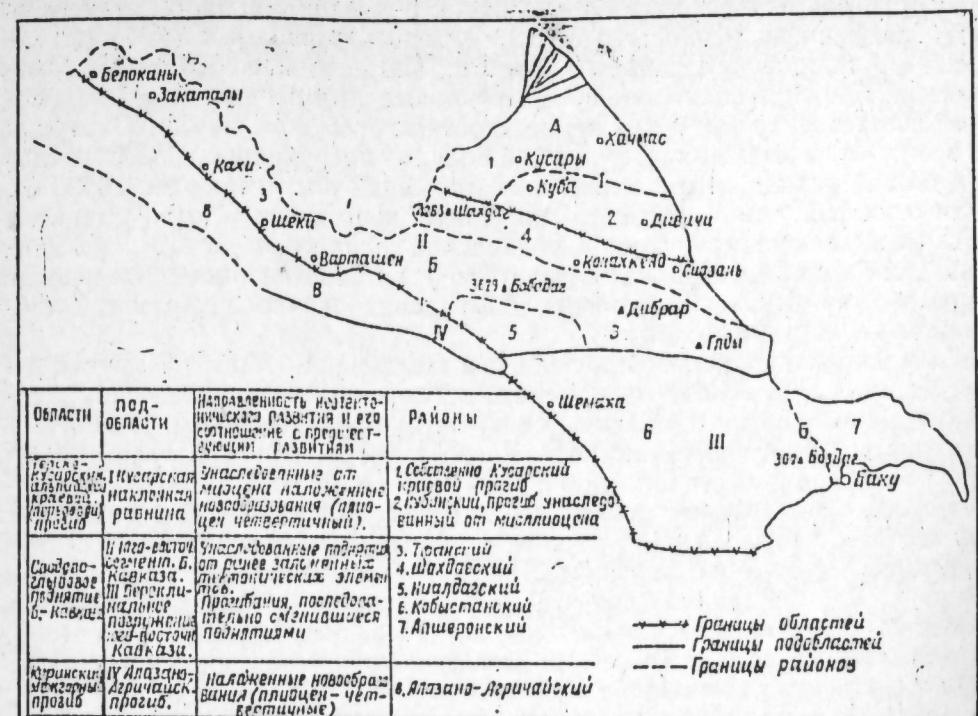
## НЕОТЕКТОНИЧЕСКОЕ РАЙОНИРОВАНИЕ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ЧАСТИ БОЛЬШОГО КАВКАЗА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Ш. Ф. Мехтиевым)

Азербайджанская часть Большого Кавказа охватывает ряд тектонических зон первого порядка, в пределах которых наблюдаются структуры более низкого порядка. По истории развития и темпу движений они резко отличаются друг от друга. Поэтому мы вслед за Е. Е. Милановским (1964) при районировании новейших тектонических движений рассматриваем Кавказ как единую неотектоническую страну, входящую в систему Альпийской складчатой зоны. В пределах этой неотектонической страны мы выделяем тектонические структуры первого порядка, которые по началу заложения и дальнейшему тектоническому развитию заметно отличаются друг от друга, создавая значительный контраст в рельефе. Такие неотектонические единицы мы называем областями, к числу которых в пределах исследуемой территории следует отнести Терско-Кусарский альпийский краевой (передовой) прогиб, сводово-глыбовое поднятие Большого Кавказа и Куринский межгорный прогиб (рисунок).

В свою очередь области делятся на подобласти, а также характеризуются своеобразием развития в течение неотектонического этапа. В частности, в пределах первой области выделяется подобласть Кусарской наклонной равнины, в пределах второй области две подобласти: а) юго-восточный сегмент Большого Кавказа и б) переклинальное погружение юго-восточного Кавказа и, наконец, в третьей области выделена одна подобласть—Алазано-Агрчайский прогиб.

Определенная направленность неотектонического развития позволяет разбить каждую подобласть на отдельные районы. В качестве самостоятельных районов в пределах подобласти Кусарской наклонной равнины выделяются собственно Кусарский краевой прогиб и Кубинский прогиб. Первый из них унаследован от миоцене. По условиям залегания пород плиоцена он является наложенным. Величина погружения за плиоценовый период здесь составляла 3500 м, а величина поднятия с конца плиоцена—1900 м. Следовательно, амплитуда неотектонических движений за плиоцен-четвертичное время в пределах Кусарского краевого прогиба составляет 4400 м.



Картосхема неотектонического районирования Азербайджанской части Большого Кавказа (Составил Б. А. Будагов, 1966).

Район Кубинского прогиба, унаследованный от миоцен-плиоцена, наложен на Кусаро-Дивичинский прогиб и заполнен палеогеном и ранненеогеновыми отложениями. Он выделяется в виде узкой полосы, углубляющейся в юго-восточном направлении. В отличие от района собственного Кусарского краевого прогиба амплитуда неотектонических движений здесь не превышает 3500—3800 м.

Благодаря усилению поперечного погружения Каспийской депрессии в течение неотектонического этапа геосинклинальные элементы расширялись к востоку за счет поглощения геантклинальных зон. В частности, Кусаро-Дивичинский прогиб расширялся за счет сужения мезозойских геосинклинальных и геантклинальных зон (В. Е. Хайн, 1950). Верхний структурный этаж, состоящий из плиоцен-четвертичных отложений, дислоцирован слабее, чем нижний структурный этаж.

В подобласти юго-восточного сегмента Большого Кавказа, унаследованного от ранее заложенных тектонических элементов, выделяется три района: Тсаниский, Ниалдагский и Шахдагский. Первый из них находится в осевой полосе мегантклиниория Большого Кавказа, где за неотектоническое время максимальное воздымание достигало 3600 м. Аналогичное поднятие имело место и в пределах Шахдагского района. Поднятие в пределах Ниалдагского района в течение плиоцен-четвертичного отрезка времени заметно отставало, максимальное поднятие здесь не превышает 2000 м. Движение в пределах данного района несет явно дифференцированный характер. На фоне интенсивно поднимающихся Ниалдагской и Ковдагской морфоструктур выделяется Лагичская морфоструктура относительного погружения. Последняя за неотектоническое время уступала им в величине воздымания на 600—800 м.

К юго-востоку от сводово-глыбового поднятия Большого Кавказа, в подобласти переклинального его погружения расположены Кобыстанский и Апшеронский районы. Для этих неотектонических районов характерны доверхнеплиоценовые интенсивные погружения. Здесь за неотектоническое время погружение достигало 5500 м, немножко уступая в этом отношении нижнекуринской области погружения. Следовательно, общий размах неотектонических движений достигает здесь 6500 м. Для этих районов характерна миграция неотектонических поднятий в сторону нижнекуринской тектонической депрессии. В этом же направлении идет перестройка складчатостей, интенсификация деятельности грязевых вулканов, сглаживание дифференцированного характера неотектонических движений.

Алазано-Агричайский прогиб, составляющий часть Куринского межгорного прогиба, наложенный на южное крыло Аджиноурского-Джейранчельского поднятия, соответствует одноименному району. В его пределах за неотектоническое время погружение достигло 1300—1500 м, при амплитуде поднятия северного борта до 700 м. Следовательно, максимальная амплитуда неотектонических движений здесь составила 2200 м. Алазано-Агричайский район, ограниченный с севера разломом глубинного характера, расширяется в северном направлении (А. Алиев, 1962), что доказывается миграцией конусов выноса в северном направлении, появлением останцев, изолированных от предгорий южного склона Главного Кавказского хребта, резким расширением долин рек при выходе из гор и т. д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А. А. Тектоническая активность Курийской межгорной депрессии и вопросы селеобразования на ее обрамлении. Сб. „Борьба с горной эрозией почв и селевыми потоками“. Ташкент, 1962.
2. Милановский Е. Є. Основные вопросы новейшей тектоники Кавказской области. Сб. „Активизированные зоны земной коры“. М., 1964.
3. Хани В. Е. Геотектоническое развитие Юго-Восточного Кавказа. Баку, 1950.

Институт географии

Поступило 10. VI 1967

Б. Э. Будагов

#### Азәрбајҹаның Бөјүк Гафгaz һиссәсінин жени тектоник раionлашмасы

#### ХУЛАСӘ

Жени тектоник һәрәкәтләrin раionлашмасында Алп гырышыг зонасына дахил олан Гафгaz вәнид бир өлкә кими көтүрүлүр. Бу жени тектоник өлкә дахилиндә уч вилајәг айрылыр (Терек-Гусар алл өн даглығы чөкәклиji, Бөјүк Гафгazын гајмавары-чатмавары галхмасы вә Күр дағарасы чөкәклиji). Вилајәтләр өз нөvbәсіндә йарым вилајетләр, сонунчулар исә 8 района бөлүнүр. Бураја Гусар өн чөкәклиji, Миоплиосендән галмыш Губа чөкәклиji, Туфан, Шаһдағ Ниалдағ, Гобустан, Абшерон вә Алазан-Һәфтәран раionлары дахилдир.

Э. С. СУЛЕЙМАНОВ

#### РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В МАГМАТИЧЕСКИХ ОБРАЗОВАНИЯХ КЕДАБЕКА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. С. Кашкаевым)

Кедабекский рудный район издавна является одним из главных рудоносно-потенциальных областей серно-колчеданного и медно-полиметаллического оруденения на Кавказе, благодаря чему в течение многих лет детально изучался целым рядом геологов.

Наиболее всестороннему освещению, охватывающему весьма существенные стороны эндогенной рудной минерализации, а именно — минералогии, геохимии и условий становления колчеданных и медно-металлических руд, посвящены фундаментальные работы Р. Н. Абдуллаева (1957), Ш. А. Азибекова (1943), М. А. Кашкая (1959, 1965), Г. И. Керимова (1968, 1963), И. Н. Ситковского (1935), Г. Х. Эфендиева (1957) и др. Геохимия кобальта наиболее полно изложена в монографии Ф. И. Векиловой (1966).

Благодаря нашим исследованиям, заключающимся в определении геохимической специализации всех магматических комплексов района, рассмотрения геохимических ореолов рассеяния кобальта и никеля на отдельных участках Кедабекского рудного поля и минералогических особенностей их, был получен интересный материал, результаты которого приводятся нами.

Геохимическим картированием был охвачен район межуречья Дзегамчай и Джагирчай с целью выявления потенциально рудоносных геологических комплексов, перспективных для скрытого оруденения.

Геологические комплексы представлены вулканогенными образованиями средней и верхней юры и прорывающими их разновозрастными гранитоидными интрузиями.

В процессе исследований учитывались и сопоставлялись данные донного и гидрогеохимического опробований.

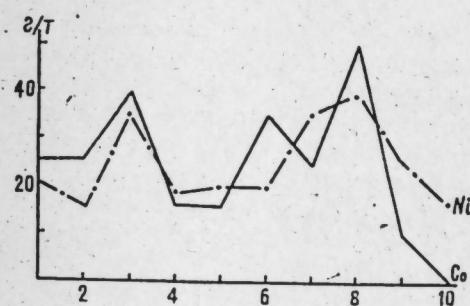
Геохимическое опробование проводилось по сетке 1 км × 75 м, причем в зависимости от контуров и протяженности различных магматических образований, сеть опробования нередко менялась: от 5—8 пр. на 1 км<sup>2</sup> до 30—40 пр. на 1 км<sup>2</sup>. Отобранные пробы в количестве 3000 штук были проанализированы приближенно-количественным спектральным методом и обработаны методом математической статистики, в результате чего была установлена логнормальная природа

распределения кобальта и никеля во всех разностях магматического комплекса района.

Закон распределения содержаний элементов отдельно по участкам проверялся на вероятностном трафарете. Содержание кобальта и никеля подчиняется логнормальному закону с 5%-ным уровнем значимости.

Среднее содержание определялось как абсцисса точки пересечения графика накопленных относительных частот с ординатой 50%.

Средние содержания кобальта и никеля в магматических породах Кедабекского рудного поля приведены на рисунке.



Средние содержания кобальта и никеля в магматических образованиях Кедабекского рудного поля (г/т).

Магматические комплексы: 1—порфиры и туфы кимериджа; 2—вулканогенно-осадочные породы келловей-оксфорда; 3—порфиры и туфы бата; 4—кварцевые порфиры (ненизмененные) верхнего байоса; 5—кварцевые порфиры (измененные) верхнего байоса; 6—порфиры, туфы и туфобрекции нижнего байоса; 7—гранитоиды Джагирчайского интрузива; 8—гранитоиды Кабахтепинского и Дашибулагского интрузивов; 9—плагиограниты Атабек-Славянского интрузива; 10—породы эндо-и экзоконтактов Атабек-Славянского интрузива.

Действительно, наиболее кислыми породами района являются кварцевые порфиры верхнего байоса и плагиограниты Атабек-Славянского интрузива, в которых фиксируются минимальные концентрации этих элементов для первых (Co—15 и Ni—18—20 г/т) и для вторых соответственно (Co—10 и Ni—25 г/т).

Максимальные концентрации Co и Ni в породах неокомских интрузий, можно объяснить потенциальной насыщенностью неокомской магмы этими компонентами, что, кстати, наблюдается и в соседнем Дашибесанском районе, где известное месторождение кобальта генетически связано с жильной фацией основного состава неокомских интрузий.

По имеющимся данным можно предположить, что в этих интрузивных образованиях Ni встречается как рассеянный элемент в главных дифференциатах магмы, в то время как Co сконцентрирован в конечных основных отщеплениях гранитоидных интрузий, что выражено преобладанием здесь Co над Ni (50 против 40 г/т).

Детальными геохимическими исследованиями на Кедабекском рудном поле были установлены аномальные участки „Нарзан“, „Кызылджа“, „Карадаг“ и „Шекербек“ и определена оценка их рудонос-

При этом учитывались и сопоставлялись ландшафтно-геохимические особенности участков, их пространственное размещение, рельеф, мощность напосов и их состав, выхода коренных пород и др. Опробование на участках проводилось путем отбора коренных и рыхлых образований по сетке 250 × 25 м, что оказалось вполне достаточным для выяснения геохимической специализации пород и установления параметров распределения кобальта и никеля.

Оценка аномалий производилась путем установления корреляции концентраций в рыхлых и коренных образованиях.

Содержания кобальта и никеля, определенные по данным спектральных анализов и их математической обработки, приведены в таблице.

Таблица 1

Распределение кобальта и никеля на аномальных участках Кедабекского рудного поля

Аномальные участки и горизонты опробования	Геохимический фон	Элементы			
		Кобальт		Никель	
		минимальное аномальное содержание	минимальное аномальное содержание	генохимический фон	минимальное аномальное содержание
Нарзан	Рыхлые	0,005	0,0095	0,017	0,0054
	Коренные	0,0025	0,005	0,008	0,008
Кызылджа	Рыхлые	0,0025	0,004	0,005	0,0025
	Коренные	0,002	0,004	0,005	0,0015
Карадаг	Рыхлые	0,0025	0,004	0,005	0,0046
	Коренные	0,0015	0,0033	0,005	0,003
Шекербек	Рыхлые	0,0045	0,0065	0,01	0,0075
	Коренные	0,003	0,0045	0,008	0,005

Аномалии „Нарзан“, „Кызылджа“, „Карадаг“ и „Шекербек“ расположены в зоне развития среднеюрских вулканогенных образований. Породы, слагающие аномальные участки, как правило, каолинизированы, серicitизированы, хлоритизированы, пиритизированы и сильно окварцованные—нередко до вторичных кварцитов.

Ореолы представлены небольшими разрозненными участками, площадью от 0,2 до 1 км<sup>2</sup>, тяготеющими к зонам интенсивного оруденения.

Как видно из таблицы, первичные ореолы Co и Ni характеризуются более низкими содержаниями, чем вторичные и пространственно совпадают с последними.

Развитие ореолов этих элементов, при отсутствии интенсивной минерализации, вероятно, связано с сидерофильной природой миграции геохимической триады железо—никель—кобальт.

Сравнительно высокие содержания кобальта и никеля в рыхлых образованиях определяются ландшафтными условиями их размещения.

Аномальные содержания в коренных и рыхлых горизонтах обладают существенно положительной корреляционной зависимостью.

В рудах Кедабекского рудного поля наибольшие концентрации кобальта были отмечены в мономинеральных пробах пирита с Кедабекского месторождения и в гидроокислах железа и марганца с Ново-Спасовского проявления, полностью отсутствуя во всех других минералах. Это, несомненно, обусловлено близостью геохимических свойств Со и Fe и полностью отвечает характеру распределения кобальта.

Распределение никеля в рудах Кедабека несколько отлично от кольбата. Здесь в пирит-пирротиновых рудах, тяготеющих к габбройдной фазе Кедабекского интрузива, нами были определены минералы Ni-пентландит, бравоит и никель-пирит. Спектральные и микротехнические анализы, диагностировавшие наличие этого элемента, показали значительное содержание его в некоторых образцах (в 15—20 раз выше фона). Но эти концентрации носят локальный характер и поэтому не определяют общего содержания Ni в рудах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллаев Р. Н. Мезозойский вулканизм северо-восточной части Малого Кавказа. Изд. АН Азерб. ССР, 1963.
2. Векилов Ф. И. Геохимия кобальта. Изд. АН Азерб. ССР, 1966.
3. Кащакай М. А. Основные металлогенические и геохимические черты Азербайджана. ДАН Азерб. ССР, т. XIV, №1, 1945.
4. Керимов Г. И. Сулейманов Э. С. Геохимическая специализация магматических комплексов междуречья Дарагамчая и Джагирчая. Уч. зап. АГУ, № 2, 1967.
5. Эфендиев Г. И. Гидротермальный рудный комплекс северо-восточной части Малого Кавказа. Изд. АН Азерб. ССР, 1957.

Институт геологии

Поступило 18. V 1968

Е. С. Сулейманов

Кедәбәј районунда кобалт вә никелин магматик сүхурларда  
јајылмасы

#### ХҮЛАСӘ

3000-дән артыг сүхур нүмүнәсинин спектрал анализиндән алынмыш гијметләриң ријази тәһлили нәтичәсindә районун 10 мұхтәлиф кеология комплексинде кобалт вә никелин кимjәви сәчиijәси мүәjәнләшdirилмишидир.

Апарылан дәғиг қеокимjәви тәдгигаттар әсасында кобалт вә никелин Іура јашлы вулканокен вә интрузив сүхурларда јајылмасынын ганунаујғунлуғу ашкар едилмиш, бунуна да раionda аномал саhәнин айрылмасы, онун илкин вә дәjiшмиш сүхурларда мигдарынын коррелjасијасы нәтичәсindә филизлиji аждынлашдырылмышдыр.

Кедәбәј јатағынын мис-колчедан филизләринde кобалтын јуксәк мигдары пиритин, дәмир һидроксидинин вә манганин јығымларында, никелин јуксәк мигдары исә пентландит, бравоит вә никел-пиритdә јајылмасы тә'жин едилмишdir.

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЈАСЫНЫН МӘРУЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

ГЕОЛОГИЯ

А. Д. СУЛТАНОВ, Х. М. ШЕЙДАЕВА-КУЛИЕВА

#### О ЛИТОФАЦИАЛЬНОЙ И ФАУНИСТИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ АКЧАГЫЛЬСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ АЗЕРБАЙДЖАНА

В последнее время все более усиливается интерес к отложениям акчагыльского яруса Азербайджана с точки зрения открытия в них промышленных залежей нефти и газа. В этой связи комплексное изучение акчагыльских отложений приобретает научно-теоретическое и важное практическое значение.

В настоящей статье нами рассматривается вопрос расчленения акчагыльского яруса.

Приходится признать, что в прошлом методика расчленения акчагыльских отложений носила преимущественно односторонний характер. Расчленение и параллелизация их разрезов решалась путем применения главным образом палеонтологического анализа, но при недостаточном учете литологических признаков пород, а тем более фациальной изменчивости. Эти факторы очень важные, ибо они отражают физико-географическую среду, изменение которой обуславливается сменой гидрологических, биологических, физико-химических и геотектонических изменений.

В своих исследованиях мы придерживались комплексного изучения, привлекая как материалы литологии, так и микрофаунистические данные.

С этой целью было изучено 30 разрезов акчагыльских отложений в пределах Куринской впадины, Шемахино-Кобыстанской области, междуречья Куры и Иоры и Прикаспийского района. Используя данные комплексного изучения акчагыльские отложения нами были подразделены на 2 горизонта: 1) песчано-глинистый с преобладанием глин — верхний; 2) чисто глинистый — нижний.

#### Песчано-глинистый (I горизонт)

Отложения I горизонта установлены в разрезах следующих площадей: Кушкуна I, В. Ортогаш, Ю. Ортогаш, Кафландаре, Кецахурискеди, Каладараси, Палантекян, Сарьяндаре, Агдара, Джадара, Чайкенд, Амирван, Геокчай, Гердыманчай, Ахсу, Ортабулаг, Далляр-Тауз, Геранчай, Нафталан, Сусайчай, Текей-Шыхы, Гам-гам, Вельвелчай и Дивиччай.

В пределах исследуемой территории, охватывающей междуречье Куры и Иори мощность песчано-глинистого горизонта непостоянна и заметно возрастает с запада на восток от 61 (Кушкуна) до 330 м (Кецахурис-кеди).

По данным гранулометрического исследования устанавливается, что преимущественное развитие в описываемой области имеют глины. Второстепенную роль играют песчаники, алевролиты и хлидолиты. Исключение составляет разрез Каладараси, в котором глины совершенно отсутствуют, уступая место хлидолитам—77,7% (остальные 22,3% приходится на долю песчаников). В Кушкунинском разрезе, особенно в его средней части, зафиксировано небольшое количество песков (5,7%). Из микрофлоры в верхнеакчагыльское время в междуречье Гердыманчай, Ахсу, Ортабулаг, Геокчай—богато представлены острокодами как: *Candonia convexa* Liv., *C. gracilis* Liv., *Leptocythere quadrituberculata* (Liv.), *L. verrucosa* (Suz.), *L. gubkini* (Liv.), *Limnocythere luculenta* Liv., *L. alveolata* Suzin., *Trachyleberis dendropora* (Liv.), *T. recepta* (Rozieva), *Loxoconcha laevatula* Liv. и единично фораминиферами *Cassidulina crassa* Orb., *Cassidulinita prima* Suz., *Discorbis arcus* Chutz.

## II глинистый горизонт

Нижний глинистый горизонт акчагыла установлен в разрезе площади Кафландаре, Кецахурис-кеди, Каладараси, Сарьяндаре, Агадаре, Нафталан, Амирван, Керкенч, Джейран-Кечмез, Гюллюджа, Ждановск, Базанан, Укорчай, Кюпчал, Араблар, Ортабулаг, Ленгебиз, Ахсу, Гердыманчай и Геокчай.

Горизонт в основном состоит из глин, составляющих в Кецахурис-кеди 90%, которым подчинены песчаники, алевролиты и хлидолиты.

В Каладараси в небольшом количестве отмечаются конгломераты. Мощность II горизонта на территории, охватывающей междуречье Куры и Иори, с запада на восток возрастает от 125 (Кафландаре) до 430 м (Каладараси).

Для нижнего акчагыла разрезов Нафталан, Ортабулаг, Ленгебиз, Ахсу, Гердыманчай и Базанан характерно наличие фораминифер *Streblius beccarii* (Linne), *Discorbis arcus* Chutz., *D. multicameratus* Chutz., *Nonion aktschagylicus* Chutz., *Bolivina ex gr advena* Cusht., *Quinqueloculina aksaica* (Chutz.), *Cassibulina crassa* Orb., *Cassidulinita prima* Suz., *Cibicides lobatulus* (W. et J.).

Из острокодов характерными являются *Cytherissa naphtscholana* (Liv.), *Candonia combibo* Liv., *C. convexa* Liv., *C. candida* Liv., *Limnocythere luculenta* Liv.

В разрезе Нафталан кроме вышеперечисленных форм были встречены *Eucypris puriformis* Mandelst., *Aglaocypris chutzievae* Sizin., которые в синхроничных отложениях восточной части Куриńskiej впадины не встречены.

В междуречье Ахсу и Гердыманчай в некоторых образцах нижнего акчагыла содержится пресноводные острокоды: *Limnocythere luculenta* Liv., *Hyocypris gibba* Ramdohr, *Candonella albicans* Brady.

Таким образом, в изменении литофации акчагыла главную роль сыграли, с одной стороны, форма рельефа дна бассейна, а с другой,— колебательные движения в отдельные периоды акчагыльского века, интенсивность которых не была одинаковой во всех частях исследованной территории. Также немаловажную роль играло расстояние от источника сноса терригенного материала. Так, литофации Ленгебизского хребта занимают промежуточное место между мелководно-при-

режими образованиями, отложившимися на глубинах, не превышающих первые десятки метров и относительно глубоководными осадками.

Во всех изученных разрезах наблюдается приуроченность острокод к глинистым породам, фораминифер—песчаным и песчано-глинистым породам. Остатки известковистых водорослей *Ovulites renata* Liv. встречаются в тонкослоистых серых глинах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агаларова Д. А. Акчагыльский ярус. Изв. АН ТССР. № 6, 1954.
2. Ализаде А. А. Акчагыль Туркменистана, т. 1, М., 1961.
3. Ализаде К. А. Расщепление акчагыльских отложений по фауне. Изв. АКИИ. № 3, 1934.
4. Ализаде К. А. Акчагыльский ярус Азербайджана. Изд. АН Аз. рб. ССР, 1954.
5. Султанов А. Д. Изучение литолого-геохимических особенностей акчагыльских отложений Азербайджана. Фонд ин-та геологии, 1967.

Институт геологии

Поступило 6. II 1968

Э. Ч. Султанов, Х. М. Шејдајева-Гулијева

Азэрбајчанда Ағчакыл чөкүнгүләринин фасиал вә фаунистик характеристикасы

## ХУЛАСӘ

Мүэллифләр Ағчакыл чөкүнгүләринин литолокија вә микрофаунасыны өјрәниб, ону ики јера белмүшләр. Буилардан биринчиси, гумлуккыллы горизонт мәртәбәнин јухары һиссәсими тәшкүл едәрәк острокода вә фораминифера галыглары иләсәчијәләнir: *Candonia convexa* Liv., *C. gracilis* Liv., *Leptocythere quadrituberculata* (Liv.), *L. verrucosa* (Suz.), *gubkini* (Liv.), *Limnocythere luculenta* Liv., *L. alveolata* Suzin., *Trachyleberis dendropora* (Liv.), *T. recepta* (Rozieva), *Cassidulina crassa* Orb.

Мәртәбәнин ашағы, иккичи һиссәсими килли горизонт эһатә едиб, ашағыдакы микрофаунанын мүшәнидә олунмасы илә аյрылыр: *Streblius beccarii* (Linne), *Discorbis arcus* Chutz., *Nonion aktschagylicus* Chutz., *Bolivina ex gr advena* Cusht., *Quinqueloculina aksaica* (Chutz.), *Cassidulina crassa* Orb., *Cibicides lobatulus* (W. et J.), *Cytherissa naphtscholana* Liv., *Candonia combibo* Liv., *C. convexa* Liv., *C. candida* Liv., *Limnocythere luculenta* Liv.

## ГЕОЛОГИЯ

М. Р. АБДУЛЛАЕВ, Г. С. МАМЕДЬЯРОВА

К ВОПРОСУ ПЕРСПЕКТИВ НЕФТЕГАЗОНОСНОСТИ МИОЦЕНОВЫХ  
ОТЛОЖЕНИЙ ЮГО-ВОСТОЧНОГО АЗЕРБАЙДЖАНА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. А. Якубовым)

Миоценовые отложения, с которыми связаны богатейшие многослойные месторождения нефти и газа мира (в настоящее время в капиталистических странах около 21% нефти добывается из миоценовых отложений. Это самый высокий процент) служили объектом изучения нескольких поколений исследователей Азербайджана. Миоценовые отложения обнажаются во многих местах Азербайджана и обнаруживают региональную нефтегазоносность. Помимо поверхностных естественных выходов нефти и газа, связанных с отложениями миоцена, промышленные нефтегазопроявления отмечены также во многих структурно-картировочных и разведочных скважинах. В последние годы бурением глубоких разведочных скважин на отдельных структурах Азербайджана вскрыты сравнительно глубокие соли миоцена. Это позволило нам более детально осветить перспективы нефтегазоносности этих отложений.

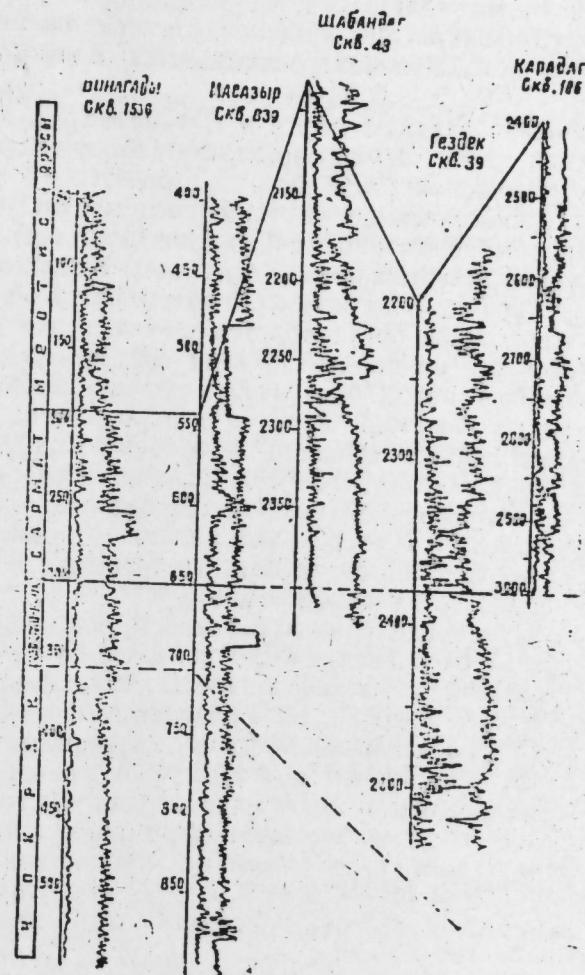
В настоящее время мы располагаем большим количеством фондо-вых и опубликованных работ, подробно освещающих комплексные геологические вопросы миоценовых отложений Азербайджана.

В комплексе изучения миоцена особое место занимает вопрос сопоставления каротажных диаграмм по отдельным районам Азербайджана.

На площади Бинагады скважина № 1936 вскрыла разрез миоцена до контакта с подстилающими отложениями. В этом разрезе миоцена с общей мощностью 490 м четко выделяются чокракские, конк-караганские, сарматские и меотические отложения. Здесь в разрезе чокрака, залегающего в подошве миоцена, выделяются всего две песчаные пачки общей мощностью не более 20 м. В разрезе конк карагана не выделяются никакие песчаные пачки. В разрезе сармата выделяется мощная песчаная пачка общей мощностью около 60 м. А в разрезе меотиса выделяются три характерные песчаные пачки общей мощностью около 25 м. Здесь были проведены многочисленные скважины шурфы, вскрывшие пласти миоцена, где осуществлялась интенсивная эксплуатация залежей нефти.

На площади Масазыр скважина № 839 вскрыла полный разрез миоцена, мощность которого составляет около 500 м. В разрезе чокрака

выделяется один сравнительно мощный песчаный горизонт мощностью более 20 м и ряд песчаных пропластков. В разрезе конк-карагана выделяются два небольшой мощности песчаных пласта общей мощностью 10 м. В разрезе сармата выделяется песчаный горизонт мощностью около 50 м. Кроме этого, в разрезе сармата выделен ряд мелких песчаных пропластков, а в разрезе меотиса отмечается ряд маломощных песчаных пластов общей мощностью около 15—20 м. На этой площади также были проведены многочисленные скважины и шурфы, вскрывшие песчаные и сланцеватые породы.



На площади Шабандаг разведочная скважина № 39 вскрыла разрез сармата, мощность которого составляет около 350 м. Здесь выделяется ряд песчаных горизонтов общей мощностью более 120 м.

На площади Гездек скважина № 39 вскрыла разрез миоцена, мощность которой составляет около 330 м. Здесь выделяются сарматские и конк-караганские слои. Ниже залегающие другие горизонты миоцена не вскрыты. В разрезе конк-карагана встречается около 20 песчаных пластов, чередующихся с глинами. Общая мощность песчаных пластов составляет около 50—60 м, а в разрезе сармата выделяется один песчано-глинистый горизонт, мощность которого составляет около 60 м. Кроме этого, в разрезе отмечается ряд песчаных пропластков. Общая мощность сармата составляет около 180 м.

На площади Карадаг скважины №107, 205, 106, 214, 109 и др. вскрыли отложения миоцена. Из них каротажная характеристика отложений сармата более четко выражена в скважине №106. Здесь, в разрезе выделяется один мощный песчано-глинистый горизонт, мощностью более 100 м, из которого получен промышленный приток нефти—около 50 т в сутки. Кроме этого, в разрезе выделяется ряд песчаных пропластков.

Сопоставление отдельных разрезов миоцена показывает, что увеличение мощности миоценовых отложений в пределах юго-восточного Азербайджана происходит с севера-востока на юго-запад. В этом же направлении улучшается песчанистость этих отложений, т. е. мощность отдельных песчаных пачек увеличивается и отсортированность улучшается.

Для формирования залежей нефти и газа наряду с другими факторами неизбежной является благоприятная геохимическая обстановка. Миоценовые отложения Азербайджана относятся к числу нефтегазопроизводящих и сингенетично нефтегазоносных свит. Осадки этих свит, сохраняя преимущественно песчано-глинистый характер с преобладанием в разрезе глинистых пород, отлагались в восстановительных геохимических условиях, благоприятствующих накоплению достаточного количества исходного органического вещества и его преобразованию в нефтяные углеводороды. Об этом свидетельствуют, в частности, обогащенность пород органическим веществом, аутогенный характер выделенных битумов, наличие в породах сингенетического пирита и т. д. На площади Шабандаг в миоценовых отложениях количество битума составляет 0,0004—313. В глинистых породах миоцена Карадага отмечается повышение количества рассеянного битума от 0,005 до 0,04 %. Залежи нефти в разрезе миоценовых отложений должны формироваться главным образом за счет превращения в нефть исходного органического вещества самой толщи.

Закономерности распределения литофаций и мощностей нефтегазопоявления, связанные с отложениями миоцена, геохимической характеристикой этих отложений, а также особенности тектонически отдельных структур юго-восточного Азербайджана позволяют нам выдвинуть отложения миоцена как перспективный объект в смысле нефтегазоносности.

Естественно, что формирование „старых“ и молодых складок в различных условиях различны. В отличие от восточного Азербайджана в юго-восточной части республики формировались относительно крупные спокойные поднятия, выраженные миоплиоценовыми отложениями. Сохранившиеся от размыва и разрушения эти антиклинальные поднятия являются наиболее перспективными для разведки на нефть и газ.

Как известно, в юго-восточном Азербайджане из отложений плиоцена (продуктивная толща) ряд площадей находится в разработке. А в ряде нефтегазоносных площадей скважинами вскрыта почти полная мощность отложений плиоцена, т. е. до контакта пойта или миоцена. Например, на площади Кянизадаг разведочными скважинами № 22, 18 и др. вскрыт полный комплекс продуктивной толщи. Кроме этого, на отдельных площадях юго-восточного Азербайджана—Дашгиль, Дуваний и Дуваний-море,—разведочные скважины вскрыли сравнительно глубокие слои продуктивной толщи. По данным этих скважин весь пройденный разрез отложений не превышает в среднем 3500 м. По нашему мнению, разведочные скважины, запроектированные, до глубины 5400 м, могут вскрыть весь комплекс отложений миоцена. Ниже дается геологическое строение отдельных сравнительно перспективных структур юго-восточного Азербайджана.

Площадь Кянизадаг приурочена к крупной антиклинальной складке западного-северо-западного профиля. Свод складки осложнен продольным разрывом. Юго-восточная периклиналь свода складки осложнена грязевым вулканом, приуроченным к продольному нарушению. Сравнительно крутое северо-восточное крыло складки приподнято относительно свода около 280 м. Юго-западное крыло постепенно переходит в широкую синклиналь. Здесь отдельные глубокие разведочные скважины вскрыли полную мощность отложений продуктивной толщи.

В результате разведочного бурения установлено, что Дуванинская складка по низам отложений продуктивной толщи (VII горизонт) вырисовывается крупной и довольно пологой структурой, ось которой погружается к югу. Не подлежит сомнению, что отложения миоцена, судя по продуктам грязевого вулкана, в юго-восточной части складки должны быть нефтеносными.

Как показали результаты разведочных работ, свод Дашибильской складки осложнен отложениями продуктивной толщи. Южное крутое и нарушенное крыло складки сложено глинистыми отложениями Апшерона, приходящими в контакт с отложениями продуктивной толщи. На более спокойном северном крыле складки апшеронские и акчагыльские отложения залегают под углом 35—38°. В пределах данной площади имеются многочисленные нефтегазопоявления, связанные с грязевым вулканом. Промышленный приток нефти получен в скважине № 15 с дебитом около 100 т в сутки из VII горизонта продуктивной толщи.

Площадь Кирдаг приурочена к брахиантклинальной складке меридионального профиля. Западное крутое крыло складки осложнено небольшими поперечными нарушениями. Центральная часть складки покрыта сопочной брекчийей грязевого вулкана. На западном, сравнительно пологом крыле складки обнаружены отложения продуктивной толщи. На площади отмечаются выходы пластовых вод с запахом сероводорода.

Все эти четыре складки представляют практический интерес, если учесть, что рядом располагается площадь Карадаг, на которой в разрезе отложений миоцена (сарматы) установлен промышленный приток нефти. Если разведочные работы на этих перечисленных площадях дадут хороший результат, тогда можно наметить другие площади для разведочных работ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ализаде А. А. и др. Геология нефтяных и газовых месторождений Азербайджана. Изд. „Недра“, 1966.
2. Мехтиев Ш. Ф. Вопросы происхождения нефти и формирования нефтяных залежей Азербайджана. Изд. АИ Азерб. ССР, 1956.
3. Раев М. А. Геологическое строение и перспективы нефтегазоносности олигоцен-миоценовых отложений Апшеронской нефтегазоносной области. Канд. дисс. Фонд ин-та геологии АН Азерб. ССР, 19.

Институт геологии

Поступило 16. X 1968

М. Р. Абдуллаев, К. С. Маммаджарова

Чэнуб-Шэрги Азэрбајҹанда Миоцен чөкүнүләринин нефтлиник-газлылыг перспективлигинэ даир

#### ХУЛАСЭ

Мэгләдә каротаж диаграммаларынә әсасланыраг, Миоцен чөкүнүләринин бүтүн һоризонтларының айры-айры саһеләр үзәре гыса литологијасы вә галынылығы верилмишdir. Мүэллифләрә көрә, бу чөкүнү

ләрин литолокијасы Абшерон нефти-газлы вилајетинин айры-айры гырышыларындан башлајарыг Кәниздаг, Дуванини, Дашикел вә Гырдаг гырышылары истиғаматинде артыр. Ыемин чөкүнтуләрин голынылыгы да ejini истиғаматда чохалыр. Мүәллифләр бу гырышылары Миссен чөкүнтуләрина кәшифийәт ашармак үчүн эсле перспективли саһә сајыр. Мәгәләдә бу гырышыларын кеоложи түрлүшү турулушу гыса тәсвир олунмушdur.

АЗӘРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫН МӘРҮЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОГО ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

УДК 547.917

АГРОХИМИЯ

Е. И. ГРИЦЕНКО, В. И. ЛИТВИНЕНКО, И. П. КОВАЛЕВ

### ФЛАВОНОИДЫ ПИКУЛЬНИКА ЛАДАННИКОВОГО

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Д. М. Гусейновым)

Пикульник ладанниковый (*Galeopsis ladanum* L.) семейства губоцветных (*Labiatae*) представляет собой однолетнее травянистое растение, широко распространенное на территории СССР. В настоящей работе проведено выделение и химическое исследование флавоноидных соединений этого растения. Сведения о флавоноидах пикульников ограничиваются обнаружением скутелларина, антигениновых и лютеопиновых гликозидов в пикульниках обыкновенном, бледно-желтом и красивом [1, 2, 3, 4, 5].

При хроматографическом анализе в траве пикульника ладанникового, собранной в фазе цветения, обнаруживаются не менее девяти веществ флавоноидной природы. По качественным реакциям и хроматографическому поведению флавоноиды, вероятно, имеют гликозидный характер, а по свечению в УФ-спектре их можно разделить на три группы веществ (рисунок). К первой группе относятся пятна I, IV и V; ко второй—II, III и IX; к третьей—VI, VII и VIII.

Сумму флавоноидов, полученную по описанному ранее методу [6] и содержащую, в основном, все вещества, найденные в траве, перекристаллизовывали из метанола и получили фракцию „ГЛК“, в состав которой входят вещества I, IV, V и VII. Флавоноидные гликозиды фракции „ГЛК“ разделяли на колонке с капроном при элюировании хлороформом и хлороформно-спиртовыми смесями и получили в индивидуальном состоянии вещества А, Б и В, соответ-

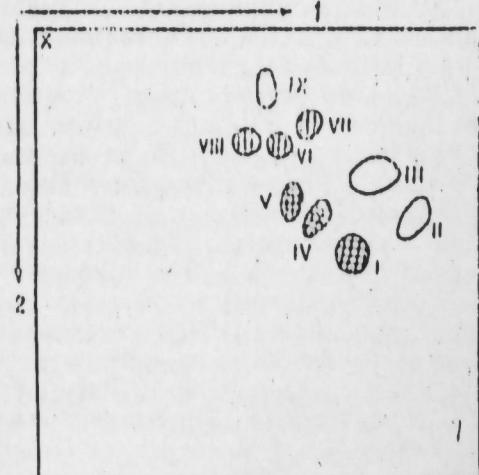


Схема двумерной хроматограммы на бумаге экстракта травы пикульника ладанникового:

1—n-бутанол-уксусная кислота—вода (4:1:2); 2—15%-ная уксусная кислота.

ствующие пятнам IV, V и VII (рисунок). При мягком кислотном гидролизе этой же фракции (1% соляная кислота, 1 ч 95°C) получено вещество Г. Гидролиз в более жестких условиях (10%-ная серная кислота, 8 ч, 95°C) приводит к образованию веществ Г и Д. Предполагая, что вещество Д образуется из вещества Г, мы провели гидролиз в жестких условиях (смесь ледяной уксусной и концентрированной соляной кислот (1:1), 24 ч, 95°C) и получили только вещество Д.

Флавоноид Г представляет собой ярко-желтое кристаллическое вещество с т. пл. 310–313°C (из разбавленного спирта) и значениями  $R_f$  0,72 [и-бутанол—уксусная кислота—вода (4:1:2)], 0,05 (15% уксусная кислота), 0,32 (40% уксусная кислота), 0,45 (60% уксусная кислота) и 0,60 [бензолэтилацетат—уксусная кислота—формамид (24,5:73,5:2:1)]. С магнием и соляной кислотой образует оранжевый пигмент, растворимый в октаноле. Следовательно, по качественным реакциям и хроматографическому поведению флавоноид Г является агликоном. По данным ИК-спектроскопии в этом флавоноиде обнаруживаются свободные оксигруппы ( $3400\text{ см}^{-1}$ ), метоксильные группы ( $2850, 2980\text{ см}^{-1}$ ) карбонильная группа  $\gamma$ -пирана, участвующая в образовании водородной связи с соседними оксигруппами ( $1665\text{ см}^{-1}$ ), а также замещение в бензольных колышах в порядке 1, 2, 3, 4, 5 ( $880\text{ см}^{-1}$ ) и в 1,4 ( $845\text{ см}^{-1}$ ) [7,8]. В УФ-спектре наблюдаются максимумы при 335, 282, 255 и плеcho при 300 м $\mu$ . Расстояние между основными максимумами (335 и 282 м $\mu$ ) равно 53 м $\mu$ , что характерно для флаванов [9]. Однако длинноволновой максимум имеет слабую интенсивность (около 10%), какая наблюдается в изофлавонах или флаванонах [10]. Но положительная цианидиновая реакция исключает изофлавоны, а отрицательная с боргидридом натрия и соляной кислотой—флавононы. Поэтому можно предполагать, что вещество Г является флавоном, у которого оксигруппы в Б-кольце либо отсутствуют, либо замещены.

Характер функциональных групп исследовали с помощью УФ-спектроскопии с диагностическими реагентами. С ацетатом натрия, этилатом натрия и борной кислотой с ацетатом натрия в УФ-спектрах не наблюдалась батохромных сдвигов максимума длинноволновой полосы, как следовало ожидать при свободных 7-й, 4<sup>1</sup>-й или 3<sup>1</sup>, 4<sup>1</sup>-диоксигруппировках [11,12]. По батохромному сдвигу максимума 1-й полосы (20 м $\mu$ ) в УФ-спектре комплекса флавоноида с ионом цирконила обнаруживается свободная 5-оксигруппа [11]. Заниженное значение этого сдвига может быть обусловлено стерическим влиянием заместителей, находящихся в 6-м положении.

Таким образом, во флавоноиде Г найдена только одна свободная оксигруппа при C<sub>6</sub>. При кислотном гидролизе было замечено, что вещество Г способно изменяться с образованием вещества Д. Поэтому мы превратили вещество Г в Д при реакции гидролиза по Килиани [13] и исследовали это соединение.

Флавоноид Д представляет собой желтое кристаллическое вещество с т. пл. 190–192°C,  $R_f$  в приведенных выше системах соответственно 0,60; 0,02; 0,20; 0,30; 0,50 и  $\lambda_{max}$  342 и 285 м $\mu$ . При этом максимум длинноволновой полосы имеет интенсивность значительно большую, чем максимум коротковолновой полосы, что обычно наблюдается во флавоноевых соединениях с оксигруппой в 4<sup>1</sup>-положении. При спектральном исследовании с диагностическими реагентами в веществе Д паряду с 5-й оксигруппой по батохромному сдвигу на 30 м $\mu$  с этилатом натрия обнаруживается 4<sup>1</sup>-оксигруппа.

При обработке флавоноидов Г и Д ацетатом натрия в водной среде, при нагревании и хроматографическом анализе продуктов обнаружено, что эти вещества так же, как и скутелларенин, очень быстро разруша-

ются, чего, как правило, не наблюдается в случае апигенина. Такие свойства, вероятно, обусловлены наличием в молекуле 5,6-диоксигруппировки, которая легко окисляется даже в слабощелочной среде, и могут свидетельствовать о том, что во флавоноидах Г и Д паряду с 5-й содержится и 6-я оксигруппа.

Дезметилирование веществ Г и Д приводит к образованию скутелларенина (т. пл. 345°C с разл.,  $\lambda_{max}$  338,285 м $\mu$ ,  $R_f$  в тех же системах соответственно 0,70; 0,03; 0,30; 0,35 и 0,60) со свободными оксигруппами в 5, 6, 7 и 4<sup>1</sup>-положениях.

Следовательно, в веществе Г метоксилированными являются 7 и 4<sup>1</sup>-оксигруппы, а в веществе Д только 7-я оксигруппа. При этом было отмечено, что при метилировании 4<sup>1</sup>-оксигруппы в скутелларенине наблюдается резкое снижение интенсивности максимума длинноволновой полосы, а 7,4<sup>1</sup>—дизамещенное производное скутелларенина характеризуется добавочными максимумами при 255 и 300 м $\mu$ .

Таким образом, на основании химических и спектральных исследований вещество Г охарактеризовано как 5,6-диокси-7,4<sup>1</sup>-диметоксифлавон, а вещество Д как 5,6, 4<sup>1</sup>-триокси-7-метоксифлавон. Эти вещества в соответствии с анализом литературных данных о метиловых производных скутелларенина [14] оказались новыми и были названы соответственно ладанином и ладанетином.

Вещество А [т. пл. 203–205°C,  $[\alpha]_D$  —100°,  $\lambda_{max}$  338, 300, 280 и 255 м $\mu$ ,  $R_f$  в системе и-бутанол—уксусная кислота—вода (4:1:2) —0,55; в 15%-ной уксусной кислоте —0,20; в 40%-ной уксусной кислоте —0,50 и в 60%-ной уксусной кислоте —0,72], вещество Б (т. пл. 245–247°C,  $[\alpha]_D$  —69°,  $\lambda_{max}$  338, 300, 280 и 255 м $\mu$ ,  $R_f$  в приведенных выше системах соответственно 0,45; 0,30; 0,55 и 0,70) и вещество В (т. пл. 215–220°C с возгонкой, 268–270°C с разложением,  $[\alpha]_D$  —97°,  $\lambda_{max}$  340, 305, 285 и 255 м $\mu$ ,  $R_f$  в тех же системах соответственно 0,30; 0,15, 0,45 и 0,60) по хроматографическому поведению и качественным реакциям могут быть отнесены к флавоноидным гликозидам. При мягком кислотном гидролизе из всех этих соединений получены ладанин и D-глюкоза, а из веществ А и Б, кроме того, и ароматические кислоты, дальнейшая идентификация которых не проводилась. По данным ИК-спектров ацильные заместители связаны с гликозидами А ( $1725, 1765\text{ см}^{-1}$ ) и Б ( $1735, 1710\text{ см}^{-1}$ ) сложнозефирной связью.

При спектральном исследовании в УФ-области с диагностическими реагентами в гликозидах обнаруживается свободная только 5-я оксигруппа. Поэтому, учитывая структуру ладанина, можно полагать, что углеводные заместители во всех гликозидах находятся в 6-м положении, а ацильные остатки в гликозидах А и Б, вероятно, связаны с сахарами. Присоединение углеводных заместителей к 6-му гидроксили подтверждается также устойчивостью гликозидов в слабощелочной среде (ацетат натрия), в которой агликоны разрушаются. При мягком кислотном и щелочном гидролизе в гликозидах А и Б отщепляются ацильные заместители и образуется новое вещество, которое по физико-химическим свойствам идентифицировано с веществом В. Гликозид В при ступенчатом кислотном гидролизе в качестве промежуточного соединения образует моногликозид В<sub>1</sub>. Ферментативное расщепление рамнодиазой с отщеплением сахаров и процентное содержание агликона (около 50%) характеризуют вещество В как глюкобиозид с 1,6 порядком связи между сахарами.

Таким образом, гликозид В, названный нами ладанином, является новым соединением и охарактеризован как 6- $\beta$ -D-глюкобиозид 7,4<sup>1</sup>-диметоксискутелларенина, а гликозиды А и Б, названные соответственно ладанозидом и неоладанозидом, являются аци-

лированными производными ладанина и отличаются друг от друга либо положением ацильного заместителя в сахараах, либо их природой.

Таким образом, было установлено, что основная часть флавоноидных соединений пикульника ладанникового представлена метиловыми эфирами скутеллареина и их гликозидами. Эти вещества впервые выделены из растительного материала и охарактеризованы как новые флавоноидные соединения.

### Выводы

1. В траве пикульника ладанникового при хроматографическом анализе обнаружено не менее девяти флавоноидных соединений.

2. Пять веществ выделено в индивидуальном состоянии и на основании химического и спектрального исследования охарактеризованы как 5, 6, 4'-триокси-7-метоксифлавон (ладанетин); 5, 6-диокси-7, 4'-диметоксифлавон; (ладаненин); 6- $\beta$ -D-глюкобиозид ладаненина (ладанин) и ацилированные производные ладанина—ладанозид и неоладанозид.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Semrau R. Über die Flavone in der Familie der Labiateen, Dissertation, München, 1958. L. Höglamter L. Wagnér H. Dtsch. Apotheker, 14, 1, 1, 1962, 3. Pouchier V. Acad. C. R. Sci., 257, 4061, 1963. 4. Уман А., Шварина З. Материалы конференции студенческих научных обществ фармакологических и фармацевтических институтов РСФСР. Пятигорск, 48, 1967. 5. Höglamter L. Wagnér H., Chemistry of natural and Synthetic Colouring matters and related fields, N—L, L, 1964—1964 315 330\*. 6. Гриценко О. М., Зинченко Т. В. Фарм. журнал, 6, 38, 1967. 7. Беломил Е. В. Иинфракрасные спектры сложных молекул. ИЛ, 1963. 8. Ковалев И. П. Титов Е. В. Иинфракрасные спектры поглощения некоторых групп природных соединений. Харьков, 1966. 9. Bognar R. Szavo V., David R., E. Acta Phys.-Chim., 5, 6, 1959. 10. Priddy J. B. Methods In Polyphenols Chemistry, N.J., 1964, 44. 11. Литвинов С.М. и др. The Chemistry of Flavonoid Compounds\*, N. J. 1962, 107—131. 13. Killian H. Ber. dtsch. Chem. Ges., 63, 2866, 1930. 14. Нагвогне J. B. Comparative Biochemistry of the Flavonoids, A. P., N. Y. J. 1967, 44.

Киевский институт усовершенствования врачей  
Харьковский научно-исслед. химико-фармацевтический ин-т

Поступило 10. X 1968

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫНЫН МЭРҮЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

ЗООЛОГИЯ

Т. К. МИКАИЛОВ

### НОВЫЙ ВИД ТРЕМАТОДЫ У РЫБ В АЗЕРБАЙДЖАНЕ

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

При исследовании паразитов пресноводных рыб Азербайджана в кишечнике шемаи (*Chalcalburnus chalcoides* Güldenstadt) были найдены trematodes, которые при подробном изучении оказались представителями нового вида рода *Sphaerostoma* Rud., 1800, из семейства *Allocreadiidae* Stossich, 1904.

*Sphaerostoma kurensis* sp. nov. (рисунок).

Хозяин: *Chalcalburnus chalcoides* (Güldenstadt)

Локализация: кишечник.

Место обнаружения: река Куря (ниже Варваринского водохранилища).

Описание вида. Тело червя листовидной формы, длиной 3,5—4,5, при ширине 1,4—2,0 мм, суженным передним концом, расширяющимся к середине и слабосуживающимся к концу тела. Кутинула гладкая. Ротовая присоска почти вдвое меньше брюшной и размер ее 0,23—0,240, 24—0,25 мм. Глотка округлой формы диаметром 0,09—0,13 мм расположена непосредственно позади ротовой присоски. Предглотка отсутствует. Длина пищевода варьирует от 0,08—0,09 мм. Брюшная присоска размером 0,34—0,40 мм расположена медианно в передней половине тела. Разветвление кишечника начинается непосредственно впереди брюшной присоски и кишечные стволы, протягиваясь по краям тела, заканчиваются на уровне передней половины заднего семенника. Семенники расположены медианно один над другим. Передний семенник 0,14—0,16×0,05—0,08 мм неправильной эллипсоидной формы, суживающийся посередине, а задний неправильной четырехугольной формы, размером (0,23—0,28×0,23—0,29) в два раза крупнее переднего семенника. Половая бурса длиной 0,25 мм расположена ближе к краю тела, дорсально от брюшной присоски и незначительная ее часть соприкасается с последним. Половое отверстие крупное, диаметром 0,12 мм и расположено слева от медианной линии тела между глоткой и брюшной присоской. Яичник округлой формы, размером 0,11—0,12×0,11—0,12 мм расположен на уровне переднего семенника слева от медианной линии. Желточники состоят из небольших фолликул, передняя граница которых начинается ниже ротовой присоски и сливаясь заканчивается в самом конце тела. Причем, в начале и в конце желточников наблюдается скопление

фолликул, редеющих к середине. Матка расположена между брюшной присоской и передним краем заднего семеника, который не покрывает. Яйца многочисленные, заполняющие пространство между брюшной присоской и задним семеником. Размеры яиц 1045—0,067×0,033—0,045 мм.

Дифференциальный диагноз. Описываемый вид отличается от всех видов рода *Sphaerostoma* Ried., 1809 расположением яичника. Яичник у всех известных видов указанного рода расположен непосредственно между семенниками, тогда как у нового вида яичник расположен рядом и на уровне переднего семеника. По некоторым признакам как форма и расположение желточников, семенников и расположение матки новый вид похож на *Sphaerostoma salmonis* Slusarski, 1958, но отличается от него своим крупным размером, расположением половой бурсы, расстоянием между разветвлением кишечника и брюшной присоски, расположением яичника и др.

Найдено и исследовано 3 экз. паразита, препараты которых хранятся в коллекциях лаборатории гельминтологии Института зоологии АН Азербайджанской ССР.



*Sphaerostoma kurensis* sp. nov.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Определитель паразитов пресноводных рыб СССР. Изд. АН СССР, М.—Л. 1902.
2. Slusarski W., Formy ostateczne Digenea z ryb lososowatych (Salmonidae) dorzecza Wisly i południowego Bałtyku. Acta parasitologica Polonica, Vol. VI, Warszawa, 1958.

Институт зоологии

Поступило 6. II 1968

АЗЭРБАЙЧАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЯСЫНЫИ МЭРҮЗЭЛЭРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

#### РАСТЕНИЕВОДСТВО

С. Г. МУСАЕВ

#### О НОВОМ ДЛЯ ФЛОРЫ СССР ВИДЕ ОВСА (*AVENA L.*)

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР В. Х. Тутаюк)

Летом 1968 г., на очень интересных во флористическом отношении приморских песках Апшеронского полуострова близ Мардакяны и о. Жилого иами был найден новый для флоры СССР вид овса—овескоротковолосистый—*Avena hirtula* Jag. (1816, Gen. et. Sp. Pl. Nov.: 14). Из других видов флоры СССР этот вид наиболее близок к *Avena wiestii* Steud. и *Avena barbata* Pott., отличаясь от них более длинными (7—12, а не 3—6 мм дл.) дополнительными остьями нижних цветочных чешуй, заметно превышающими верхушки прилегающих к ним колосковых чешуй. Кроме того, зубцы по верхушке нижних цветковых чешуй у *Avena hirtula* имеют обычно только по одному боковому зубчику, в то время как у *Avena wiestii* они имеют по 2 боковых зубчика, а у *Avena barbata* этих зубчиков обычно не бывает. В отношении количества жилок на колосковых чешуях (7—9) *Avena hirtula* занимает как бы промежуточное положение между *Avena wiestii* (с 7—8 жилками) и *Avena barbata* (с 9—10 жилками). *Avena hirtula* Lag. найдена в небольшом количестве только на одном местообитании в морских песках. Она больше всего встречается с такими видами как: *Stipa pellita* Trin. (= *S. gigantea* Jag.), *Avena ventricosa* Bal., *Poa quibosa* L., *Zerna rubens* (L.) Grossh., *Zerna tectorum* (L.) Rapz. и др. За пределами СССР *Avena hirtula* распространена на крайнем юго Европы (Пиренейский полуостров, южная Италия, Балканский полуостров) в Северной Африке и Передней Азии, причем ближайшее его местонахождение на юге Турции и в Ираке. Таким образом, новое местонахождение этого вида на Апшеронском полуострове является далеко оторванным от его основного ареала. Существование такого разрыва в ареале, однако, не является чем-либо исключительным, так как на песках Апшеронского полуострова известен еще целый ряд видов со сходным распространением. В частности, из злаков к таким видам относится *Stipa pellita* Trin. (= *S. gigantea* Jag.), *Ammachloa palestina* Boiss., *Trisetaria linearis* Gilg. (= *Trisetum linearis* (Forsk.) Boiss.); *Avena ventricosa* Bal. ex Coss. (= *A. bruenniana* Gruner), из которых 2 первых вида известны в СССР только на Апшеронском полуострове, а 2 последних

вида встречаются также в юго-восточной части Ширванской степи на приморских песках. Кроме *Avena hirtula* Jag. на Апшероне нами был найден также другой вид овса *Avena ventricosa* Bal. (О вздутый), который до сих пор был приведен для флоры СССР, как *Avena bruynsiana* Grup. Гип.

Однако нашими исследованиями выяснено, что *Avena bruynsiana* Grup. является самостоятельным видом и считается эндемом флоры Апшеронского полуострова, так как *Avena bruynsiana* отличается от *Avena ventricosa* не только более крупными размерами колосковых чешуй (до 40 мм, а не 30 мм), но и также более длинными каллусами от 5–10 мм а, не до 5 мм дл.) нижних цветочных чешуй.

Таким образом, в отмеченных работах Мэра (Maire, 1953) и Бора (Bor, 1968) *Avena bruynsiana* Grup., не является синонимом *Avena ventricosa* Bal., который для флоры СССР является новым видом, а *Avena bruynsiana* Grup.—эндем—для Апшерона.

Нахождение *A. hirtula* и *A. ventricosa* на территории СССР имеет не только научное, но и практическое значение, так как все виды этого рода представляют большой интерес для селекции культивирования видов овса. Собранные нами экземпляры *Avena hirtula* Lag. хранятся в гербариях Ботанического института АН СССР (Ленинград) Института ботаники АН Азерб. ССР (Баку).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bor R. L. Flora of Iraq, v. 9:336, Baghbad, 1968. 2. Maire R. Flora de L'Afrique du Nord v. 2: 273, Paris 1953.

Институт ботаники

Поступило 15. I 1969

С. И. Мусаев

ССРИ флорасынын яни вәләмир нөвү (*Avena L.*) һагында

#### ХҮЛӘСӘ

1968-чи илдә мүәллиф тәрәфиндән Мәрдәкан яхынылығында дәниз көнары гумлугларда вә Жилој адасында ССРИ флорасы учын яни вәләмир нөвү—*A. hirtula* Lag.—гыса түкклү вәләмир топланмышдыр. Яни вәләмир нөвү бир чох хүсусијәтләrinә көрә (сүнбүл пулчуғунда дамарланманын сағы, чичәк пулчуғунун учундакы түквары гылчығын узунлуғу, чичәк пулчуғунда бир јан дишицийн вә чичәк пулчуғун сүнбүл пулчуғундан узун олмасы) *A. wiestii* Steud., *A. barbata* Poitdan фәргләнир. Бу гыса түкклү вәләмир—*A. hirtula* нөвү *A. barbata* илә *A. wiestii* арасында кечид тәшкил едир.

Бундан башга, Абшеронда *A. hirtula* илә јанаши *A. ventricosa* Bal. Шишкын вәләмир нөвү топланмышдыр. Бу вәләмир каллусун гурзулушуна вә сүнбүл пулчуғунун өлчүсүнә көрә *A. bruynsiana* Grup.-дән фәргләнир. Беләликлә, *A. hirtula* вә *A. ventricosa* вәләмир нөвләри ССРИ флорасы учын яни нөв, *A. bruynsiana* исә, әввәлләрдә көстәрилди кими, Абшерон учын ендем саýымалдыры.

Топланмыш *A. hirtula* вә *A. A. ventricosa*-нын һербари материалы ССРИ ЕА Ботаника (Ленинград) Институту вә Азәрбајҹан ССР ЕА Ботаника Институтуда сахланылыр.

З. С. АЗИЗБЕКОВА, С. Г. ГУСЕИНОВА

#### ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПИТАНИЯ НА СУХОЙ ВЕС, СОДЕРЖАНИЕ БЕЛКОВОГО АЗОТА В РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНАХ ХЛОПЧАТНИКА ПРИ РАЗНОКАЧЕСТВЕННОМ ЗАСОЛЕНИИ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Г. Абуталыбовым)

В вопросе приспособления растений к засолению почвы, ведущее значение принадлежит обмену веществ. Изучением изменения обмена веществ под влиянием засоления занимались Абуталыбов [1], Шахов [6], Акопян [3], Соловьев [4], Азизбеков [2].

Учитывая то, что в литературе экспериментальных данных по влиянию разнокачественного засоления на обмен веществ немного, мы провели соответствующие наблюдения в этом направлении.

С этой целью нами ставились опыты в условиях вегетационного домика с почвенными культурами. Нами изучалось накопление сухого вещества и содержание азота в отдельных органах растения. Данные по накоплению сухого вещества в течение всего вегетационного периода приведены в табл. 1.

При сопоставлении соответствующих данных по хлоридному, сульфатному и карбонатному засолению видно, что хлоридное карбонатное засоление по мере возрастания концентрации резко уменьшает накопление сухого вещества и урожай растений, тогда как сульфтиное засоление менее токсически влияет на накопление сухого вещества и урожай растений. В данном случае объяснение нужно искать в специфичности иона-хлора и карбоната, вредное действие которых, при сравнительно высоких концентрациях проявляется очень резко. Из данных таблицы видно, что применение двойного и тройного нафтеля способствует накоплению сухого вещества во всех органах растения, во все фазы развития, что особенно заметно в период цветения, где в листьях при хлоридном засолении, равном 0,7%, засоление при применении нормального нафтеля равняется 6,54 г, достигая 11,7 г при внесении двойного и 14,03 г при внесении тройного нафтеля. В стеблях мы замечаем аналогичные изменения.

Что касается корня, то в этом органе в период бутонизации замечаем некоторое уменьшение накопления сухого вещества. Это объясняется тем, что в этот период растения особенно нуждаются в повышенном питании. В последующие фазы развития корневая система, не

Таблица 1

Сухой вес одного растения на разнокачественном почвенном засолении (г)

Качество засоления	Варианты опытов	Органы растения	Фазы развития			
			рания	бутонизация	цветение	плодоношение
Хлоридное засоление	0,3% засолен.+норм. нафтель	Листья	0,16	0,2	9,36	11,45
		Стебли	0,10	2,0	13,85	33,05
		Корни	0,11	0,64	6,47	8,07
	0,7% засолен.+норм. нафтель	Листья	0,1	0,16	6,54	9,39
		Стебли	0,06	1,4	9,59	23,05
		Корни	0,08	0,24	4,02	6,07
	0,7% засолен.+2-й нафтель	Листья	0,13	1,28	11,7	12,19
		Стебли	0,08	1,66	21,21	37,67
		Корни	0,1	0,15	8,4	8,64
Сульфатное засоление	0,7% засолен.+3-й нафтель	Листья	0,14	2,6	14,03	16,04
		Стебли	0,09	1,81	25,36	48,25
		Корни	0,1	0,2	9,37	9,73
	0,3% засолен.+норм. нафтель	Листья	0,21	0,25	12,65	15,68
		Стебли	0,15	2,6	16,58	38,47
		Корни	0,17	1,0	9,84	11,54
	0,7% засолен.+норм. нафтель	Листья	0,18	0,20	9,55	11,88
		Стебли	0,13	2,0	14,09	33,25
		Корни	0,15	0,64	8,52	7,0
Карбонатное засоление	0,7% засолен.+2-й нафтель	Листья	0,19	1,75	12,25	12,65
		Стебли	0,14	2,20	24,75	44,17
		Корни	0,6	1,96	7,9	7,15
	0,7% засолен.+3-й нафтель	Листья	0,66	3,1	17,1	17,36
		Стебли	0,56	2,31	28,55	54,05
		Корни	0,6	1,76	9,11	7,5
	0,3% засолен.+норм. нафтель	Листья	0,11	0,15	7,45	9,84
		Стебли	0,07	1,2	8,36	25,0
		Корни	0,07	0,25	4,26	6,45
	0,7% засолен.+норм. нафтель	Листья	0,06	0,06	5,84	8,36
		Стебли	0,03	0,90	8,09	20,45
		Корни	0,04	0,05	4,03	4,0
	0,7% засолен.+2-й нафтель	Листья	0,09	0,09	8,15	9,65
		Стебли	0,06	1,2	10,39	32,0
		Корни	0,08	0,08	4,0	6,0
	0,8% засолен.+3-й нафтель	Листья	0,15	0,11	8,56	10,15
		Стебли	0,2	1,3	10,85	33,6
		Корни	0,23	0,13	4,5	8,0

найдя необходимых для роста элементов минерального питания при низком уровне питания, снова начала отставать в росте накопления сухого вещества по сравнению с вариантами с повышенным уровнем питания.

Таким образом, ознакомившись с общим ходом накопления сухого вещества, перейдем к изложению данных по содержанию в растениях азота.

Содержание белкового азота колеблется в зависимости от концентрации солей в почве и фазы развития растений. А именно, по мере

повышения концентрации солей в почве уменьшается содержание белкового азота во всех органах растений. Видимо, среднее хлоридное и слабое засоление для синтеза белков менее благоприятны, чем сильное засоление. Причем, сульфатное засоление способствует снижению накопления белковых веществ в меньшей степени, чем хлоридные азота, изменяется по фазам развития. Значительное накопление белкового азота в первой половине вегетации объясняется тем, что растения, засолению почвы в молодом возрасте, поэтому в этот период наблюдается наиболее сильное отставание ростовых процессов, результатом чего является то, что белковый азот не утилизируется, накапливается и переход азота во вновь образующиеся органы приводит к уменьшению содержания этих элементов как в листьях, так и в корнях. Повышение же уровня минерального питания, т. е. применение двойных тройных порций питательных элементов способствует повышению содержания белкового азота, благодаря чему растения нормально развиваются. Причем, по мере повышения уровня минерального питания растения не только нормально развиваются, но и улучшают свой рост и развитие.

Таблица 2  
Влияние условий питания на содержание белкового азота в листьях и корнях хлопчатника при разнокачественном почвенном засолении (в % на сухое в-во)

Качество засоления	Варианты опытов	Органы растения	Фазы развития			
			рания	бутонизация	цветение	плодоношение
Хлоридное засоление	0,3% засолен.+норм. нафтель	Листья	2,5	3,0	1,2	0,96
		Корни	2,0	1,4	1,0	0,75
	0,7% +норм. нафтель	Листья	1,76	1,92	0,95	0,77
		Корни	1,63	0,78	0,9	0,55
	0,7% +2-й нафтель	Листья	2,55	2,25	2,44	1,87
		Корни	1,58	1,72	2,45	1,51
	0,5% +3-й нафтель	Листья	2,76	2,21	2,75	1,35
		Корни	1,87	1,74	2,58	1,34
	0,3% засолен.+норм. нафтель	Листья	3,25	3,78	2,0	1,45
Сульфатное засоление		Корни	2,75	2,0	1,0	1,0
	0,7% засолен.+норм. нафтель	Листья	2,25	2,42	1,45	1,27
		Корни	2,0	1,28	1,4	1,1
	0,7% +2-й нафтель	Листья	3,0	2,75	1,94	2,37
		Корни	2,15	2,2	1,95	2,0
	0,7% +3-й нафтель	Листья	3,26	2,75	2,25	1,85
		Корни	2,37	2,24	1,87	1,9
	0,7% засолен.+норм. нафтель	Листья	1,2	1,48	0,45	0,36
		Корни	1,9	0,34	0,39	0,29
Карбонатное засоление	0,7% засолен.+2-й нафтель	Листья	2,05	1,76	1,96	1,89
		Корни	1,08	1,23	2,0	1,1
	0,7% засолен.+3-й нафтель	Листья	2,28	1,74	2,3	0,94

Кроме того, повышение уровня минерального питания, увеличивая содержание белкового азота в органах растения, улучшает и увеличивает урожай растений. Причем, из данных таблицы видно, что при первых фазах развития содержание азота несколько больше, чем при последующих, т. е. после бутонизации, и применение одинарного нафтеля удовлетворяет растения в питании только при первых фазах развития. При последующих фазах развития, когда происходит образование новых органов, растению необходимо некоторое повышение уровня минерального питания, что достигается внесением в почву тройного или двойного нафтеля.

Необходимо отметить, что применение тройного и двойного нафталя, если не восстанавливало синтеза азотистых веществ и не устранило недостатка в азотном питании, то все же смягчило его и оказалось благоприятное влияние на обмен веществ в листьях хлопчатника и способствовало более интенсивному синтезу белкового азота, что не могло не отразиться на росте и развитии растений, в частности, на усилении формирования репродуктивных органов, улучшении роста и урожая хлопчатника.

Влияние качества юлей на синтез белков также различно. Из табл. 2 видно, что наиболее интенсивному синтезу белкового азота способствует сульфатное засоление, а наименьший синтез белкового азота замечается при карбонатном засолении. Например, при сульфатном засолении, равном 0,7% в период раннего развития содержание азота в листьях равняется 2,25%, при хлоридном — 1,76%, а при карбонатном — 1,2%.

## Выводы

1. Вынос азота и распределение его по органам растения изменяется в зависимости от фазы развития хлопчатника, а также от степени и качества солей в почве.
  2. Повышение уровня минерального питания способствует улучшению общего физиологического состояния растений: повышение урожая, улучшение роста и развития растений, повышение синтеза белка.
  3. Потребность хлопчатника в элементах минерального питания особенно возрастает, начиная с периода бутонизации, после чего нормальный нафталь перестает удовлетворять растения в необходимых элементах минерального питания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абуталыбов М. Г. Труды Бот. ин-та АзФАН СССР, т. IX, 1940. 2. Азизбекова З. С. Повышениеcoleустойчивости хлопчатника, кукурузы, люцерны. Изд АН Азерб. ССР, 1964. 3. Акопян Б. А. Особенности обмена растений, проиизрастающих в условиях засоления. «Изв. АН Арм. ССР», т. XI, № 2, 1958. 4. Соловьев В. А. Влияние хлор-иона и сульфат-иона на азотистый обмен гликофильтов и галофитов. Канд. дисс. Ростов-на-Дону, 1960. 5. Строгонов Б. П. Физиологияcoleустойчивости хлопчатника. Изд-во АН СССР, М., 1949. 6. Шахов А. А. Coleустойчивость растений. Изд-во АН СССР, 1956.  
Институт ботаники

Поступило 24. II 195

### 3. С. Энзебэјова, С. Н. Нусеинова

Тәчрүбәләр нәтичәсендә мә'лум олмушдур ки, азотун биткијә дахил олмасы вә мүхтәлиф органлара пајламасы инишаф фазасындан вә торпагдакы дузун кејиүүжетиндән асылыдыр. Минерал гидаланманы чохалтдыгда исә биткиләрин умуми физиологи вәзијјәти жаңышлашыр, биткидә зұлал синтези артыр, биткинин бој, инишаф вә мәһсүлдар-лығы чохалыры. Памбыг биткисинин гөңчәләимә фазасында минерал гидаланмаја тәләб чох артдығына көрә бу заман верилмиш бир гат нафтел гарышығы һәмни дөврдә азлығ едир.

худасы

ХУЛАСА

Тәчрүбә векетасија евиндә торпаг културасы шәрайтиндә памбыг биткиси үзәриндә апарылыштыр.

БИОХИМИЯ

Ф. И. АБДУЛЛАЕВ

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ САХАРОВ И ПРОТЕИНА  
В ЛИСТЬЯХ СОРТОВ ВИНОГРАДА ТАВРИЗ И ИЗАБЕЛЛА

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

Сорта винограда Тавриз и Изабелла отличаются друг от друга по ботанико-морфологическим, анатомическим особенностям, росту и развитию растений. Особенно большие различия имеются в листьях, являющихся основными органами, где происходят химические процессы.

Сорт Тавриз относится в виду *Vitis Vinifera* L. и принадлежит к лучшим столовым сортам. Он обладает красивым внешним видом, приятным вкусом, хорошей транспортабельностью и лежкостью. Лист у сорта Тавриз крупный, пятилопастной, сверху блестящий, слабосетчатый, морщинистый, волнистый.

Сорт Изабелла — гибрид *Vitis Vinifera* L., *Vitis Lobrusca* L. Используется как столовый, а также как технический сорт винограда. Лист средний или крупный, трехлопастной, гладкий, с верхней стороны темно-зеленый, с нижней зеленовато-белый от густого войлочного опушения.

Из вышеприведенного видно, что оба сорта различны как по виду, так и по ботаническому описанию листьев.

Известно, что лист — главный аппарат взаимодействия растений с внешней средой, в результате чего создается 90% сухого вещества растений. Работами многих авторов показана неравнозначность листьев различного возраста (яруса) в жизнедеятельности и формировании ягод [1, 3, 5, 6, 8].

Нас интересовало, накладывает ли это различие отпечаток на химический состав листьев сортов винограда, относящихся к различным видам рода *Vitis*.

На первом этапе исследований мы определяли содержание сахаров и протеина в разновозрастных листьях по мере созревания ягод винограда.

Установлено, что синтез углеводов происходит в листьях, а синтез некоторых органических кислот и азотистых веществ — в корнях и листьях. По последним литературным данным листьями усваивается азот воздуха [11].

Ранними нашими работами установлено, что в листьях столового сорта Тавриз, выращенного в условиях Апшерона, содержится наибольшее количество протеина [2].

Взятые для исследования сорта винограда Тавриз и Изабелла выращены в условиях орошения на коллекционном участке Карабахской научно-экспериментальной базы Института генетики и селекции АН Азербайджанской ССР.

Пробы листьев собраны в два срока:

19 июля 1967 г. — период образования и формирования ягод;

27 сентября 1967 г. — период полной зрелости винограда.

Для анализы были взяты пятые и десятые листья по длине основного побега.

Количество общего азота определяли полумикрометодом Кильдаля, количество сахаров — по Бертрану.

Содержание сахаров и протеина в листьях сортов винограда (% на сухое вещество)

Сорта	19 июля 1967 г.		27 сентября 1967 г.		
	сахар	протеин	сахар	протеин	
Тавриз	Пятый лист	7,25±0,83	13,45±0,80	8,61±0,45	10,56±0,40
	Десятый лист	9,34±0,38	15,57±0,30	9,89±0,58	11,75±0,65
Изабелла	Пятый лист	5,34±0,28	11,43±0,70	8,20±0,49	10,00±0,65
	Десятый лист	4,57±0,36	17,43±0,80	8,65±0,58	15,75±0,70

Как видно из вышеприведенных данных, по мере увеличения возраста листа как у сорта Тавриз, так и Изабелла, содержание сахаров увеличивается, а содержание протеина уменьшается.

У обоих сортов винограда в десятых, более молодых листьях, содержание сахаров и протеина как в период формирования, так и в период созревания ягод, больше, чем у нескольких старых по возрасту пятых листьев. Это свидетельствует о том, что синтез сахаров и азотистых веществ у молодых листьев идет более быстро.

Между тем, как по содержанию сахаров, так и протеина в листьях изучаемых сортов по срокам имеется заметная разница.

19 июля содержание сахаров как в пятых, так и в десятых листьях сорта Тавриз в 1,5—2 раза больше, чем у сорта Изабелла. Однако к 27 сентября эта разница сравнительно выравнивается и оба сорта содержат почти одинаковое количество сахаров как в пятых, так и в десятых листьях. (Разница колеблется в пределах 0,41—1,24%).

Если по содержанию протеина в пятых, более старых листьях, сорт Тавриз несколько превосходит в обоих сроках сорт Изабелла, то в десятых, молодых листьях, содержание протеина в июльском и особенно в сентябрьском сроках у сорта Изабелла значительно больше, чем у сорта Тавриз. Это указывает на то, что в молодых листьях сорта Изабелла синтез азотистых веществ идет более интенсивно, чем у сорта Тавриз.

Таким образом, установлено влияние видовых и сортовых особенностей на содержание сахаров и протеина в листьях сортов винограда Тавриз и Изабелла по мере созревания ягод винограда, а также изучено распределение продуктов синтеза, происходящего в листьях, а именно сахаров и азотистых веществ, в зависимости от расположения листьев по длине побега.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Али-Заде М. А., Абдуллаев Ф. И. ДАН Азерб. ССР\*, № 1969. 2. Ахмедова С. М., Абдуллаев Ф. И. Материалы научной сессии по вопросам генетики и селекции, г. Баку, 1968. 3. Ахмедова С. М., Абдуллаев Ф. И. ДАН Азерб. ССР\*, № 1, 1968. 4. Марутии С. А. ДАН СССР\*, 1966, т. 171, № 4, 5, 6. 5. Нилова В. П. ДАН СССР\*, т. 22, 1939, № 9. 6. Нилов В. И., Павленко О. Б. Государственный Никитский ботанический сад, т. XXI, вып. 2139. 7. Негруль А. М. «Виноградарство». Сельхозгиз, 1959. 8. Плакида Е. М., Вознесенский А. М., Старожук Е. М. «Виноградарство», вып. 4, МСХ УССР. 9. Плакида Е. К., Миншуренко А. Г., Габович В. И., Нагорная Е. П., Сапожникова Л. Н. Научные труды Укр. НИИ виноградарства и виноделия им. Танрова, т. IV, 1963. 10. Гаишвили Ш. Ш. Сообщение АН Грузинской ССР, т. XXV, № 2. 11. Сообщение об открытии проф. Вольского. Газ. «Известия» № 19. 12. Дурмушидзе С. В., Хочидзе О. Г. Сообщение АН Грузинской ССР, 24, № 5, 1960.

Институт генетики и селекции

Поступило 4. X 1968

Ф. И. Абдуллаев

Тәбрiz вә Изабелла үзүм сортларынын јарпагларында шәкәр вә протеинин топланмасының өфрәніммәсінә даир

## ХҮЛАСӘ

Јарпаглар биткинин әсас органларында олуб, мұхтәлиф биокимиялық процессләрин кедишинде муһым рол ойнасыр. Ониларын бу хүсусијәттің індерә аларға, Тәбрiz вә Изабелла үзүм сортларынын бешинчи, онунчу јарпагларында шәкәр вә протеинин топланмасының өфрәніммәсі гарышымыза мәгсәд ғойдуг.

Адлары гејд едилән үзүм сортлары бојатма вә иикишафына, елә-чә дә морфология вә анатомик гурулушуна көрә бир-бириндән хејли фәргләнир.

Јарпагларыңың хүсусијәттіндән асылы оларға шәкәр вә протеинин топланмасы мұхтәлифdir. Белә ки, һәр ики үзүм сортунда Јашлы јарпагларда шәкәрин мигдары артыр, прогејинин мигдары исә азалып. Җаван јарпагларда һәм шәкәрин, һәм дә протеинин мигдары Јашлы јарпаглара иисбәтән соҳлуғ тәшкил едир.

Мејваләрин әмәлә қолмаси вә иикишафы дәврүндә Тәбрiz сортунуң бешинчи вә онунчу јарпагларында шәкәрин топланмасы Изабелла сортунан иисбәтән 1,5–2,0 дәфә артығ олур. Лакин гејд етмәк лазымыр. Изабелла үзүм сортунан јарпагларында протеинин топланмасы Тәбрiz сортунан иисбәтән дағы интенсив кедир.

АЗЭРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛӘР АКАДЕМИЯСЫНЫҢ МӘРУЗӘЛӘРИ

ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXV

№ 10

1969

## МЕДИЦИНА

Д. М. АБДУЛАЕВ, Б. М. АШУРОВ

### К ВОПРОСУ О ВОДНО-СОЛЕВОМ ОБМЕНЕ ПРИ ЦИРРОЗАХ ПЕЧЕНИ

В водно-солевом обмене организма значительная роль принадлежит печени. Наряду с множественными функциями печень участвует в антидиуретической системе организма, в инактивации гормонов, влияющих на водно-солевой обмен (альдостерон, АДГ) и т. д.

Экспериментальными работами А. К. Великанова, Л. И. Курдубаи, Е. А. Николенко, Я. Д. Финкинштейн (1959, 1963) установлено, что расположенные в печени осморецепторы при патологии играют доминирующую роль над осморецепторами, исходящими из поджелудочной железы, селезенки и почек, кроме того печень выделяет какое-то активное вещество (природа которого еще не выяснена), влияющее на водно-солевой обмен.

Известно, что гормоны коры надпочечников всесторонне влияют на состояние водно-солевого обмена (Jeanneret P., Essellier A. F., Mognani L., 1957 и др.). Печень же как «звено обмена» в гуморальной регуляции (В. В. Меньшиков и И. Я. Усватова, 1967) инактивирует гормоны коры надпочечников, превращая часть их при участии многих ферментов в 17-кетостероидов, осуществляя эстерификацию этих соединений с глюкуроновой и серной кислотами (М. П. Андреева и А. М. Раскин, 1966; С. Г. Генес, 1966 и др.). Альдостерон, играющий важную роль в антидиуретической системе организма (А. Г. Гипенцинский, 1959) и глюкортикоиды относятся к гормонам, претерпевающим изменения в печени. Изменение секреции, обмена и выделение этих гормонов сопровождается изменениями водно-электролитного обмена.

Изотопными методами доказано, что повышенная экскреция альдостерона происходит на почве усиленной его секреции, причина которой еще окончательно не выяснена (F. H. Franken, 1963).

Изучение экскреции с мочой 17-кетостероидов дает возможность судить как о функциональном состоянии коры надпочечников, так и печени.

Интенсивный обмен веществ в печени связан с усиленным обменом воды (одна молекула гликогена связывает три молекулы воды). Поэтому при заболеваниях печени изменяется также водный обмен.

При острых и хронических заболеваниях печени нарушается динамик и экскреция электролитов с мочой, что более выражено у больных.

ных с атрофическим циррозом печени типа Лаэннека. По данным Э. И. Атаканова (1954), при гипертрофическом циррозе печени нарушение водной функции после лечения полностью не восстанавливается. А по данным А. С. Мнушкина (1956), у больных с хроническим гепатитом без асцитического синдрома или же с неотчетливо выраженным асцитическим синдромом изменения диуреза не наблюдается.

При циррозах печени с асцитом и отеками наблюдается нарушение в экскреции натрия и калия с мочой (Ю. М. Бачаев, 1965; Л. Н. Вильева, 1966 и др.).

В указанном аспекте обследованы 52 больных циррозом печени с отечно-асцитическим синдромом. Возраст больных колебался от 15 до 78 лет. Основной контингент составляют больные в возрасте 31—60 лет (42 чел.). Женщин—23, мужчин—29.

Нами изучены у больных с циррозом печени с отечно-асцитическим синдромом суточный диурез и суточная экскреция натрия и калия с мочой, спонтанная экскреция нейтральных 17-кетостероидов. О вторичном гиперальдостеронизме судили по следующим косвенным, достаточно достоверным показателям: соотношение между натрием и калием в плазме крови, в моче и в эритроцитах (Е. Н. Герасимова, 1963; Х. Х. Мансуров и Ю. М. Бачаев, 1965; Б. Б. Бондаренко, 1965; Р. Я. Спивак и др., 1966).

Натрий и калий в суточной моче, в плазме крови и в эритроцитах определяли пламенным фотометром (В. Н. Бриккер, 1965).

Нейтральные 17-кетостероиды определяли по методу О. М. Уваровской (1956). Для сравнения данных исследованы практически здоровые люди в возрасте от 17 до 48 лет, которые составили контрольную группу: мужчин—7, женщин—15.

Диурез колебался в пределах 150—1100 мл/сут. Только у одного больного отмечен диурез, близкий к нижней границе нормы (1300 мл/сут). У больных циррозом печени диурез резко снижается, в среднем ( $705,0 \pm 44,6$  мл/сут) при сравнении с контрольной группой ( $1366,0 \pm 39,5$  мл/сут). Достоверность при этом составляет  $P < 0,001$ .

Изучение экскреции натрия и калия с мочой показывает их снижение: натрий— $1,431 \pm 0,158$  г/сут (норма  $4,890 \pm 0,135$  г/сут) при  $P < 0,001$ . Калий— $1,017 \pm 0,072$  г/сут (норма  $2,672 \pm 0,102$  г/сут) при  $P < 0,001$ . Экскреция натрия снижается в 3,48 раз, калия—в 2,62 раза.

Как видно из этих данных, экскреция натрия с мочой снижается относительно больше, чем экскреция калия. При таком понижении выделения обоих электролитов экскреция калия с мочой была повышенной по сравнению с экскрецией натрия или равнялась экскреции натрия у 22 больных из 44, со средней цифрой для калия— $1,040$  г/сут. У шести больных практически не выделялся натрий с мочой. Установлено, что чем ниже диурез, тем больше понижается экскреция натрия и калия с мочой. Если у больных с диурезом выше 705 мл/сут средние цифры экскреции натрия и калия составляют соответственно для натрия  $2,019$  г/сут и для калия  $1,204$ , то у больных с диурезом ниже 705 мл/сут эти данные соответственно равны— $0,941$  и  $0,870$  г/сут.

У 30 больных мы сопоставили данные суточной экскреции натрия и калия с мочой, прослеживая результаты проведенной терапии. Больных разделили на 2 группы: 1 группу составили больные, выписанные из больницы с улучшением в той или иной степени (10 чел.), во 2 группу вошли больные, выписанные из больницы с ухудшением или же без перемен общего состояния. У больных 1 группы экскреция натрия и калия в сутки составила в среднем: натрия— $2,129$ , калия— $0,946$  г/сут. Для 2 группы: натрия— $0,918$ , калия— $1,019$  г/сут.

По этим данным можно отметить, что у больных с тяжелым тече-

нием клинического процесса задержка натрия в организме более выражена, нежели у больных с относительно благоприятным течением. Чем тяжелее клиническое течение, тем больше выделяется калий с мочой.

Изучение выделения нейтральных 17-кетостероидов показало колебания от  $1,44$  до  $8,64$  мг/сут, в среднем,  $5,026 \pm 0,299$  мг/сут (норма  $12,63 \pm 0,81$  мг/сут), что указывает на его достоверное снижение ( $P < 0,001$ ). При этом мужчины (16 больных) выделяют  $5,130 \pm 0,454$  мг/сут, женщины (17 больных)  $4,930 \pm 0,419$  мг/сут. Наши данные согласуются с литературными данными и показывают, что хронически необратимые процессы печени глубоко угнетают андрогенную функцию коры надпочечников.

Мы также сопоставили данные выделения 17-кетостероидов с показателями коэффициента натрий/калий в моче. При этом нашли, что на пониженном фоне экскреции 17-кетостероидов, чем ниже коэффициент натрий/калий в моче, тем больше выявляется тенденция к снижению и так пониженных цифр нейтральных 17-кетостероидов. Если у больных с коэффициентом натрий/калий в моче ниже  $1,48$  экскреция нейтральных 17-кетостероидов составляет в среднем  $4,82$  мг/сутки (у 22 больных), то у больных с коэффициентом выше  $1,48$  экскреция нейтральных 17-кетостероидов суточной мочи составляет в среднем  $5,43$  мг/сут (у 11 больных). Это свидетельствует о том, что при тяжелом поражении печени, наряду с нарушением инактивации альдостерона, о чём мы судили косвенно на основании понижения натрий/калий коэффициента в моче, нарушается и образование 17-кетостероидов.

Данные, косвенно указывающие на наличие вторичного гиперальдостеронизма показали, что у больных с циррозом печени коэффициент натрий/калий в плазме достоверно повышается и равен  $33,12 \pm 0,97$ , а в контрольной группе  $28,76 \pm 0,91$  ( $P < 0,01$ ). Рассматривая отдельные случаи, можно отметить, что у 50 больных из 52 коэффициент натрий/калий в плазме был выше соответствующего среднего показателя контрольной группы; лишь у двух он был ниже среднего показателя. У больных с циррозом печени коэффициент калий/натрий в эритроцитах достоверно понижается. Если в контрольной группе этот показатель составляет  $5,95 \pm 0,22$ , то у больных он понижен— $4,83 \pm 0,14$  ( $P < 0,001$ ). Понижение коэффициента натрий/калий в моче также достоверно: если у здоровых коэффициент в моче— $1,89 \pm 0,07$ , то у больных с циррозом печени  $1,48 \pm 0,17$  ( $P < 0,02$ ). У части больных (18 человек) отмечались очень низкие цифры коэффициента натрий/калий в моче (0,13—0,96).

Вышеуказанные изменения свидетельствуют о том, что наблюдаемый вторичный гиперальдостеронизм генерализованно влияет на состояние натрия и калия в организме.

Как показывают наши данные, при циррозах печени с отечно-асцитическим синдромом нарушается водно-солевой обмен и функция коры надпочечников. Экспериментальные работы также показывают, что с развитием в печени необратимого процесса нарушается деятельность коры надпочечников (Wahl и др., 1956).

Учитывая глубокое поражение печени при циррозах с отечно-асцитическим синдромом и истощение функции коры надпочечников, следит правильным мнение авторов, утверждающих, что низкое содержание нейтральных 17-кетостероидов связано не только с нарушением биосинтеза и их секреции в коре надпочечников, но и с нарушением превращения других гормонов коры надпочечников в печене, в 17-кетостероидов (М. А. Алекперов, 1965).

Как известно, при поражениях печени активизируется минералокортикоидная функция коры надпочечников (Р. Г. Спринцсон, 1965; Е. Н. Герасимова, 1963; А. Н. Хетагурова, 1967 и др.), составляющая существенное звено в доминирующей антинатриуретической системе организма. По нашим данным ясно видно биологическое действие альдостерона, т. е. более выраженная задержка в организме натрия, чем калия. Изменения в печени, а также изменения в антинатриуретической системе сочетаются с нарушениями антидиуретической системы (В. М. Бerezов, 1967), которая выражается в олигурии. Столь сложные изменения, возникающие при тяжелом поражении печени еще раз свидетельствуют о том, что печень непосредственно участвует в водно-солевом обмене организма.

На основании наших данных мы пришли к заключению, что у больных с циррозом печени с отечно-асцитическим синдромом нарушается водно-солевой обмен и функция коры надпочечников, которая выражается в олигурии, резкой задержке натрия в организме, относительно большом выделении калия из организма, понижении андрогенной и усилении минералокортикоидной функции коры надпочечников.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Александров М. А., Азерб. мед. журн., 1965, 8, 28—30.
2. Андреева М. П. и Раскина А. М. Заболевания коры надпочечников. В кн.: «Руководство по внутренним болезням», т. VII, 1966.
3. Атаканов Э. И. За соц. здравоохранение Узбекистана, 1954, 5, 62—66.
4. Бачаев Ю. М. Клиническая медицина, 1965, 43, 5, 34—38.
5. Березов В. М. Терапевтический архив, 1967, 3, 20—22.
6. Бондаренко Б. Б. Патофизиология и экспериментальная терапия, 1965, 3, 84—88.
7. Васильева Л. Н. Терапевтический архив, 1966, 38, 1, 55—59.
8. Великанова Л. К., Курдубан Л. И., Николенко Е. А., Фиников Я. Д. В кн. IX съезд Всесоюз. об-ва физиологов, биохимиков и фармакологов, Минск, 1959, 1, 125—126.
9. Генес С. Г. Патология, физиология и экспериментальная терапия, 1966, 6, 7—14.
10. Герасимова Е. Н. Альдостерон и его значение в клинике внутренних болезней. Автор. докт. дисс., М., 1963.
11. Гинецкий А. Г. Терапевтический архив, 1959, 6, 21—36.
12. Мансуров Х. Х. и Бачаев Ю. М. Здравоохранение Таджикистана, 1965, 3, 11—15.
13. Меньшиков Е. В., Усватова И. Я. «Советская медицина», 1967, 10, 35—41.
14. Мишкунин А. С. Ташкентск. ИУВ, Сб. сб. статей, 1956, т. 3, 59—67.
15. Спивак Р. Я., Вахтина Г. И., Зарецкий М. М. Терапевтический архив, 1968, 40, 6, 53—57.
16. Спринцсон Р. Г. Терапевтический архив, 1965, 37, 5, 32—36.
17. Финикин Я. Д. Осморецепторы антидиуретической системы. Автореф. докт. дисс. Томск, 1963.
18. Хетагуров А. Н. «Врачебное дело», 1967, 4, 19.
19. Franken F. H. Dtsch. Med. Wschr. 1957, N. 40, S. 45—55.
20. Jeanneret P., Esselstier A. F., Mogardi L. Schweiz. Med. Wschr. 1957, 26, 846—854.
21. Wahl P. N. и др. МРЖ, 1957, разд. 1, вып. I, стр. 46.

Институт экспериментальной  
и клинической медицины

Поступило 2. IV 1969

Ч. М. Абдулаев, Б. М. Ашурев

Гара чијэр сиррозунда су-дуз мұбадиләсін  
мәсәләсінә даир

#### ХУЛАСӘ

52 нәфәр истисга-асситик синдрому гара чијэр сиррозу олан хәс-тәләрдә су-дуз мұбадиләсінін өјрәнілмәсі онун дәјишиклијә уградығыны көстәрир. Бу заман натриум ионунун организмын тохума вә ма-желәринде ләнкиниб галмасы, сидик ифразынын азалмасы, калиум ионунун организмдән нисбәтән артыг дәрәчәдә харич олунмасы, бөј-рәкүстү вәзи габығынын андрокен фәалийтесін зәйнфләмәсі, минера-локортикоид функциясынын артмасы мүшәнидә едилір ки, бунун да-муәжжәнләшдирилмәсінин нәзәри вә практики әһәмийтәти вардыр.

ТАРИХ

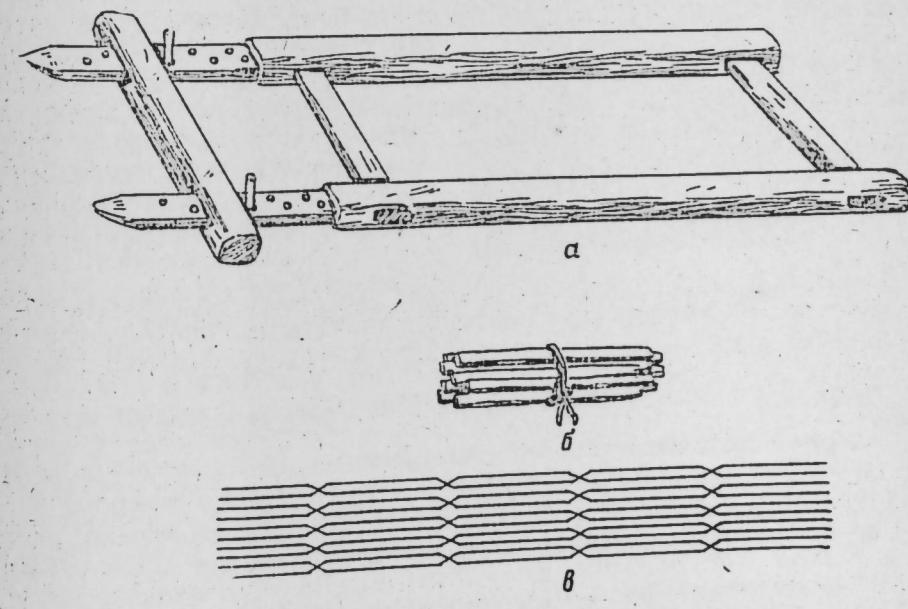
А. Н. МУСТАФАЕВ

#### БИР ТОХУЧУЛУГ АЛӘТИ ҺАГГЫНДА

(Азәрбајҹан ССР ЕА академики Ә. Ә. Элизадә тәгдим етмишdir)

Азәрбајҹан халғы гәдим вә зәңкин тохучулуг ән'әнәләринә маликдир. Археологи абыдәләрдән тапылмыш мұхтәлиф нөв тохучулуг аләтләри вә онларын һиссәләри, парча галыглары вә с. буны аждын көстәрир. Азәрбајҹанда тохучулугун тарихине өјрәнмәк үчүн этнографик материаллар құсусында бөյүк әһәмийтәттің кәсб едир.

Этнографик сәфәр заманы Йысмајыллы раionунун Лаңыч кәндидән елми әдәбијатда индијәдәк гејд олунмајан мараглы бир тохучулуг аләти тапылмышдыры (1-чи шәкил, а). Јерли әһалинин шалабәндчү<sup>1</sup> адландырыдыры бу аләтдә вахтилә шалвар вә туман үчүн бағ тохун-мушудур.



<sup>1</sup> Шалабәндчү—фарсча „шалвар“, „бәнд“—бағ вә „чуб“—ағач (аләт) сөзләрindән әмделә көлиб „бағтохујан аләт“ мәнасыны верип.

Азәрбајчанда туманбағының тохундуғу һәлә X әсрә аид йазылы мәнбәләрдән мә'лүм или. Мүәллифи мә'лүм олмајан „Һудуд әл-Аләм“ адлы бир фарс мәнбәйинде Азәрбајчаның Сәлмас, Нахчыван вә с. кими орта әср шәһәрләриндә „шалварбәнд“, јәни туманбағы тохундуғу хәбәр верилир.<sup>2</sup> Лакин йазылы материалларда бағын тохунма техникасы барадә вә еләчә дә бағтохума дәзкаһының этнографик тәсвиринә даир һеч бир мә'лумата тәсадүф олунмамышдыр.

Етнографик материаллардан айдын олмушшудур ки, Ширванын дағ-  
этәжи вә аран зоналарындаки кәндләрдә шалабәндчү — бағтохујан, я-  
худ чапара<sup>3</sup> дәзкаһы адланмыштыр.

Мәлдүмдүр ки, кечмиңде милли кејим типләри арасында нифәли шалвар вә бағлы туман кениш јер тутурду. Онлары кејмәк үчүн ипәк, йүн вә ја памбыгдан тохунмуш бағдан истифадә едилирди,

Бунун үчүн исә хүсуси тохучулуг алэти лазым иди. Гочаларын вердији мә'лумата көрө, кечмишдә нифәли шалвар вә бағлы тумана тәләбат о гәдәр бејүк олмушдур ки, һәтта Ширванын бир сыра кәндләриндә хүсуси бафтохума пешәси Іарапнышдыр. Лакин XX әсрин әввәләриндән е'тибарән, хүсусән авропасајағы кејим типләринин кәндли мәишәтинә кениш сурәтдә дахил олмасы нәтичәсіндә нифәли шалвар вә бағлы туман арадан чыхмаға башламышдыр. Бу нал бафтохума пешәсінин тәніззүлә уғрамасына сәбәб олмушдур.

Бафтохума дәзқаһыны Азәрбајчанда гәдим заманлардан ишләнді-  
ж археологи материаллар әсасында мүәјжән едилмишdir. Јени ераның  
әvvәлләринә аид олан Минкәчевир<sup>4</sup> вә Бабадәрвиш<sup>5</sup> катакомба гәбир-  
ләриндән бафтохујан дәзқаһын һиссәләри тапылышдыр. Абшеронун  
гәбир абиәләриндә дә һәмин дәзқаһа тәсадүф олунышудур. Археолог  
Г. М. Асланов XVI—XVII әсрләрә аид бә'зи гәбирләриң башдашы үзә-  
риндә бафтохујан дәзқаһын бүтөв тәсвирини ашкар етмишdir<sup>6</sup>. Тәд-  
гигатчы В. һ. Элијев археологи дәлилләре истинад едәрәк Азәрбај-  
чанда бафтохума дәзқаһының һәлә ерамызын I әсринде мөвчуд олду-  
ғану хәбәр верир<sup>7</sup>.

Бағтохујан дәзқаһын гурулушу чох садәдир. О, дүзбучаглы фор-  
ма малик олуб, ағач һиссәләрдән дүэлдилишdir. Дәзқаһын парап-  
лел вәзијәтдә узанан жан голларынын ени 5, галынылығы 3, узунлуғы  
80 см-ә гәдәрdir. Голларын арасындақы мәсафә 40 см-ә бәрабәрdir.  
Дәзқаһын жан голлары ики йердән сабит вәзијәтдә ағач дајаг илә бир-  
ләшдирилмишdir. Дајаглар гола дәлиб-кечиртмә үсулу илә беркидил-  
мишdir. Бу мәгсәдлә һәр ики голун габаг-гаршы дуран узүндә ени 3,  
һүндүрлүjу 2 см олан дүзбучаглы формада бир чүтдешик ачылмыш-  
дыр. Буна мұвағиғ оларға бирләшдиричи дајагларын учлары еңи өл-  
чүдә кәртилмишdir. Дајаглар бир-бириндән 60 см аралы йөрләшмиш-  
dir.

Дәзқаңын ишләк һиссәсінин гурулушу бир гәдәр фәрглидир. Икінчи дајагдан 5 см-ә гәдәр аралы дәзқаңын голлары назиләрәк дәрдкүнч форма кәсб етмишdir. Галынылығы 2, ени 4, узунлуғы 20 см одан бү

<sup>2</sup> Нүдүүд әл-Алэм (мүэллини намэ'лумдур). В. В. Бартолдуң кэшири, Л., 1930, саң 32 а.

<sup>3</sup> Чапара—бафта эвээзиний алтара вурулан бээзэк нөвүүдүр. Тэсвир олуулан алтэтдээ баатарын илээ јанаши, нэм дэ чапара тохундугүндэй она чапара дээжийн төрөл.

Краткие сообщения Института истории материальной культуры, 60, 1955, сал. 68.

Бу материаллар һәмәллик дәрч единмәдииңдән мүәллиғин алғашасының истиғада орынналышынан баштап атқарылады.

Фадэ олумушдур. Гејд етмэк лазыымды ки, Ланышдан тапылмын эшкээн археологи  
материалларының дүзүн шәрниңи вермәккө тәдгигатчыларда жаһындан кемек етти.  
— В. А. Эльшев, Кострома

<sup>7</sup> В. Ы. Элиев. Көстәршлән эсәри, сәх. 8.

Инсәдә голларын һәр биринин үзәриндә 5 чүт дешик ачылыштырып. Икитәрәфли ачылыш дешикләр паралел вәзијјәтдә, бир-бириндән 2 см аралы дүзүлмушшдүр. Оилар дама үсүлү илә јерләшижиндән иккичи хәтт үзәриндәки илк дешик биринчи хәтдәки ики дешижиң тән ортасы илә ejni сәвијјәдә дурур. Дешикләрни бу чүр дүзүлүш гајдасы баш тәрпүсүнү һәр дәфә 2 дејил, 1 см-ә гәдәр һәрәкәт етдирмәјэ имкан верир. Дешикләрә тахылыш мыхчанын јерини дәјишидирмәклә баш тәрпүсүнү ирәли-кери чәкмәк вә бунуна да бағын узун вә я гысалығыны тәнзим етмәк олурду.

Дәзкаһын јеканә мүтәһәрrik һиссәси баш төрпүсү һесаб едилүү. Узууну 45, ени 6, галыныры 5 см олан баш төрпүсүнүн һәр ики учунда дөрдкүнч формалы дешик ачылмышдыр. Дәзкаһ голларынын ишләк һиссәси һәмин дешикләрә кечирилдикдән соңра баш төрпүсү сәрбаст һалда ирәли-кери һәрәкәт етдирилилди.

Бундан әлавә, дәзқаңда көмәкчи һиссә кими рәхт адланан миллиәрдән истифадә олунурду (1-чи шәкил, б). Гарғыдан дүзәлдилиш миллиәрин hәр биринин узунлуғу 20, ени 2 см иди. Бағ тохујаркән 25—30 әдәд бу чүр гарғы мил ишләнириди.

Лаңыч кәндинин 85 Яашлы са-  
кини Һүсніјә Әбуталыб гызы  
Нурмәммәдованың көмәji илә  
дәзчаңда бағтохума просесини  
бәрпа едә билдик (2-чи шәкил).  
Бағын бөjүк вә ja кичик ѹашлы  
адам үчүн тохунмасындан асылы  
олараг дәзкаһы узун, яхуд гыса  
гурашдырырдылар. Бунун үчүн  
мыхчаларын јерини дәjишди-  
мәклә баш төрпүсүнү ирәли вә  
ja кери чәкирдиләр. Адәтән, ба  
40 телдән ибарәт тохундуғундан  
сапы 40 дәфә дәзкаһын үзәрине  
долајырдылар. Бундан соңра то-  
хучу дәзкаһын баш тәрәфини јер  
сөjкәjир вә дикәр тәрәфини диз  
ләринин үзәриндә гучағына доғ-  
ру чоқиб билавасыт тохума әмә-  
лийжатына башлајырды. Бу мәгсәд  
лә о, йанаши дајанан әришләр  
чүт-чүт көтүүрүб чал-кечир еди-  
вә арасына рахт кечирирди. Эри



2-ын шэкийн

чүт-чүт көтүрүб чал-кечир едир вә арасына рәхт кечирирди. Эриш чарпазларының арасына илк тохумадан әввәл дә рәхт гојулурду (1-чи шәкил, ә). Соңракы тохума әмәлийаты заманы гоша әришләр бирин-чинин эксине чал-кечир едиліб араларына јенә дә рәхт гојулурду. Бу гајда илә 18—20 рәхтарасы нәрүлүб гурттардыгдан соңра онларын бир гисмини чыхарыб тохумлары бир-биринә жаҳылаштырырдылар. Азад олмуш рәхтләр ирәлидәкі тохума просесинде истифадә едилірди. Бу гајда илә бағ тамам тохунуб гурттардыгдан соңра ону ортадан касиб кетүүр вә учларына готов тикирилдиләр.

Тохума просесинде әришләр мұвағиғ сурәтдә түсінгендер ашыры баш төрпүсүнүн јерини дәйнишидирир вә бағын назыр ниссәсини фырладыбы дәзқаһын алтына кечирирдиләр. Бир гајда олараг бағтоху- 77

маинши илә гадынлар мәшгүл олурдулар. Һәр тохучу орта һесабла күндә 2—3 чүт бағ тохуя билди.

Тәсвир олунан дәзкан Азәрбайчанда тохучулугун зәнкүн вә чохсаһәли олдуғуну көстәрмәклә йанаши, һәм дә бу кәлирли пешә саһәсинин дахилиндә ихтиласлашма кетдијини сүбүт едир.

Тарих институту

Алынышдыр 29. XII 1968

А. Н. Мустафаев

## Об одном ткацком станке

### РЕЗЮМЕ

Для изучения истории ткачества в Азербайджане этнографические материалы имеют особое значение. Во время этнографической экспедиции в с. Лагич Исмаиллинского района было обнаружено интересное ткацкое орудие, неосвещенное до сих пор в литературе.

На этом станке („шалабәндчү“) ткали пояски для продергивания в брюки и юбки.

Производство поясков в Азербайджане известно из источников X в. В анонимном персидском источнике „Худуд ал-Алем“ сообщается о тканье, „шалварбэнд“ (поясков) в ряде городов Азербайджана. Но, к сожалению, в литературе не встречается описание станка „шалабәндчү“ и техники тканья поясков на нем.

„Шалабәндчү“—прост по конструкции. Станок был изготовлен из дерева. Он представлял собой прямоугольную раму длиной 80 см, шириной—4 см. Одна из поперечных планок была подвижной, при ее помощи регулировали длину пояска. При тканье пояска использовали камышевые палочки („рәхт“) длиной 20 см.

Описанный станок свидетельствует о широком развитии ткацкого ремесла и многообразии ткацких станков в Азербайджане.

А. А. СЕИД-ЗАДЭ

## АЗЕРБАЙДЖАНСКИЕ АНТИМИССИОНЕРСКИЕ КНИГИ 20-Х ГОДОВ XIX ВЕКА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР М. Ш. Ширалиевым)

С 1824 г. в крепости Шуша (Карабах) обосновались миссионеры немцы из Базельского Евангелического общества и развили очень большую деятельность по антиисламской пропаганде, издавая с этой целью книги на арабском, персидском и в особенности на азербайджанском языке, который они называли «употребительнейшим за Кавказом татарским наречьем».

Они организовали очень мощную типографию. Свои издания они распространяли не только в Азербайджане, но также и в Иране.

На их издания отклинулись персидские богословы, которые писали свои «ответы», опровержения и т. д.

Все эти книги не могут не интересовать нас теперь. Но в первую очередь нас интересуют те «опровержения», которые были написаны азербайджанскими авторами. Из них мы уже видели подлинные стихотворения Ашыг-Пери Мараляйлы, которые являлись откликом на эти издания миссионеров. А. П. Мараляйлы полемизировала с этими изданиями в своих поэтических состязаниях с Мирза Джаном Мадатовым, который был тесно связан с Мирза-Юсифом Нерсесовым, принимавшим активное участие в переводах этих книг базельских миссионеров с персидского на азербайджанский язык. До нас дошли тексты только одного такого ее состязания с Мирза-Джаном Мадатовым, хотя их, по всей вероятности, было гораздо больше.

Не менее важно и то стихотворение М. Ш. Вазеха против этих миссионеров, которое нам стало известно лишь в немецкой обработке Ф. Боденштедта. Текст самого стихотворения М. Ш. Вазеха на языке подлинника до нас не дошел. Но принадлежность такого стихотворения перу М. Ш. Вазеха мы считаем вполне возможной, тем более, что уже известны подлинники стихотворений М. Ш. Вазеха против мусульманских богословов.

Были и такие азербайджанские авторы, которые писали сравнительно объемистые трактаты (прозою), в которых опровергались эти издания миссионеров. Наиболее ранние из этих авторов не имели возможности издать свои труды, и они их распространяли в рукописях. Но одно из таких опровержений, ставшее нам известным (о нем ниже будет

сказано особо), вероятно, даже было издано в литографии, которую этот автор сумел организовать в Карабахе. Очень возможно, что были и другие «опровержения», написанные другими азербайджанскими авторами из того же Карабаха.

Теперь вернемся к тому «Опровержению», написанному в виде прозаического трактата, часть которого дошла до нас. (автограф).

Здесь мы имеем в виду труд Абдулла Джани-оглы, в свое время очень популярного прогрессивного поэта.

Труд этот написан на персидском языке. Он автором назван «Мазхар-и-л-Хаганг» («مظہر الحقایق»), а в подзаголовке носит название «Меджмуа» («مجموعه»). В отношении этого второго названия следует отметить, что в настоящее время оно воспринимается как «Сборник статей», но в те годы оно имело значение цельной монографии, посвященной одному значительному вопросу.

Книга состоит из предисловия («مقدمة») 5 глав и заключения («خاتمه»). Вот собственные слова самого А. Джани-Оглы на этот счет: «مظہر الحقایق مجموعہ مشتمل بریک مقدمہ و پنجم باب باب اول در تبیان دلایل الا نجیل در اثبات رسالت عیسیٰ ۳۴ باب دوم در اخبار و اعلان بعضی آیات و رموزات موسویہ در تصدیق رسالت نبوی و امامت ائمہ معصومین باش سبیم در تذکرہ راقوال و ملهمات زبور داوودیہ در بارہ مراتب مذکورہ باب چهارم در ایراد و ابطال بعضی از شاگردان متفرقہ مسیحیہ ۴ باب پنجم در اثبات صحت آیات قرآنیہ و حقیقت نبوت و رسالت محمدیہ ۴. خاتمه در بیان بعضی مسائل و کلمات متفرقہ که در کتب آنها مرقوم و مذبور است».

О содержании «предисловия» сам Джани-Оглы ничего не говорит. Поэтому нам необходимо привести существенные места из него. Отсюда станет совершенно очевидно, что А. Джани-Оглы имеет в виду именно этих базельских немцев в Карабахе (он их называет «лемсе». И Зубарев, написавший большую работу о них, подчеркивает, что в Карабахе все их называют «лемсе»). Но А. Джани-Оглы сильно преувеличивает, когда указывает, что эти миссионеры «свои толстые тома («مجلدان») в переводе на арабский, персидский и тюркский языки рассылали в окрестные мусульманские города в сотни тысяч экземплярах».

Тираж этих книг на самих книгах никогда не указывался, но он, вероятно, никогда не превышал одной-двух тысяч экземпляров для каждой из этих книг (в протоколах цензурного комитета, рассматривавшего их, они указаны).

А. Джани-Оглы подчеркивает, что выступление против этих миссионерских изданий ничего хорошего для него не предвещает. Но тем не менее, он рискнул. «Пусть будет то, чему суждено быть!». И далее приводится двустишие, взятое из одной газели Хафиза Ширази.

Вот эти слова Джани-Оглы:

... مخفی و مستور نماند که بعضی از ار باب مذاهب مختلفه و صحاب عقاید مختصره در انهدام بنیاد و اساس دین محمدی و در تخریب پنجه عداوت استوار نموده در مقام کمین و در عرصه کین

اماده و مهیا هی بو دند ازا نجمله طایفه لمسیه که در جاده راستی سست قدم و لمس می بودند کتب ثلاثه را که عبارت از توریه و زبور و انجیل باشد بزبان فارسی و ترکی و عربی ترجمه کرده و اثبات حقیقت آنها را از جمله فرایض و واجبات انکاشته و بعضی دلایل لا طایله که بنا بر اعتقادات و تخیلات فاسدۀ خود شان حق و صحیح دانسته با صد هزار مجلدان در تکذیب حقیقت آیات قرآنی و در تدمیم راحلان مراحل مسلمانی اظهار تکثیر تکفیر نموده با طراف بلاد اسلام ارسال و ترسیل می نمودند... اما بعضی از جهال و عوام الناس که... براهین دلایل عقلیه دنقليه را در پیمانه حوصله آنها آنقدر گنجایش تمام نه داشت جهه اخبار و اعلان آنها این اوراق را بنابرقا بليت خود... مسوده نموده... اگرچه از تسطیرو اين اوراق بنابر اقتضای زمان بجز خسارت و نقصان چیزی عائل بندۀ حقیر و بی نام و نشان نخوا هد گردید اما عنان تفکر و تعقل را زدست انداخته داخل حصار مصید توکل گردیدم.

گرتیغ بارد در کوی آن ماه  
گردن نهادیم الحكم لله».

Теперь немного о биографии Джани-Оглы. В нашей литературе уже было указано, что Джани-Оглы переселился в Карабах из Ирана. Но сведения, сообщаемые самим А. Джани-Оглы, а также встречающиеся у его ближайших друзей, отличаются гораздо большею точностью. А. Джани-Оглы происходил из Ардебиля (он сам подчеркивает это в традиционной форме: «اردبيلی اصل شوشی المسكن»), причем переселился, собственно говоря, даже не он, а его отец Мешеди-Джани, не имевший никакого отношения к поэзии, и хотя нам в точности неизвестно, когда это переселение произошло, приходится допустить, что оно имело место когда-то в ранние молодые годы нашего поэта. Но А. Джани-Оглы когда-то, уже в зрелые свои годы, один раз покинул Карабах, для того, чтобы посетить священную шиитскую Кербелу.

Из всех поэтических произведений А. Джани-Оглы, в настоящее время известных, самым ранним надо считать то его пятистишие, которое им было написано по поводу высылки Джафар-Кули-хана Нева из Карабаха в Сибирь. Оно поддается точному датированию (1822 г.).

Год смерти А. Джани-Оглы у трех карабахских авторов указан по-разному: 1) у Ф. Кочарли — 1255 г. х. = 1839—1840 гг. н. э.; 2) у М. Навваба — 1259 г. х. = 1843 г. н. э. и 3) у М. Муштахид-заде — 1267 г. х. = 1850—1851 гг. н. э.

Мы считаем, что год, указанный у М. Муштахид-заде может быть принят за действительный год смерти Джани-Оглы, потому что в стихотворении, написанном в 1855 г., Закир указывает на Джани-Оглы, как на недавно умершего. Кроме того, эта дата кажется наиболее близкой к истине еще и потому, что теперь устранено то препятствие, которое заключалось в том, что поэт Б. Шакир, как умерший, указан — Закиром после Джани-Оглы, считался умершим в 1845 г. Теперь же можно считать совершенно несомненным, что Б. Шакир умер в

1855 г. и даже когда-то вскоре после 23 сентября этого (1855) года<sup>1</sup>. Наконец, имеются стихотворения самого Шакира, в которых говорится о событиях, имевших место гораздо позднее 1845 г.

Год рождения Джани-Оглы лишь один раз был дан в виде указания на то, что он умер 59 лет от роду (Ф. Кочарли). Это указание неверно. Джани-Оглы прожил не менее 70 лет, т. е. родился в начале 1780 г. (Очевидно, этой же даты придерживались даже и те, которые неверно определяли год его смерти).

Чем занимался А. Джани-Оглы?

На это имеются самые различные указания. Их лишь отчасти можно между собою согласовать, считая, что эти указания относятся к различным периодам долгой жизни Джани-Оглы. Он служил, несомненно, у Дж.—К. Нева. Содержал и школу («мектеб»). Но самой продолжительной в его жизни была торговля (ситцевая). В самый разгар его деятельности М. С. Валех называет его «аршинником» («аршынчи»).

Но из каких позиций критиковал Джани-Оглы этих миссионеров?

Джани-Оглы защищает ислам больше, чем кто-либо из тех, с чьими произведениями мы познакомились, не говоря уже о М. Ш. Вазехе, который стоял на позиции стихийного материализма (учения о четырех элементах) и отвергал даже пантенизм (богословов).

И у Джани-Оглы мы наблюдаем некоторые характерные явления. Так, например, уже из «предисловия» мы видим, что доводы рационалистические («عقلية») он приводит раньше доводов, основанных на «преданиях» («نقولية»). Кроме того, К. Закир подтверждает, что Джани-Оглы своими стихотворениями очень энергично выступал против мусульманских богословов, в частности, против «шайхи» и «усули».

Но даже и это не все. До нас дошла часть поэтической переписки между Джани-Оглы и М. С. Валехом, в которой мы видим самые сокровенные высказывания их по деликатным религиозным вопросам. В этой переписке они сами дают довольно откровенную оценку «небожности» друг друга. Например, Джани-Оглы пишет Валеху, после посещения последним Кербелу: «Близость к детям Алия есть путь к сближению с Истиной (с богом). Почему же ты посетил Кербелу, не остался там и вернулся (в Карабах)? Ведь собака, сопутствовавшая „асхабам“ (лично слышавшим пророка Мухаммеда), ни на миг не покинула их. Неужели же ты хуже собаки?». На это, выведенный из терпения Валех, отвечает так: «Тот, кто 50 раз божится аршином, ведет себя так, что может считаться самым правоверным мусульманином. А ведь твое имя—Абдулла, а Иезид—убийца имама Гусейна, тоже назывался Абдуллою» и т. д.

Таким образом, у них мы не обнаруживаем приверженности к мусульманскому ригоризму. Кроме того, все эти авторы, в той или иной степени, придерживались учения о четырех элементах.

Здесь же следует отметить еще одно характерное явление. В этой переписке друг с другом они используют форму лирических газелей

<sup>1</sup> Год смерти Б. Шакира (1261 г. х.= 1845 г. н. э.) был неправильно установлен С. Аскеровым, который считал, что в слове «тарихим» Закир дал хронограмму смерти Шакира. Но Закир вообще не дал никакой особой хронограммы для года смерти Шакира. Он только ограничился указанием на то, что смерть Шакира случилась в том же «горестном году» («مُسِبَّتِ سَالٍ»), когда Тархан-Мауравов разорил поместье Закира, а для этого года Закиром уже была составлена хронограмма (عَنْتُ حَقَّ) (به امیران جفا کار عدداست) дающая 1272 г. х.=1855 г. н. э. А. так как из других источников известно, что оно имело место 10-го магеррама месяца, то это будет 23. IX 1855 г. н. э. Следовательно, Б. Шакир умер когда-то после 23 сентября 1855 г.

Физули и Вагифа (метр, рифма и т. д.) для написания своих сатирических стихотворений, своеобразных «перевертышей». Свое наиболее полное развитие этот прием нашел в знаменитых сатирах Сабира, но они имелись и у многих предшественников Сабира.

Вторым, нам достоверно известным автором, писавшим свои «Оправдания» на издания этих миссионеров, был М. Навваб. (يک جلد کتاب «شمس الهدایه» در جواب لطرقانان پروتستانتی، «Oчерки», стр. 122).

Книга эта до нас дошла в двух списках. Один из них автограф 1306 г. х. (1889 г.). Составлена в 1886 г. Было бы очень важно выяснить участие поэта Молла-Сефи (псевд. «Валех») в этой работе, но такая возможность в значительной степени уже упущена.

С этим М. С. Валехом очень близко дружил М. Ф. Ахундов, познакомившийся с ним в Карабахе при посредстве Закира. Во всей переписке Закира с М. Ф. Ахундовым о нем упоминается неизменно. В одном из своих ответов Закир пишет Ахундову: «Дорогой мой, что ты сделал для Молла-Сефи, что он так восхищается тобою?!

Нет никакого сомнения в том, что азербайджанских прогрессивных авторов, выступавших против этих миссионеров, в свое время было больше, нежели мы об этом знаем теперь.

Институт философии и права

Поступило 26. II 1969

Э. Э. Сандзадэ

## 1820-чи иллэрдэ миссионерләрин әлејинә јазыямыш Азәрбајҹан китаблары

### ХУЛАСЭ

1824-чу илдэ Базел Инчил чамијјетинин үзвү олан миссионерләр—немслэр Шуша галасында (Гарабаг) ислам дини әлејинә тәблигат фәалијјетинә башламышдылар. Бу мәгсәдлә онлар гүввәтли бир мәтбәә јарадыб чохлу китаб бурахмышдылар. Һәмин китаблар әрәб, фарс вә јарадыб чохлу китаб бурахмышдылар. Бу китаблара Иран вә Азәрбајҹан мүәллифләри бир чох «рәддијјәләр» јазмышдылар.

Мәгаләдә Ашиг Пәри Маралjanлы, Миңә Шәфи Вазеһ, М. С. Валеһ, М. М. Нәvvабын бу ишдә иштиракы көстәрилмиш вә дөврүнүн мәшін-хур мүтәрәгги шаири олан Чани-Оглу Абдулланын јаздыгы «Мәзһәр-и-иңгай» китабы һаггында мүфәссәл мә'lумат верилмишdir.

## МҮНДЭРИЧАТ

### Риазијјат

Б. А. Искандеров. Соболев-Галпери типли тәиликләр үчүн Коши мәсәләси һәллинин $t \rightarrow +\infty$ олдугда тәдгиги . . . . .	3
Ф. Н. Насибов. Соңы дәрәчәли там функциялар синфиндә бир екстремал мәсәлә һагында . . . . .	7

### Физики кимја

А. Б. Агаев, Н. З. Чемилов, А. С. Аббасов. Қимјави транспорт реаксијасы васитасилә $Gd_2Se_3$ монокристалынын алымасы вә бәзи физики хассаларинин тәдгиги . . . . .	11
---	----

### Енергетика

Ч. М. Чуварлы, Г. В. Вечхажер, В. І. Штейншрајбер. Диелектрикләрин сферик бағланмасындакы просессләре сәтни мұғавиметләринин тә'сири . . . . .	15
--	----

### Физики кимја

А. О. Афузова, П. Ф. Рзазадә. $CaO-B_2O_3-MgCl_2-H_2O$ системинин $70^{\circ}C$ -дә һоллолма изотерми . . . . .	18
---	----

### Гејри-ұзви кимја

Шамхал Мәммәдов, Е. Ш. Мәммәдов, А. М. Мустафаев, Ш. А. Сулејманова. Диетиленгликолун алкокси вә мүреккәб ефирләринин синтези . . . . .	22
---	----

### Кимја

М. М. Мөхсүзадә, А. Л. Шабанов, А. С. Казыров, Ф. Х. Агаев. $\Delta^3$ -тетраидробензој алдеиддинин епоксидләшмәси . . . . .	27
--	----

Е. А. Агаев, Н. П. Курносова, М. А. Шаһкәлдиев. Эвәзедичииниң электрон еффектліјинин оксикен атому васитасила кечмәси. Алкилфенил ефирләrinин ИГ вә УБ спектрләри . . . . .	31
---	----

### Нефт вә газ жатагларынын ишләнилмәси

М. Т. Абасов, А. М. Гулиев, Ф. Н. Оручалиев. Газ-конденсат гарышынын еластики су васитасилә сыйхышдырылмасы . . . . .	35
---	----

### Кеолокија

Б. Э. Булагов. Азәрбајчанын Бөйүк Гафгаз түссәсинин яни тектоник разошлышмасы . . . . .	40
---	----

### Кеокимја

Е. С. Сулејманов. Кәдәбәј рајонунда кобалт вә никелин магматик сұхурларда яյылмасы . . . . .	43
--	----

### Кеолокија

Ә. Ч. Султанов, Х. М. Шејдаев - Гулиева. Азәрбајчанда Ағчакиль чөкүнүләринин фасиал вә фаунистик характеристикасы . . . . .	47
---	----

### Кеолокија

М. Р. Абдуллаев, К. С. Маммаджарова. Әңупби-Шәрги Азәрбајчанда Миосен чөкүнүләринин нефтлилк-газлылыг перспективијинә даир . . . . .	50
--	----

### Агрокимја

Е. Н. Гритсенко, В. И. Литвиненко, И. П. Kovalev. Ладанинков иширганынын флавоноидләрі . . . . .	55
--	----

### Зоологија

Т. К. Микайлов. Азәрбајчанда балыгларын яни trematod нөвләри . . . . .	59
--	----

### Биткичилек

С. Н. Мусаев. ССРИ флорасынын яни вәләмир нөвү ( <i>Avena L.</i> ) һагында Биткинин физиолокијасы . . . . .	61
---	----

З. С. Эзизбәјова, С. Н. Һүсейнова. Мүхтәлиф кејфијјәтли дузлуугда памбыг биткинин органларында гурү маддә вә эүлал азоту мигдарына гидаланмайны тә'сири . . . . .	63
---	----

### Биокимја

Ф. И. Абдуллаев. Тәбриз вә Изабелла узүм сортларынын јарпагларында шәкар вә протеинни топланмасының єјәнилмәсина даир . . . . .	68
---	----

### Тибб

Ч. М. Абдуллаев, Б. М. Ашурев. Гара чијәр сиррозууда су-дуз мубадиләси мәсәләләринә даир . . . . .	71
--	----

### Тарих

А. Н. Мустафаев. Бир тохучулуг аләти һагында . . . . .	75
--	----

### Фәлсафә

Ә. Ә. Сәидзадә. 1820-чи илләрдә миссионерләрин әлејинә јазылмыш Азәрбајчан китабханалары . . . . .	79
--	----

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

- Б. А. Искендеров. Поведение решений задачи Коши при  $t \rightarrow +\infty$  для уравнений Соболева — Гальперна . . . . . 3  
 Ф. Г. Насибов. Об одной экспериментальной задаче в классе целых функций конечной степени . . . . . 7

### Физическая химия

- А. Б. Агаев, Н. З. Джалилов, А. С. Аббасов. Выращивание монокристаллов  $Gd_2Se_3$  методом газотранспортных реакций и исследование некоторых физических свойств . . . . . 11

### Энергетика

- Ч. М. Джуварлы, Г. В. Вечхайзер, В. Я. Штейншрайбер. Влияние поверхностного сопротивления на процессы в сферическом включении в диэлектрике . . . . . 15

### Физическая химия

- А. О. Афузова, П. Ф. Рзазаде. Изотерма растворимости системы  $CaO-B_2O_3 - MgCl_2 - H_2O$  при  $70^\circ C$  . . . . . 18

### Неорганическая химия

- Шамхал Мамедов, Э. Ш. Мамедов, А. М. Мустафаев, Ш. А. Сулейманова. Синтез аллоксиметиловых и сложных эфиров диэтиленгликоля . . . . . 22

### Химия

- М. М. Мовсумзаде, А. Л. Шабанов, А. С. Кязимов, Ф. Х. Агаев. Эпоксидирование тетрагидробензойного альдегида . . . . . 27  
 Э. А. Агаева, Н. П. Курикова, М. А. Шахгельдиев. Передача электронных эффектов заместителя через атом кислорода. ИК- и УФ-спектры алкилфениловых эфиров . . . . . 31

### Разработка нефтяных и газовых месторождений

- М. Т. Абасов, А. М. Кулиев, Ф. Г. Оруджалиев. Вытеснение газо-кondensатной смеси водой при углеводонапорном режиме . . . . . 35

### Геология

- Б. А. Булагов. Неотектоническое районирование азербайджанской части Большого Кавказа . . . . . 40

### Геохимия

- Э. С. Сулейманов. Распределение кобальта и никеля в магматических образованиях Кедабека . . . . . 43

### Геология

- А. Д. Султанов, Х. М. Шейдаева-Кулиева. О литофацальной и фаунистической характеристике акчагыльских отложений Азербайджана . . . . . 47

### Геология

- М. Р. Абдуллаев, Г. С. Мамедъярова. К вопросу перспектив нефтегазоносности миоценовых отложений юго-восточного Азербайджана . . . . . 50

### Агрономия

- Е. Н. Гриценко, В. И. Литвиненко, И. П. Ковалев. Флавоноиды пижмы ладаникового . . . . . 55

### Зоология

- Т. К. Микаилов. Новый год вид трематоды у рыб в Азербайджане . . . . . 59

### Растениеводство

- С. Г. Мусаев. О новом для флоры СССР виде овса. (*Avena L.*) . . . . . 61

### Физиология растений

- З. С. Азизбекова, С. Г. Гусейнова. Влияние условий питания на сухой вес, содержание белкового азота в различных органах хлопчатника при разнокачественном засолении . . . . . 63

### Биохимия

- Ф. И. Абдуллаев. К вопросу изучения содержания сахаров и протеина в листьях сортов винограда Тавриз и Изабелла . . . . . 68

### Медицина

- Д. М. Абдуллаев, Б. М. Ашурев. Некоторые показатели водно-солевого обмена при циррозах печени . . . . . 71

### История

- А. Н. Мустафаев. Об одном ткацком станке . . . . . 75

### Философия

- А. А. Сеид-Задэ. Азербайджанские антимиссионерские книги 20-х годов XIX века . . . . . 79

Совета  
Министров

Совета  
Министров

Сдано в набор 25/IX 1969 г. Подписано к печати 19/I 1970 г. Формат бумаги  
70×108<sup>1/4</sup>. Бум. лист. 3,00. Печ. лист. 8,22. Уч.-изд. лист. 6,42. ФГ 01044. Заказ 521.  
Тираж 1040. Цена 40 коп.

Типография им. Рухуллы Ахундова Государственного Комитета Совета  
Министров Азербайджанской ССР по печати. Баку, Рабочий проспект, 96.

**40** гэп.  
коп.

**Индекс  
76855**