

7-138



ISSN 0002-3078

АЗЕРБАЙДЖАН ССР ЕЛМЛӨР АКАДЕМИЈАСЫ  
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

# МӘ'РУЗӘЛӘР ДОКЛАДЫ

ТОМ XXXV ЧИС 1

1979 - 2

фш

УВАЖАЕМЫ ЧИТАТЕЛЬ!

Просмотрев издание,  
укажите номер  
читательского билета  
и код категории  
читателя.

( Пример: 325/3Е1 )

10

11-138

М.М. 711

М.М. 711

М.М. 711

М.М. 711

АЗЭРБАЙЖАН ССР ЕЛМЛЭР АКАДЕМИЈАСЫ  
АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

# МЭ'РУЗЭЛЭР ДОКЛАДЫ

ТОМ XXXV ЧИЛД

№ 2

„ЕЛМ“ НЭШРИЈАТЫ—ИЗДАТЕЛЬСТВО „ЭЛМ“  
БАКЫ—1979—БАКУ

УДК 519.865.3:514.76

МАТЕМАТИКА

Ф. В. ГУСЕЙНОВ

УСИЛЕНИЕ ТЕОРЕМЫ К. ХИЛЬДЕНБРАНДА

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. И. Гусейновым)

В книге В. Хильденбранда [1] предложены математические модели больших экономических систем и в приложении к главе 3 доказана теорема (К. Хильденбранд) о структуре множества равновесных цен. В работе [2] нами предложены другие континуальные модели и изучена структура множества равновесий в этих моделях. В настоящей заметке мы покажем, что любая модель Хильденбранда является „образом“ некоторой модели, рассмотренной в [2]. Это делается с помощью одной теоремы А. В. Скорохода [3]. С помощью этого отображения мы получим один более сильный результат, чем теорема К. Хильденбранда, как следствие одной теоремы о моделях, рассмотренных в [2].

Теперь мы опишем модель экономики чистого обмена, рассмотренную в [1].

Функцией спроса называется функция  $f: S \times L \rightarrow R_+^l$ , определенная на прямом произведении  $S \times L$ , где

$$S = \left\{ p = (p^1, \dots, p^l) \in R_+^l \mid \sum_{k=1}^l p^k = 1, p^k > 0, 1 \leq k \leq l \right\}$$

симплекс нормированных строго положительных векторов цен,  $L = (0, +\infty)$  — положительный луч доходов, и принимающая значение из неотрицательного ортанта

$$R_+^l = \{ x = (x_1, \dots, x_l) \in R^l \mid x_k \geq 0, 1 \leq k \leq l \},$$

которая удовлетворяет условию Вальраса

$$p \cdot f(p, w) = w. \tag{1}$$

Здесь  $p \cdot f(p, w)$  обозначает скалярное произведение векторов  $p$  и  $f(p, w)$  из  $R^l$ . Условие (1) имеет следующий экономический смысл: стоимость потребляемого набора продуктов равна доходу потребителя.

Предполагается, что функция спроса  $f$  удовлетворяет следующему условию ненасыщаемости:

для любой последовательности  $(p_n, w_n) \in S \times L$ , предел которой принадлежит  $(S/S) \times L$  выполнено соотношение

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \| f(p_n, w_n) \| = \infty \tag{2}$$

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Г. Б. Абдуллаев (главный редактор), М. Т. Абасов,  
 Г. А. Алиев, В. Р. Волобуев, Г. Г. Гасанов,  
 А. И. Гусейнов, Ю. М. Сеидов (зам. главного редактора),  
 Г. Ф. Султанов, А. С. Сумбатзаде, М. А. Топчибашев,  
 Т. Н. Шахтахтинский, Г. Г. Зейналов (ответств. секретарь).

© Издательство „Элм“, 1979 г.

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

Симплекс  $S$  можно отождествить с открытым множеством

$$S' = \left\{ p = (p^1, \dots, p^{l-1}) \in R^{l-1} \mid \sum_{\kappa=1}^{l-1} p^\kappa < 1, p^\kappa > 0, 1 \leq \kappa \leq l \right\}$$

в  $R^{l-1}$ . Тогда можно считать, что область определения функции спроса является открытое подмножество  $S' \times L$  пространства  $R^l$ .

Обозначим через  $D$  множество всех непрерывно дифференцируемых функций спроса. На  $D$  определяется метрика  $d$  формулой

$$d(f, g) = \sum_{n=1}^{\infty} 2^{-n} \left\{ \sup_{(p, w) \in S \times \left[ \frac{1}{n}, n \right]} \delta_1(f(p, w), g(p, w)) + \sup_{(p, w) \in S \times \left[ \frac{1}{n}, n \right]} \delta_2(Jf(p, w), Jg(p, w)) \right\},$$

где  $\delta_1$  некоторая метрика на  $R^l$ ,  $\delta_1 < 1$  и  $\delta_2$  некоторая метрика на  $R^{l \times n}$ ,  $\delta_2 < 1$ , порождающие обычные топологии этих пространств,  $Jf(p, w)$  — якобиан функции  $f$  в точке  $(p, w)$  и

$$\Delta_n = \left\{ p \in R^l \mid \sum_{\kappa=1}^l p^\kappa = 1, p^\kappa \geq \frac{1}{n}, \kappa = 1, \dots, l \right\}$$

Пусть  $T = K \times [a, b]^l$ , где  $K$  — компактное подмножество в  $D$  и  $0 < a < b < \infty$ . Обозначим через  $M_T$  множество вероятностных мер на  $(T, B(T))$ .

Мера  $\mu \in M_T$  называется экономикой чистого обмена. Множество  $M_T$  снабжается топологией слабой сходимости. Тогда  $M_T$  является компактным метризуемым пространством.

Определим функции  $f: T \times S \rightarrow R_+^l$  и  $e: T \rightarrow R_+^l$  формулами

$$f((f, e), p) = f(p, p \cdot e) \text{ и } e(f, e) = e.$$

Очевидно, функции  $f(\cdot, p)$  и  $e$  ограниченные и непрерывные функции на  $T$ , и поэтому они  $\mu$ -интегрируемы для любой меры  $\mu \in M_T$ .

Вектор  $p \in S$  называется вектором равновесных цен, если

$$\int_T f(\cdot, p) d\mu = \int_T e d\mu. \quad (1,3)$$

Множество всех векторов равновесных цен экономики  $\mu$  обозначим через  $\Pi_\mu$ .

Функция  $\xi_\mu: S \rightarrow R^l$ , определенная формулой

$$\xi_\mu(p) = \int_T f(\cdot, p) d\mu - \int_T e d\mu$$

называется функцией избыточного спроса экономики  $\mu$ .

Определение 1. Экономика  $\mu \in M_T$  называется регулярной экономикой, если ранг якобиана функции избыточного спроса равен  $l-1$  в каждой точке  $p \in \Pi_\mu$ .

Определение 2. Экономике  $\mu \in M_T$  назовем  $H$ -регулярной экономикой, если  $\Pi_\mu$  конечное множество и существует окрестность  $U_\mu$  в  $M_T$  и  $m \neq \mu$ , непрерывных функций  $G_\mu: U \rightarrow S$  таких, что

$$\Pi_{\mu'} = \{G_1(\mu'), \dots, G_m(\mu')\} \text{ для любого } \mu' \in U(\mu).$$

Нетрудно показать, что регулярная экономика является  $H$ -регулярной. Действительно, пусть  $\mu$  регулярная экономика и  $p \in \Pi_\mu$ . Тогда по теореме о неявной функции ([4], стр. 294) из определения регулярной экономики следует, что существуют окрестности  $V_p$  точки  $\mu$  в  $M_T$ ,  $U_p$  точки  $p$  в  $S$  и непрерывная функция  $G: V_p \rightarrow U_p$  такие, что  $\{\mu' \in U_p \mid \xi_{\mu'}(p) = 0\} = \{G(\mu')\}$  для любого  $\mu' \in V_p$ .

Из условия (1,2) легко следует, что множество  $\Pi_\mu$  компактно и тем самым оно может быть покрыто конечным множеством окрестностей  $U_p$ .

Поэтому множество  $\Pi_\mu$  конечно:  $\Pi_\mu = \{p_1, \dots, p_m\}$ . Итак,  $\Pi_{\mu'} \cap U_{p_i} = \{G(\mu')\}$  для любого  $\mu' \in V_{p_i}$  ( $i = 1, \dots, m$ ). Так как многозначное отображение  $\Pi: M_T \rightarrow S$  полунепрерывно сверху (см. [1]), то

существует окрестность  $V \subset \prod_{i=1}^m V_{p_i}$  точки  $\mu$  в  $M_T$  такая, что  $\Pi_{\mu'} =$

$$= \sum_{i=1}^m U_{p_i}, \text{ т. е. } \Pi_{\mu'} = \{G_{p_1}(\mu'), \dots, G_{p_m}(\mu')\} \text{ для любого } \mu' \in V. \text{ Поэ-}$$

тому  $\mu$  является  $H$ -регулярной экономикой.

Отметим, что для модели чистого обмена, рассмотренной в [2], понятие регулярности определяется совершенно аналогично. В ходе доказательства основной теоремы работы [2] было сконструировано некоторое многообразие  $M$  и отображение  $\Psi: M \rightarrow L_{\infty+}^l[0,1]$ , где  $L_{\infty+}^l[0,1]$  (положительный конус в банаховом пространстве  $L_{\infty+}^l[0,1]$ ) пространство состояний, и было показано, что за исключением некоторого замкнутого нигде не плотного множества в  $L_{\infty+}^l[0,1]$  все точки  $x \in L_{\infty+}^l[0,1]$  являются регулярными значениями отображения  $\Psi$ . Нетрудно проверить, что каждое регулярное значение  $\Psi$  является регулярным состоянием. Следовательно верна следующая

Теорема 1. При выполнении условий теоремы из [2, стр. 58] множество регулярных состояний  $x \in L_{\infty+}^l[0,1]$  модели чистого обмена, рассмотренной в [2], содержит открытое всюду плотное множество в  $L_{\infty+}^l[0,1]$ .

Вернемся к моделям Хильденбранда.

Теорема 2. (К. Хильденбранд). Множество  $H$ -регулярных экономик открыто и плотно в  $M_T$ .

Открытость непосредственно следует из определения  $H$ -регулярной экономики. Для доказательства теоремы 2 достаточно показать, что множество регулярных экономик плотно в  $M_T$ . Мы докажем следующий, более сильный результат.

Теорема 3. Для любой вероятностной меры  $\nu$  на  $(K, B(K))$  множество регулярных экономик из  $M_T(\nu)$ , где  $M_T(\nu)$  множество экономик  $\mu$  с маргинальным распределением  $\mu_\kappa = \nu$ , плотно в  $M_T(\nu)$ .

Доказательство. Пусть  $\mu \in M_T(\nu)$ . Так как  $T$  является полным сепарабельным метрическим пространством, то по теореме А. В. Скорохода ([3]) существует измеримое отображение  $\Gamma: [0,1] \rightarrow T$  такое, что  $\lambda_\nu \Gamma^{-1} = \mu$ , где  $\lambda_\nu$  — мера Лебега. Таким образом, для каждого  $t \in [0,1]$  имеется функция спроса  $f_t \in K$  и набор товаров  $x(t) \in$

$\in [a, b]^l$ . Для любого  $(p, w) \in S \times L$  рассмотрим отображение  $\Gamma_{(p,w)}: K \rightarrow R^l$ , которое задается формулой  $\Gamma_{(p,w)}(f) = f(p, w)$ .

Очевидно, оно непрерывно. Поэтому из измеримости отображения получаем, что композиция  $\Gamma_{(p,w)} \Gamma$  измерима. Другими словами, функция  $f_t(p, w)$  измерима по  $t$  при любой фиксированной точке  $(p, w) \in S \times L$ .

Из условия (2) следует, что совокупность функций спроса  $f_t(t \in [0, 1])$  удовлетворяет условию ненасыщаемости (A) и [2]. Из компактности пространства  $K$  следует, что частные производные функций  $f_t(t \in [0, 1])$  равномерно ограничены на любом компакте из  $S \times L$ .

Итак, для совокупности функций  $f_t(t \in [0, 1])$  выполнены все условия теоремы 1 (см. теорему из [2, стр. 58]). Поэтому существует состояние  $x' \in L_\infty^l[0, 1]$ , сколь угодно близкое по норме пространство  $L_\infty^l[0, 1]$  к  $x$ , такое, что функция избыточного спроса

$$t_{x'}(p) = \int_0^1 f_t(p, p, x'(t)) dt - \int_0^1 x'(t) dt$$

для состояния  $x'$  имеет ранг, равный  $l-1$  в каждой точке  $p$  из  $W_{x'}$ . Здесь через  $W_{x'}$  обозначено множество равновесных цен для состояния  $x'$ . Очевидно, можно считать, что значения вектор-функции  $x'$  лежат в кубе  $[a, b]^l$ . Но эта функция совпадает с функцией избыточного спроса соответствующей экономики  $\mu' = \lambda_0 (\Gamma')^{-1}$ , где  $\Gamma'(t) = (f_t, x'(t))$ . Нетрудно видеть, что регулярная экономика  $\mu'$ , сколь угодно близка (в смысле метрики Прохорова слабой сходимости) к  $\mu$ . Теорема доказана.

#### Литература

1. Hildenbrand W. Core and equilibria in a large economy, Princeton Univ. Press, Princeton, 1974.
2. Гусейнов Ф. В. Конечность множества равновесий в модели с континуумом потребителей. В сб. "Математическая экономика и функциональный анализ". Изд-во "Наука", М., 1974.
3. Скороход А. В. Исследования по теории случайных процессов. Изд-во Киевского ун-та, 1961.
4. Шварц Л. Анализ т. I. "Мир", М., 1972.

Институт кибернетики

Поступило 23. III 1978

Ф. В. Гусейнов

#### К. ХИЛДЕНБРАНД ТЕОРЕМИНИН КҮЧЛЭНДИРИЛМЭСИ

Мәгәләдә Хилденбранд тәрәфиндән тәклиф олунмуш халис мұбадилә моделләриндә регулар вәзијәтләрини структуру һағында К. Хилденбранд теоремини күчләндирилмишдир.

F. V. Husseinov

#### THE STRENGTHENING OF HILDENBRAND'S THEOREM

In this paper it is strengthened the Hildenbrand's theorem about structure of regular states in pure exchange models considered by Hildenbrand.

УДК 517.51

МАТЕМАТИКА

С. К. АБДУЛЛАЕВ

#### ОБ ОГРАНИЧЕННОСТИ МНОГОМЕРНОГО СИНГУЛЯРНОГО ОПЕРАТОРА В ПРОСТРАНСТВАХ ГЕЛЬДЕРА С ВЕСОМ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. И. Гусейновым)

Пусть  $G$  — конечная область в  $m$ -мерном ( $m \geq 2$ ) евклидовом пространстве  $R_m$ , граница  $\partial G$  которой является замкнутой поверхностью Ляпунова,  $S$  — единичная сфера с центром в начале координат,  $f: S \rightarrow C$  и удовлетворяет условию

$$\int_S f(\theta) d\theta = 0. \quad (1)$$

Рассмотрим многомерный сингулярный интеграл

$$v(x) = (V. P.) \int_0^1 \frac{f(\theta)}{|x-y|^m} u(y) dy \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{\{y \in G: |x-y| > \epsilon\}} \frac{f(\theta)}{|x-y|^m} u(y) dy, \quad (2)$$

где  $\theta = \frac{x-y}{|x-y|}$ ,  $|x|$  — норма элемента  $x \in R_m$ ,  $u \in C(G)$  — совокупность функций непрерывных на  $G$ .

Для изучения данного интеграла В. Погожельским [1] введены пространства функций  $B_\alpha^h$  и доказана их инвариантность относительно сингулярного оператора  $Au = v(x)$ , когда

$$\alpha, h \in (0, 1), \alpha + h < 1. \quad (3)$$

По определению комплекснозначная, определенная на множестве  $G \cup \partial G$  функция принадлежит  $B_\alpha^h$ , если

$$|f(x)| \leq M_\alpha |x - x_s|^{-\alpha} \quad (x \in G);$$

$$|f(x) - f(y)| \leq K_\alpha |x - y|^h |x - x_s|^{-(\alpha+h)},$$

где  $x_s$  — такая точка поверхности  $\partial G$ , в которой расстояние от внутренней точки  $x \in G$  достигает своей нижней границы; принимается, что  $|x - x_s| \leq |y - y_s|$ , постоянные параметры  $\alpha$  и  $h$  класса удовлетворяют неравенствам  $0 < \alpha < 1$ ,  $0 < h < 1$ ;  $M_\alpha$  и  $K_\alpha$  — постоянные, зависящие лишь от  $u$ .

Пространства  $B_\alpha^h$  являются аналогами пространств А. И. Гусейнова —  $H_{\alpha, \beta, h}$ , инвариантность которых относительно оператора  $Bu = \int_0^1 (t-x)^{-1} u(t) dt$  доказана А. И. Гусейновым [2], если  $\alpha, \beta, h \in (0, 1)$ ;  $\alpha + h < 1$ ,  $\beta + h < 1$ .

В [3], в частности, доказано, что пространства  $H_{\alpha, \beta, h}$  остаются инвариантными относительно оператора  $B$  при более слабых ограничениях

$$\alpha, \beta, h \in (0, 1). \quad (4)$$

Необходимость условия (4) для ограниченного действия сингулярного оператора  $B$  в  $H_{\alpha, \beta, h}$  доказана в [3].

Поэтому естественно ожидать, что пространства  $B_{\alpha}^h$  будут инвариантными при условии  $\alpha, h \in (0, 1)$ . Кроме того, пространства  $H_{\alpha, \beta, h}$  и некоторые их обобщения [4] могут быть описаны и в виде весовых пространств [3], имеющих ряд преимуществ при построении линейной теории сингулярных интегральных уравнений. Естественно также для пространств  $B_{\alpha}^h$  найти весовое описание.

Пусть  $\rho(x) \in C(G)$ ,  $\rho(x) \neq 0$ , если  $x \in G$ ,  $\rho(x) = 0$ , если  $x \in \partial G$ .

Скажем, что  $\rho$  принадлежит классу  $P$ , если существует положительная непрерывная на  $(0, d]$  ( $d$  — диаметр области  $G$ ) функция  $P_0(\xi)$  такая, что  $P_0(\xi)$  почти возрастает,

$$P_0(2\xi) \sim P_0(\xi), \quad P_0(0) = 0 \text{ и } |\rho(x)| \sim P_0(|x - x_s|).$$

Пусть  $\rho \in P$  и  $\omega \in MH$  — совокупность модулей и непрерывности первого порядка.

Обозначим через  $\dot{H}_{\omega}$  множество функций  $u(x) \in C(\bar{G})$ , удовлетворяющих условию:

$$\exists C_u > 0, \forall x, y \in \bar{G}, |v(x) - v(y)| \leq C_u \omega(|x - y|) \text{ и } u(x) = 0 \text{ при } x \in \partial G.$$

Также скажем, что  $v \in C(G)$  принадлежит  $\dot{H}_{\omega}^{\rho}$ , если  $v(x)\rho(x) \in \dot{H}_{\omega}$ .  $\langle \dot{H}_{\omega}^{\rho}, \|\cdot\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}} \rangle$  и  $\langle \dot{H}_{\omega}^{\rho}, \|\cdot\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}} \rangle$  являются  $B$ -пространством,

где

$$\|u\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}} = \|u\|_{C(G)} + \sup_{x, y \in \bar{G}} |u(x) - u(y)| \omega(|x - y|).$$

$\dot{H}_{\omega}^{\rho}$  — называется обобщенным пространством Гельдера с весом.

Теорема 1. 1) Пусть  $\alpha, h \in (0, 1]$ , тогда  $B_{\alpha}^h = \dot{H}_{\omega}^{\rho}$  и

$$\exists C_1, C_2, C_1 \|\cdot\|_{B_{\alpha}^h} \leq \|\cdot\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}} \leq C_2 \|\cdot\|_{B_{\alpha}^h},$$

где  $\rho(x) = |x - x_s|^{\alpha+h}$ ,  $\omega(\delta) = \delta^h$ .

2) Пусть  $h, \alpha - h \in (0, 1)$ , тогда  $\dot{H}_{\omega}^{\rho} = B_{\alpha}^h$  и

$$\exists C_1, C_2, C_1 \|\cdot\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}} \leq \|\cdot\|_{B_{\alpha}^h} \leq C_2 \|\cdot\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}},$$

где  $\rho(x) = |x - x_s|^{\alpha}$ ,  $\omega(\delta) = \delta^{\alpha}$ .

Справедлива также

Теорема 2. Пусть  $h, \alpha - h \in (0, 1)$  и при некотором  $\beta > h$  для любых  $\theta_1, \theta_2 \in S$

$$|f(\theta_1) - f(\theta_2)| \leq \text{const} |\theta_1 - \theta_2|^{\beta}.$$

Если

$$1) \lim_{x \rightarrow x_s} |x - x_s|^{\alpha} u(x) = 0;$$

$$2) \left| |x - x_s|^{\alpha} u(x) - |y - y_s|^{\alpha} u(y) \right| \leq C_u |x - y|^h,$$

то

$$v(x) = \int_G f(\theta) |x - y|^{-m} u(y) dy$$

обладает свойствами 1) и

$$2') \left| |x - x_s|^{\alpha} v(x) - |y - y_s|^{\alpha} v(y) \right| \leq C \cdot C_u |x - y|^{\alpha},$$

при любых  $x, y \in G$ ;

$C$  — постоянная, независимая от  $u$ .

Эта теорема в случае  $\alpha, h \in (0, 1)$  в терминах пространств  $B_{\alpha}^h$  доказана Погожельским [1], при дополнительном условии  $\alpha + h < 1$ .

Автор приносит глубокую благодарность А. А. Бабаеву и В. В. Салаеву за постоянное внимание к работе.

#### Литература

1. Pogorzelski W. Sur une classe de fonctions discontinues et une integrale singuliere dans l'espace Bull. Acad. polon. Sci. math., astron. et Phys., 1960, 8, № 7 445—452. 2. Гусейнов А. И. Об одном классе нелинейных сингулярных интегральных уравнений. Изв. АН СССР, серия матем., 1948, 12, № 2, 193—212. 3. Салаев В. В. Труды меж. конф. по теории приближений функциями. Калуга, 24—28 июня 1975. Изд-во „Наука“, 1977. 4. Бабаев А. А. Некоторые оценки для особого интеграла. ДАН СССР, 1966, 170, 5; 1063—1065.

АГУ им. С. М. Кирова

Поступило 22. III 1978:

С. К. Абдуллаев

#### ЧОХӨЛЧҮЛҮ СИНГУЛЈАР ОПЕРАТОРУНУН ЧӨКИЛИ ҺӨЛДЕР ФЭЗАЛАРЫНДА МӨҺДУДЛУГУ ҺАГГЫНДА

Мөгаләдә  $\dot{H}_{\omega}^{\rho}$  чөкили Һөлдөр фэзаларында чохөлчүлү

$$v(x) = Au = (V. P.) \int_G f(\theta) |x - y|^{-m} u(y) dy$$

сингулјар операторунун мөһдудлугундан бөһс олунур. Бурада  $G$  — өлчүлү ( $m > 2$ ) евклид фэзасында Јерләшән Лјапунов сәтһи  $\partial G$  илә әһатә олунмуш сонлу областдыр.

Тәрифә көрә,  $\dot{H}_{\omega}^{\rho}$   $G$  областында тәјин олунмуш кәһһлмәз  $u(x)$  функцијаларында ибарәтдыр. Бурада  $\rho(x)$  чөки функцијасы,  $H_{\omega}$  илә  $\bar{G}$  областында кәһһлмәзлик модулу  $\omega(\delta)$  мажоранты илә Һөлдөр шәртһини өдәјән функцијалар фэзасыдыр.

$$\|\dot{H}_{\omega}^{\rho} \|u\|_{\dot{H}_{\omega}^{\rho}} = \|u\rho\|_{H_{\omega}} \text{ нормасында Банах фэзасыдыр.}$$

Исбат олунур ки,  $\rho(x) = (\min_{y \in \partial G} |x - y|)^{\alpha}$ ;  $\omega(\delta) = \delta^{\alpha}$ ;

$$\forall \theta_1, \theta_2 \in \{y \in R_m : |y| = 1\} = A \quad |f(\theta_1) - f(\theta_2)| < C_f |\theta_1 - \theta_2|^{\beta},$$

$\int_{\lambda} f(\theta) d\theta = 0$ -дырса,  $\beta, \gamma \in (0,1)$  нэ  $\gamma < \alpha < \gamma + 1$  олдугда  $\Lambda$  оператору  $H_{\alpha}^{\beta}$  н.м.  $H_{\alpha}^{\beta}$ -ја кэсилмэз кочүрүр.

Мөгалэдэ  $B^h$ -нүсөјнов—Погожелски фэзалары  $\Lambda$  операторуна нэзэрэн инвариант олан  $H_{\alpha}^{\beta}$  фэзаларынын бэ'зилэри кими тэсвир олуиумшлур.

S. K. Abdullaev

### ABOUT BOUNDEDNESS OF MANYDIMENSIONAL SINGULAR OPERATOR IN HELDER SPACE WITH WEIGHT

In this article it is proved boundedness of manydimensional singular operator

$$v = \Lambda u = (V. P.) \int_G f(\theta) |x - y|^{-\alpha} u(y) dy$$

in Helder space  $H_{\alpha}^{\beta}$  with weight in case of degreed scale, where  $G$  is finite field in  $m$ -dimensional ( $m > 2$ ) Euclidean space  $R_m$ , whose bound  $\partial G$  is closed Liapunov surface.

It is also given weight description of spaces Guseinov—Pogojelsky  $B_{\alpha}^h$ .

Академик АН Азерб. ССР Г. Б. АБДУЛЛАЕВ, А. З. АБАСОВА, К. А. АСКЕРОВ  
Ф. А. ЗАНТОВ, Л. И. СОЛОВЬЕВА, В. И. СТАФЕЕВ

### ВЛИЯНИЕ ГАММА- И ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОНОСЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ

Исследовано влияние гамма-квантов в интервале доз  $10^4$ — $10^7$  р (мощности  $30$ — $650$  р/сек., источник  $Co^{60}$ ) и электронов с энергиями  $6$  и  $25$  Мэв на спектральные характеристики моноселенида галлия при комнатной температуре. Изучено изменение темнового сопротивления ( $R_T$ ) образцов селенида галлия от дозы гамма-облучения.

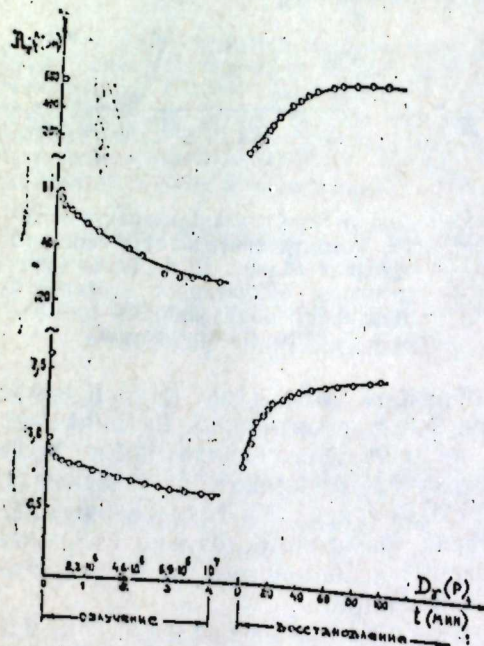


Рис. 1. Изменение темнового сопротивления различных образцов типа I и II от дозы гамма-облучения при комнатной температуре.

Образцы. Исследовались монокристаллические образцы размерами  $3 \times 2 \times 0,2$  мм<sup>3</sup> и удельным темновым сопротивлением  $\rho_T \approx 10^2$ — $10^4$  ом.см. Слои моноселенида галлия были получены скальванием слитков перпендикулярно оси „С“ и имели зеркальную поверхность, не требующую обработки. Омические контакты создавались на торцах образца в плавлении индия (тип I).

Изучены также образцы с контактами олово-индий, вплавленные на противоположные стороны монокристаллического слоя GaSe с тол-

щиной  $\sim 200$  мкм (тип II). Темновые сопротивления образцов GaSe составляли  $R_T = 10^5 \div 10^6$  ом.

Влияние гамма-облучения. Изменение темнового сопротивления в процессе гамма-облучения в значительной степени зависит от его исходного значения (рис. 1). Скорость восстановления параметров тем выше, чем больше сопротивление исходных образцов.

Образцы селенида галлия при комнатной температуре обладали фоточувствительностью области спектра 0,4—0,65 мкм. Максимум фоточувствительности, обусловленный междузонной генерацией, находится при длине волн  $\lambda = 0,58-0,6$  мкм.

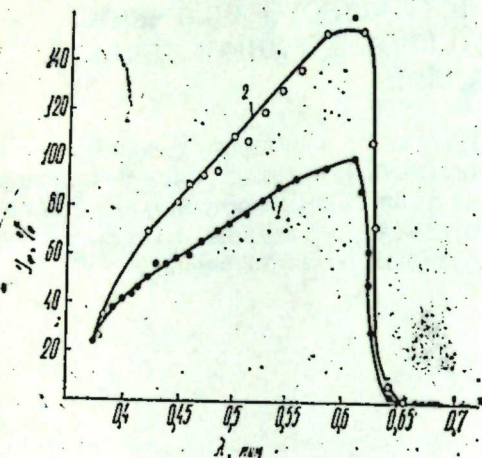


Рис. 2. Спектральное распределение фоточувствительности образцов селенида галлия (тип II) до (кр. 1) и после (кр. 2) гамма-облучения дозой  $10^5$  р при комнатной температуре.

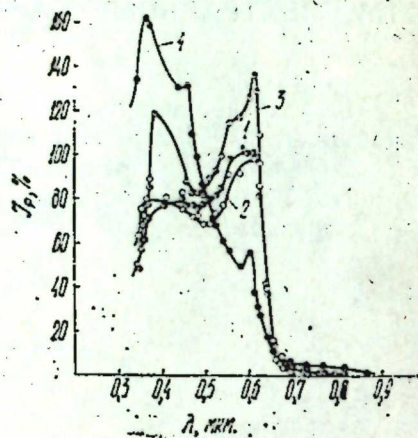


Рис. 3. Спектральные характеристики фоточувствительности образцов селенида галлия до и после электронного облучения с энергией 6 Мэв: 1—до облучения; 2— $10^{13}$ ; 3— $10^{14}$ ; 4— $10^{15}$  э/см<sup>2</sup>

Спектр фоточувствительности образцов GaSe (тип. I) до и после воздействия гамма-квантов дозой до  $10^7$  р практически не меняется.

У „торцевых“ фоторезисторов из селенида галлия после дозы  $10^5$  р наблюдалось изменение фоточувствительности в максимуме спектральной характеристики на 30—70% (рис. 2). Такое значительное изменение после гамма-воздействия было обусловлено наличием высокоомной прослойки. С ростом дозы гамма-квантов до  $10^7$  р фоточувствительность оставалась почти неизменной.

Влияние электронного облучения энергией 6 и 25 Мэв. Электроны энергией 6 Мэв облучались образцы селенида галлия (тип. I) с исходными концентрациями дырок  $p = 3 \cdot 10^{12} - 5 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup> при  $T = 300$  К и образцы с темновым сопротивлением  $R_T = 10^4$  ком, интегральные потоки излучения составляли  $10^{12}$ ,  $10^{13}$ ,  $10^{14}$  и  $10^{15}$  э/см<sup>2</sup>, интенсивностью  $10^{11}$  э/см<sup>2</sup>сек (при малых дозах) и  $10^{12}$  э/см<sup>2</sup>сек (при больших дозах). При облучении образцов потоком  $10^{13}$  э/см<sup>2</sup> изменений не наблюдалось. После  $\Phi = 10^{14}$  э/см<sup>2</sup> в максимуме спектральной характеристики фоточувствительности наблюдается увеличение на 30—40%. С ростом потока до  $15$  э/см<sup>2</sup> собственный максимум суще-

ственно становится ниже исходного значения или практически исчезает, одновременно проявляется коротковолновой максимум при  $\lambda = 0,4$  мкм (рис. 3).

Аналогичное изменение наблюдается и при воздействии электроны энергией 25 Мэв.

После облучения торцевых фоторезисторов из GaSe (тип II) электроны 25 Мэв потоком  $10^{15}$  э/см<sup>2</sup> в максимуме спектральной характеристики (0,58 мкм) наблюдается рост фоточувствительности. Однако дальнейшее увеличение потока до  $10^{16}$  э/см<sup>2</sup> приводит к ее уменьшению в области собственного максимума.

Таким образом, основным механизмом изменения свойств в исследуемых образцах селенида галлия, по-видимому, является переход атомов после воздействия гамма-и электронного облучения в состоянии между прослойками.

Институт физики

Поступило 30. XI 1978

h. Б. Абдуллаев, А. З. Абасова, К. Э. Эскеров, Ф. А. Зантов,  
Л. И. Соловьева, В. И. Стафеев

### ГАЛЛИУМ СЕЛЕН МОНОКРИСТАЛЛИННЫЙ СПЕКТРАЛ ХАРАКТЕРИСТИКАСЫНА ГАММА ВЭ ЭЛЕКТРОН ШУАЛАНМАСЫНЫН ТЭСИРИ

Отат температурада галлиум селен монокристаллынын спектрал характеристикасына гамма-квантларынын  $10^1-10^7$  р доза интервалында 6 вэ 25 Мэв энергиялы электронларын тэсири өрранилмишир. Көстэрилмишир ки, гамма-квантлары илэ шуаланмадан сонра гаранлыг мугавимэтлэри  $R_T = 1-6 \cdot 10^4$  ом олан галлиум селен нумунэлэринин спектрал характеристикасынын максимум хэссаслыгы демэк олар ки, дэжишир. Лакин  $R_T = 10^5-10^7$  ом олан нумунэлэрин фотохэссаслыгы гамма вэ электронларла шуаланмадан сонра 30—70% артыр.

G. B. Abdullaev, A. Z. Abasov, K. A. Askerov, F. A. Zaitov,  
L. I. Solovyova, V. I. Stafeev

### GAMMA RAY AND ELECTRON IRRADIATION EFFECT ON SPECTRAL CHARACTERISTICS OF GALLIUM MONOSELENIDE

Gamma ray quantum effect in dose interval  $10^1-10^7$  r and electrons with 6 Mev and 25 Mev energies on spectral characteristics of gallium monoselenide are studied. It is shown that photosensitivity in maximum spectral characteristic of gallium monoselenide samples with dark resistance  $R_T = 1-6 \cdot 10^4$  ohm practically is not changed. But photosensitivity of samples with  $R_T = 10^5-10^7$  ohm after gamma ray and electron irradiation is increased on 30—70%.



ФИРУЗА М. ГАШИМЗАДЕ

## РАССЕЯНИЕ ДЫРОК В ПОЛУПРОВОДНИКАХ А<sup>III</sup> В<sup>V</sup> НА ПОЛЯРНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНАХ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Л. М. Имановым)

Известно, что валентная зона в полупроводниках А<sup>III</sup> В<sup>V</sup> имеет сложную структуру и состоит из зон "тяжелых" и "легких" дырок, стыкующихся в точке  $k=0$ .

Наличие двух типов носителей существенно сказывается на зависимости кинетических коэффициентов от внешних факторов: поля, температуры и т. д. Особенно показательным в этом смысле является поведение коэффициента Холла  $R$  в зависимости от магнитного поля  $H$ .

Нам удалось объяснить полевую зависимость коэффициента Холла в  $p$ - $\text{InSb}$  на основе двухзонной модели с учетом анизотропии поверхностей постоянной энергии тяжелых дырок, смешанного механизма рассеяния дырок: на ионах примеси, на акустических и оптических фононах, а также их междузонного рассеяния [1].

Поскольку рассеяние дырок на поляризационных оптических колебаниях решетки носит неупругий характер, вводить строгое время релаксации невозможно. Поэтому в работе [2] были рассмотрены отдельно два случая: область низких ( $\bar{\varepsilon} \approx \kappa_0 T \ll \hbar^* \omega_0$ ) и высоких ( $\kappa_0 T \gg \hbar^* \omega_0$ ) температур, когда рассеяние дырок на поляризационных оптических фононах можно считать квазиупругим. Здесь  $\bar{\varepsilon}$  — средняя кинетическая энергия дырки,  $\omega_0$  — частота продольных оптических фононов. Показано, что учет межзонного рассеяния в случае полярных оптических фононов приводит к выравниванию времени релаксации тяжелых и легких дырок при низких температурах, а при высоких температурах время релаксации тяжелых дырок вдвое больше, чем у легких. Ввиду того, что экспериментальные результаты попадают именно в область промежуточных температур, в работе [3] было сделано предположение, что при изменении температуры от низких ( $T \ll \theta$ ) к высоким ( $T \gg \theta$ ) величина  $\tau_1/\tau_2$  (отношение времен релаксаций тяжелых и легких дырок) при рассеянии на оптических фононах монотонно растет от 1 до 2 ( $\theta$  — характеристическая температура продольных оптических фононов). Хотя такое предположение и привело к удовлетворительному количественному описанию экспериментальных зависимостей коэффициента Холла  $R$  от магнитного поля  $H$ , оно до сих пор не получило своего подтверждения расчетами.

$\hbar^*$  — постоянная Планка, деленная на 2  $\pi$ .

Для обоснования этого предположения требуется найти решение кинетического уравнения с учетом как внутризонных, так и междузонных рассеяний дырок на полярных оптических фононах во всей области температур.

В настоящей работе введением приближенного времени релаксации дырок при неупругом механизме рассеяния, впервые вычислены отношения подвижностей легких и тяжелых дырок для всей области температур. Получены аналитические выражения для времен релаксации дырок, пригодные при любых температурах.

Для решения поставленной задачи исходим из кинетического уравнения:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{поле}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} = 0 \quad (1)$$

Столкновительный член уравнения имеет вид:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \frac{1}{\kappa_0 T} \cdot \int V_{kk'} (\Phi_{k'} - \Phi_k) dk' \quad (2)$$

Здесь

$$V_{kk'} = W_{k'k} f_{0k'} (1 - f_{0k}),$$

а вероятность рассеяния

$$W_{k'k} = \frac{(2\pi)^2 \cdot \hbar^* e E_0}{m_0 V} \cdot \left\{ N_0 + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right\} \cdot \frac{F(\kappa', \kappa)}{|\kappa' - \kappa|^2} \cdot \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} \pm \hbar^* \omega_0).$$

$V$  — объем кристалла,  $F(\kappa', \kappa)$  — угловая часть матричного элемента рассеяния,  $e E_0 = \frac{m_0 e^2 \cdot \omega_0}{\hbar^*} (\varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_0^{-1})$  — константа связи дырок с поляризационно-оптическими фононами,  $\varepsilon_{\infty}$  — высокочастотная, а  $\varepsilon_0$  — статическая диэлектрическая проницаемость.

В (2) отброшены члены  $\sim \Phi_k \cdot \Phi_{k'}$ , как величины второго порядка малости.

Введем время релаксации следующим образом:

$$\frac{f_k - f_{0k}}{\tau_k} = \frac{f_{0k} (1 - f_{0k})}{\kappa_0 T} \cdot \frac{\Phi_k}{\tau_k} = - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} \quad (3)$$

При наличии только электрического поля кинетическое уравнение имеет вид:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{поле}} = - \left(\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \cdot v_k e E = - \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст.}} \quad (4)$$

Используя (4) выберем  $\Phi_k$  в виде:

$$\Phi_k = \tau_k v_k e E = \left(\frac{e\tau}{m}\right)_k \cdot (\kappa E). \quad (5)$$

С помощью (4) и (5) получаем интегральное уравнение, определяющее время релаксации

$$\frac{1}{\tau_{k1}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \cdot \int dk' \cdot \frac{W_{k'k} f_{0k'}}{f_{0k}} \left(1 - \frac{\kappa'}{\kappa} \cdot \frac{\tau_{k'}}{\tau_k} \cdot \frac{m_k}{m_{k'}} \cdot \cos \theta\right) \quad (6)$$

$\theta$  — угол между  $\kappa$  и  $\kappa'$ .

Теперь введем приближенное время релаксации, подставляя в правой части (6)

$$l_k/l_k = \frac{2 \frac{\kappa'}{\kappa}}{1 + \left(\frac{\kappa'}{\kappa}\right)^2}, \quad (7)$$

где  $l_k = \tau_k \cdot v_k$  — длина свободного пробега дырок.

Оправданием сделанного нами приближения может служить то обстоятельство, что при низких  $T < \theta$  и высоких  $T > \theta$  температурах получаются известные результаты работы [2].

Учитывая внутри- ( $ii$ ,  $jj$ ) и междузонные ( $ij$ ,  $ji$ )-переходы, получим:

$$\frac{1}{\tau_{kl}} = \frac{V_0 W_0}{(2\pi)^2} \cdot \left\{ (N_0 + 1) \cdot \frac{f_{oi}(\epsilon_+)}{f_{oi}(\epsilon)} \cdot \frac{\kappa_{i+}}{\kappa_i^2 + \kappa_{i+}^2} \frac{d\kappa_{i+}}{d\epsilon} + N_0 \frac{f_{oi}(\epsilon_-)}{f_{oi}(\epsilon)} \cdot \frac{\kappa_{i-}}{\kappa_i^2 + \kappa_{i-}^2} \frac{d\kappa_{i-}}{d\epsilon} + (N_0 + 1) \cdot \frac{f_{oj}(\epsilon_+)}{f_{oj}(\epsilon)} \cdot \frac{\kappa_{j+}}{\kappa_j^2 + \kappa_{j+}^2} \frac{d\kappa_{j+}}{d\epsilon} + N_0 \frac{f_{oj}(\epsilon_-)}{f_{oj}(\epsilon)} \cdot \frac{\kappa_{j-}}{\kappa_j^2 + \kappa_{j-}^2} \frac{d\kappa_{j-}}{d\epsilon} \right\}, \quad (8)$$

где  $\kappa_{i\pm} = \frac{\sqrt{2m_i(\epsilon \pm \hbar^* \omega_0)}}{\hbar^*}$ ,  $\epsilon_{\pm} = \epsilon \pm \hbar^* \omega_0$ ,  $W_0 = \frac{(2\pi)^2 \hbar^* e E_0}{V m_0}$ .

В дальнейшем будем предполагать, что функция распределения дырок бoльцмановская.

$$\frac{1}{\tau_1(\epsilon)} = \frac{e E_0}{m_0} \cdot \frac{N_0}{\sqrt{2}} \left\{ \frac{m_1^{1/2} \sqrt{\epsilon + \hbar^* \omega_0}}{2\epsilon + \hbar^* \omega_0} + e^{\frac{\hbar^* \omega_0}{\kappa_0 T}} \cdot \frac{m_1^{1/2} \sqrt{\epsilon - \hbar^* \omega_0}}{2\epsilon - \hbar^* \omega_0} + \frac{m_j^{3/2} \sqrt{\epsilon + \hbar^* \omega_0}}{m_1 \epsilon + m_j(\epsilon + \hbar^* \omega_0)} + e^{\frac{\hbar^* \omega_0}{\kappa_0 T}} \cdot \frac{m_j^{3/2} \sqrt{\epsilon - \hbar^* \omega_0}}{m_1 \epsilon + m_j(\epsilon - \hbar^* \omega_0)} \right\}. \quad (9)$$

Соответственно, для тяжелых (1) и легких (2) дырок имеем:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{N_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{e E_0}{m_0} \cdot \frac{\sqrt{m_1}}{\sqrt{\kappa_0 T}} \left\{ \frac{\sqrt{x+z}}{2x+z} + \frac{(m_2/m_1)^{3/2} \sqrt{x+z}}{x+(m_2/m_1)(x+z)} + e^z \cdot \frac{\sqrt{x-z}}{2x-z} + e^z \cdot \frac{(m_2/m_1)^{3/2} \sqrt{x-z}}{x+(m_2/m_1)(x-z)} \right\}, \quad (10)$$

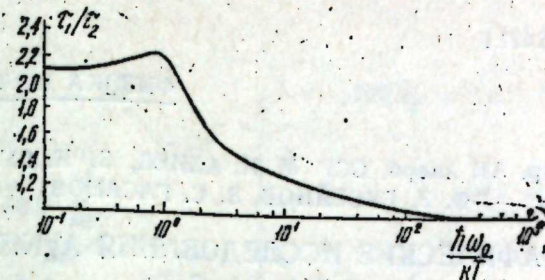
$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{N_0}{\sqrt{2}} \cdot \frac{e E_0}{m_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\kappa_0 T}} \cdot \sqrt{m_2} \left\{ \frac{\sqrt{x+z}}{2x+z} + \frac{(m_1/m_2)^{3/2} \sqrt{x+z}}{x+(m_1/m_2)(x+z)} + e^z \cdot \frac{\sqrt{x-z}}{2x-z} + e^z \cdot \frac{(m_1/m_2)^{3/2} \sqrt{x-z}}{x+(m_1/m_2)(x-z)} \right\}.$$

Здесь  $z = \hbar^* \omega_0 / \kappa_0 T$ ;  $x = \epsilon / \kappa_0 T$ .

Эти выражения применимы во всем интервале температур, в отличие от ранее полученных в [2].

Для вычисления подвижностей необходимо знать средние значения  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , т.е.

$$\langle \tau_i \rangle = \int_0^\infty \tau_i(x) \cdot e^{-x} \cdot x^{3/2} \cdot dx / \int_0^\infty e^{-x} \cdot x^{3/2} \cdot dx. \quad (11)$$



Результаты расчета на ЭВМ температурной зависимости отношения времен релаксаций тяжелых и легких дырок  $\tau_1/\tau_2$  приводятся на рисунке, из которого видно, что  $\tau_1/\tau_2$  растет с температурой от 1 при  $\kappa_0 T \ll \hbar^* \omega_0$  до 2,1 при  $\kappa_0 T \gg \hbar^* \omega_0$ . Причем, такой переход не совершается монотонно, как мы предполагали. Отношение  $\tau_1/\tau_2$  достигает максимального значения, равного 2,2 при температуре  $T \approx \theta$ , и с дальнейшим повышением температуры, уменьшается до значения 2,1.

#### Литература

1. Галаванов В. В., Гашидзе Ф. М., ФТП. 5, 2316, 1971.
2. Гашидзе Ф. М., Сендрзаева С. М., Изв. АН Азерб. ССР, серия физ.-тех. и матем. наук, № 4, 1974.
3. Галаванов В. В., Гашидзе Ф. М., ФТП. 1146, 1972.

Институт физики

Поступило 1. XII 1978

#### Фируза Нашимзаде

### A<sup>III</sup> B<sup>V</sup> ЖАРЫМКЕЧИРИЧИЛЭРИНДЭ ДЕШИКЛЭРИН ПОЛЖАР ОПТИК ФОНОНЛАРДАН СЭПИЛМƏСИ

A<sup>III</sup> B<sup>V</sup> жарымкечиричилэриндэ дешиклэрин полжар оптик фононлардан сэпилмэси үчүн тэхминн релаксасија мүддэти мүэјјән едилмишдир. Агыр вэ јункүл дешиклэрин релаксасија мүддэтлэри ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) үчүн истэнилэн температурда јарајан аналитик ифадэлэр тапылмышдыр. ЕһМ-дэ InSb үчүн  $\tau_1/\tau_2$  нисбэтинин температур асылдыгы һесаблинмышдыр.

Көстэрилмишдир ки,  $\tau_1/\tau_2$  нисбэти  $T \approx \theta$  температурунда максимал гијмэт аларат 1-дән ( $T \ll \theta$ ) 2,1-э гэдэр ( $T \gg \theta$ ) артыр.

Firuzza M. Hashimzade

### THE SCATTERING OF HOLES BY POLAR OPTICAL PHONONS IN A<sup>III</sup> B<sup>V</sup> TYPE SEMICONDUCTORS

The approximate relaxation time for scattering of holes by polar optical phonons in A<sup>III</sup> B<sup>V</sup> semiconductors is introduced. The analytic expressions for the arbitrary temperature for the relaxation times of heavy and light holes ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ) is founded.  $\tau_1/\tau_2$  ratio is calculated for InSb by computer.

It is shown that  $\tau_1/\tau_2$  increase nonmonotonously from 1 ( $T \ll \theta$ ) till 2,1 ( $T \gg \theta$ ), reaching the maximum value in  $T \approx \theta$ .

ФИЗИКА ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Чл.-корр. АН Азерб. ССР М. И. АЛИЕВ, З. И. СУЛЕЙМАНОВ,  
Ф. З. ГУСЕЙНОВ, З. С. ГАСАНОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  $AgNiSe_2$ ,  $AgNiTe_2$ ,  
 $AgCrSe_2$  и  $AgCrTe_2$

С развитием современной науки и техники спрос и требования к новым полупроводниковым соединениям увеличивается. В связи с этим, получение и исследование новых полупроводниковых материалов представляет большой интерес. В частности, дифференциально-термографическое исследование позволяет обнаружить фазовые превращения (структурные переходы, плавление, испарение, окисление, диссоциацию и т. д.) и исследовать их.

Цель данной работы — получение и дифференциально-термографическое исследование соединений  $AgNiSe_2$ ,  $AgNiTe_2$ ,  $AgCrSe_2$ ,  $AgCrTe_2$ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы были получены методом, описанным в [1, 2], сплавлением исходных элементов высокой степени чистоты ( $Ag-99,99$ ,  $Ni-99,99$ ,  $Cr-99,99$ ,  $Se-99,9999$ ,  $Te-99,999$ ), взятых в стехиометрических соотношениях. Синтез проводился в вакуированных спаянных кварцевых ампулах при вакууме  $10^{-4}$  мм рт. ст. Температура печи, в которой находилась ампула с веществом, повышалась со скоростью  $100 \text{ град/ч}$  до  $1200^\circ\text{C}$  и при этой температуре выдерживалась  $10-12 \text{ ч}$ , после чего проходил процесс охлаждения по следующим этапам: при  $1000^\circ\text{C}$  выдерживали  $5-6 \text{ ч}$ , при  $800-6-8 \text{ ч}$ , а при  $600^\circ\text{C}$  —  $4-5 \text{ ч}$ . Затем охлаждали до комнатной температуры.

После синтеза материал подвергался направленной кристаллизации со скоростью  $1,5 \text{ мм/ч}$ .

Для гомогенизации сплавов и приведения их в равновесное состояние применялся отжиг в откачанных и отпаянных ампулах при  $400^\circ\text{C}$  в течение  $50 \text{ ч}$ .

Были получены монолитные крупноблочные образцы темно-серого цвета. В полученных кристаллах имелись плоскости раскола.

Термографические исследования проводились на венгерском приборе "Дериватограф" системы J. Paylik, G. Paylik, L. Erdey. На этой установке производилась регистрация изменений температуры образца  $T_{об.}$ , дифференциальной разности температур образца и этанола  $\Delta T$  ( $dTA$ ), изменение веса ТГ и скорость изменения веса  $dTG$  (термогравиметрическая кривая).

Термографическая запись образцов проводилась до  $1000^\circ\text{C}$  (термопара ПП), эталоном служила смесь алюминия  $Al_2O_3$ . Масса образца соответствовала  $1,5 \text{ г}$ .

Предварительные исследования показали, что в  $AgNiSe_2$  и  $AgNiTe_2$  (рис. 1, а, б) имеются три эндотермических и один экзотермический фазовый переход.

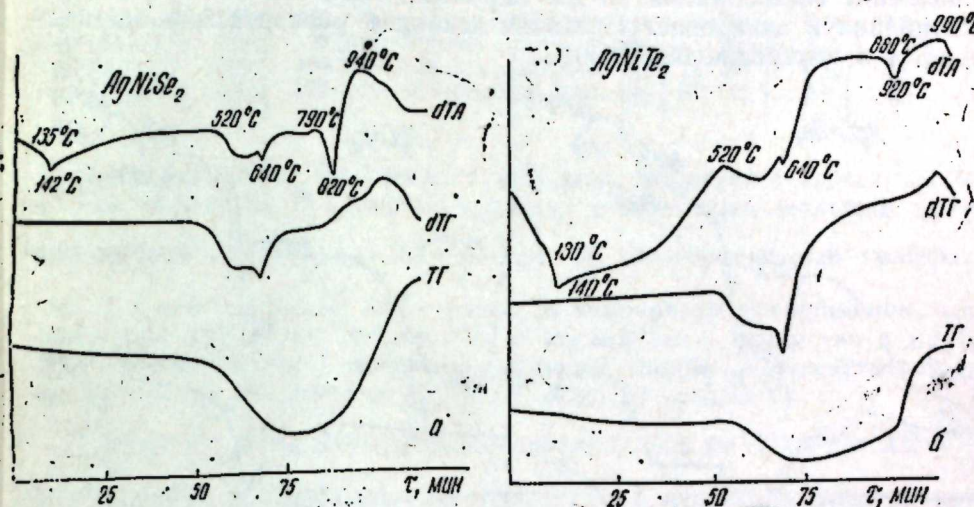


Рис. 1, а, б. Термографическая запись: а —  $AgNiSe_2$ , б —  $AgNiTe_2$ .

Первые эндотермические пики в интервале  $135-142^\circ\text{C}$  ( $AgNiSe_2$ ) и  $130-140^\circ\text{C}$  ( $AgNiTe_2$ ) относятся к структурным фазовым переходам низкотемпературной  $\alpha$ -модификации в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию. Такое предположение подтверждается тем, что термогравиметрические кривые ТГ и  $dTG$  в указанной области не меняются.

Неоднократное термоциклирование этих образцов до  $500^\circ\text{C}$  показало, что  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  переходы обратимы.

Вторые эндотермические пики при  $520-640^\circ\text{C}$  ( $AgNiSe_2$  и  $AgNiTe_2$ ) фиксируются одновременно на кривых  $dTA$ , ТГ и  $dTG$ . На ТГ и  $dTG$  потеря веса происходит в широкой области и соответствует  $20-25 \text{ мг}$ . Очевидно, в этой области происходит диссоциация и испарение одного из компонентов. Наиболее резкое испарение наблюдается при  $620-640^\circ\text{C}$ .

Третьи эндотермические пики при  $790-820$  ( $AgNiSe_2$ ) и  $880-920^\circ\text{C}$  ( $AgNiTe_2$ ) связаны с плавлением образцов (ТГ и  $dTG$  в этих областях постоянны). Непосредственно после процесса плавления начинается экзотермический эффект, который охватывает область  $820-940$  ( $AgNiSe_2$ ) и  $920-990^\circ\text{C}$  ( $AgNiTe_2$ ). На дифференциальной кривой экзотермические пики представляют широкий пик, что характерно при процессах окисления. На термогравиметрических кривых ТГ и  $dTG$  отмечено увеличение веса, соответствующее  $30-40 \text{ мг}$ .

Термограммы  $AgCrSe_2$  и  $AgCrTe_2$  приведены на рис. 2, а, б. На этих термограммах имеются по 3 эндотермических и один экзотермический пик.

Первые эндотермические пики при  $125-138$  ( $AgCrSe_2$ ) и  $138-142^\circ\text{C}$  ( $AgCrTe_2$ ) относятся к структурным фазовым переходам низкотемпературной  $\alpha$ -модификации в высокотемпературную  $\beta$ -модификацию.

ратурной  $\alpha$ -фазы в высокотемпературную  $\beta$ -фазу. Термогравиметрические кривые ТГ и dTG в этой области не изменяются. Термоциклирование  $\text{AgCrSe}_2$  и  $\text{AgCrTe}_2$  до  $500^\circ\text{C}$  показало, что в этих образцах  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходы обратимы.

Вторые эндотермические пики при  $520\text{--}650^\circ\text{C}$  ( $\text{AgCrSe}_2$  и  $\text{AgCrTe}_2$ ) фиксируются на кривых dTA, ТГ и dTG. На ТГ и dTG отмечено уменьшение веса порядка 20 мг. Вероятно, в этой области происходит диссоциация и испарение. При этом наиболее резкое испарение наблюдается в интервале  $630\text{--}650^\circ\text{C}$ .

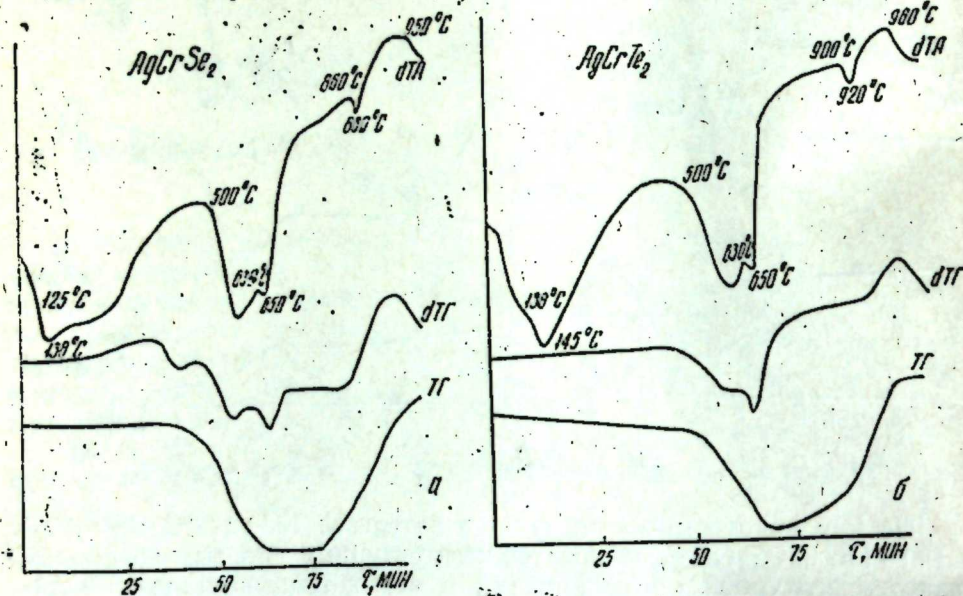


Рис. 2 а, б. Термографическая запись: а— $\text{AgCrSe}_2$  б— $\text{AgCrTe}_2$

Третьи эндотермические пики при  $860\text{--}880^\circ\text{C}$  ( $\text{AgCrSe}_2$ ) и  $900\text{--}920^\circ\text{C}$  ( $\text{AgCrTe}_2$ ) соответствуют процессу плавления, так как кривые ТГ и dTG в этой области не изменяются.

После плавления начинается процесс окисления, который отмечается на дифференциальной кривой в виде широкого экзотермического пика и происходит в области  $880\text{--}950^\circ\text{C}$  ( $\text{AgCrSe}_2$ ) и  $920\text{--}980^\circ\text{C}$  ( $\text{AgCrTe}_2$ ). Увеличение веса, зафиксированное на кривых ТГ и dTG равно 30—40 мг.

Следует отметить, что при исследовании  $\text{AgCrSe}_2$  и  $\text{AgCrTe}_2$  после фазового перехода резко меняется ход дифференциальной кривой dTA. Анализ кривой до фазового превращения и после него позволяет сделать заключение, что температуропроводность (теплопроводность) после  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода резко увеличивается.

Таким образом, можно предположить, что теплопроводность  $\beta$ -фазы значительно выше теплопроводности  $\alpha$ -фазы.

Температуры фазовых превращений ( $T_{\text{н}}$  и  $T_{\text{к}}$ ), испарений ( $T_{\text{исп}}$ ), плавлений ( $T_{\text{пл}}$ ) и окислений ( $T_{\text{ок}}$ ), а также площади под дифференциальным пиком  $S$  приведены в таблице.

Из термографических данных таблицы ( $T_{\text{н}}$ ,  $T_{\text{к}}$  и  $S$ ) были вычислены теплота, энтропия и энергия активации фазовых переходов. Теплота фазовых переходов ( $Q$ ) определялась методом Л. Г. Берга по формуле  $\frac{Q_1}{C_2} = x \frac{S}{S_1}$  [3], где  $Q$ —теплота фазового перехода исследуемого вещества,  $Q_1$ —теплота перехода вещества с известным тепловым эффектом. В качестве вещества с известным тепловым эффектом выбран  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ( $Q_1 = 3,4 \frac{\text{кал}}{\text{г}}$ ) [4, 5],  $x$ —пересчетный коэффициент.  $x = 1 + 0,00058 \Delta T$  ( $\Delta T$ —разность температур превращений, которые происходят соответственно в исследуемом веществе и  $\text{Ag}_2\text{Te}$ ),  $S$ ,  $S_1$ —площади под дифференциальным пиком, соответственно для исследуемого вещества и  $\text{Ag}_2\text{Te}$  ( $S_1 = 12 \cdot 10^3 \text{ град/сек}$ ).

Образцы	$T_{\text{н}}$	$T_{\text{к}}$	$T_{\text{исп}}$	$T_{\text{пл}}$	$T_{\text{ок}}$	$S \frac{\text{град}}{\text{сек}}$	$\frac{Q}{\text{г}}$	$\frac{\Delta S}{\text{моль град}}$	$\frac{E}{\text{ккал моль}}$
$\text{AgNiSe}_2 \alpha \rightleftharpoons \beta$	135	142	520—640	790—820	920—940	$48 \cdot 10^3$	1,5	1,2	1,0
$\text{AgNiTe}_2 \alpha \rightleftharpoons \beta$	130	140	520—640	880—900	920—990	$51 \cdot 10^3$	1,2	1,2	1,12
$\text{AgCrSe}_2 \alpha \rightleftharpoons \beta$	122	138	500—650	860—880	880—950	$18 \cdot 10^3$	0,52	0,37	0,65
$\text{AgCrTe}_2 \alpha \rightleftharpoons \beta$	138	145	500—650	900—920	920—980	$21 \cdot 10^3$	0,6	0,6	0,75

Энтрпия фазового перехода определялась по формуле  $\Delta S = \frac{Q}{T_{\text{к}}}$ , где  $Q$ —теплота перехода,  $T_{\text{к}}$ —температура перехода. Энергия активации  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -перехода определялась непосредственно из термограмм по формуле  $E = \frac{RT_{\text{н}}^2}{b\tau}$  (6), где  $R$ —газовая постоянная,  $T_{\text{н}}$ —начало превращения,  $b$  ( $10 \text{ град/мин}$ )—скорость нагрева,  $\tau$  ( $60 \text{ сек}$ )—время превращения. Для эндотермических реакций энергия активации  $E_{\text{н}} = E + |Q|$ , где  $Q$ —теплота перехода.

Значения вычисленных тепловых эффектов ( $Q$ ), энтропий ( $\Delta S$ ) и энергий активации ( $E$ )  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переходов также приведены в таблице.

#### Литература

1. Алиев М. И., Гасанов З. С., Гусейнов Ф. З. „Неорганич. мат-лы“, т. X. № 10, 1897, 1974.
2. Алиев М. И., Мирзабабаев Р. М., Гасанов З. С., Султанов Г. Д., Гусейнов Ф. З. „ДАН Азерб. ССР“, т. XXXII, № 8, 16, 1976.
3. Берг Л. Г., Борисова Л. А. „ДАН СССР“, 137, № 3, 631, 1961.
4. Мамедов К. Р., Нуриева З. Д., Сулейманов З. И., Гаджиев М. Ф. „Изв. АН Азерб. ССР“, ФМТН 1975, № 1.
5. Мамедов К. Р., Нуриева З. Д., Гаджиев М. Ф., Сулейманов З. И. „Кристаллография“, № 1, 1974.
6. Пилоян Г. О. Введение в теорию термического анализа. Изд-во „Наука“, М., 1962.

Институт физики

Поступило 16. X 1978

М. И. Элијев, З. И. Сүлейманов, Ф. З. Гусейнов, З. С. Гасанов

$\text{AgNiSe}_2$ ,  $\text{AgNiTe}_2$ ,  $\text{AgCrSe}_2$ ,  $\text{AgCrTe}_2$  БИРЛЭШМЭЛЭРИНИН ТЕРМОГРАФИК ҮСУЛЛА ТЭДГИГИ

Дифференциал термографик үсулла  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  дөңөн фаза кечиддери тэдгиг едилмишдир. Фаза кечидинин истилији, энтропијасы вэ активләшмэ енерјиси һесаблинмишдир. Диссоциация, бухарланма, оксидләшмэ процесләри вэ бирләшмэлэрини эримэ температуру тәјини едилмишдир.

THERMOGRAPHIC STUDY OF  $\text{AgNiSe}_2$ ,  $\text{AgNiTe}_2$ ,  $\text{AgCrSe}_2$  and  $\text{AgCrTe}_2$ 

The paper represents the results of the synthesis of  $\text{AgNiSe}_2$ ,  $\text{AgNiTe}_2$ ,  $\text{AgCrTe}_2$ ,  $\text{AgCrSe}_2$  compounds. An investigation is made of the reversible phase transition of low-temperature  $\alpha$ -modification into high-temperature  $\beta$ -modification by the differential thermographic method. The values of heat, entropy and activation energy for the phase transitions are estimated. The processes of dissociation, evaporation and oxidation are studied. The melting temperature of the sample is determined.

## ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР

ТОМ XXXV ЧИЛД

№ 2

1979

УДК 547.583+548.737

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Р. АМИРАСЛАНОВ, Чл.-корр. АН Азерб. ССР Х. С. МАМЕДОВ,  
Э. М. МОВСУМОВ, Г. Н. НАДЖАФОВ, А. А. МУРСАЛИЕВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА  
КООРДИНАЦИОННОГО ПОЛИМЕРА *n*-АМИНОБЕНЗОАТА  
СЕРЕБРА (1)— $[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOAg}]_n$

Данная работа выполнена как этап исследования строения комплексов *n*-аминобензойной кислоты с металлами [1] и представляет собой рентгеноструктурное изучение координационного полимера *n*-аминобензоата серебра (1)— $[\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOAg}]_n$ .

Параметры моноклинной ячейки определены и уточнены методом МНК по 15 отражениям на автоматическом дифрактометре „Синтекс Р21“:  $a = 7,651$  (2),  $b = 16,314$  (4),  $c = 12,082$  (2) Å,  $\beta = 93,76$  (2)°,  $V = 1504$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , простр. группа  $P2_1/c$ .

Необходимый набор интенсивностей 1461 с  $1 > 1,96 \sigma$  получен на указанном дифрактометре ( $\lambda_{\text{Cu}} - \text{K}\alpha$ , графитовый монохроматор) от кристалла размером  $0,68 \times 0,13 \times 0,14$  мм, вытянутого вдоль оси *a*. Структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов при анизотропном приближении. К концу эксперимента интенсивность контрольного рефлекса уменьшилась на 12% по сравнению с началом эксперимента, что указывало на разло-

## Некоторые валентные связи и углы

## Валентные связи, Å

Ag (1)—Ag (2)*	3,18 (1)	Ag (2)—Ag (2)*	2,97 (1)
Ag (1)*—O (1)	2,65 (2)	Ag (2)—O (2)*	2,52 (3)
Ag (1)*—O (4)	2,59 (3)	Ag (2)—O (3)	2,21 (3)
Ag (1)*—O (1)*	2,23 (2)	Ag (2)—O (4)*	2,35 (3)
Ag (1)—N (2)*	2,29 (3)	Ag (2)—N (1)*	2,50 (3)

## Валентные углы, °\*\*

O (1)—Ag (1)*—O (1)*	88,3	Ag (2)*—Ag (2)—N (1)*	90,1
O (1)—Ag (1)*—O (4)	87,3	O (2)*—Ag (2)—O (3)	118,4
O (1)—Ag (1)*—N (2)*	105,6	O (2)*—Ag (2)—O (4)*	86,1
O (4)—Ag (1)*—N (2)*	99,3	O (2)*—Ag (2)—N (1)*	94,8
Ag (2)*—Ag (2)—O (2)*	158,6	O (3)—Ag (2)—O (4)*	150,2
Ag (2)*—Ag (2)—O (3)	82,4	O (3)—Ag (2)—N (1)*	105,3
Ag (2)*—Ag (2)—O (4)*	75,7	O (4)*—Ag (2)—N (1)*	94,8

\* Ag (1), O (1)—( $-x, -y, -z$ ); Ag (2), O (2), O (4)—( $1-x, -y, -z$ )  
N (1), N (2)—( $x, 1/2-y, z-1/2$ ).

\*\* Максимальное стандартное отклонение для валентных углов 1,0.

жение кристалла. Этим и объясняется сравнительно высокое значение конечного  $R$ -фактора, который составил 0,093.

Проекция структуры на плоскости  $xu$  и  $yz$  представлены на рис. 1 и 2, соответственно. Кристаллическая структура комплекса состоит из двух типов полимерных сеток, чередующихся перпендикулярно оси  $a$ . Структурными единицами сетки первого типа являются centrosимметричные димеры атомов серебра, формированные карбоксилатными концами двух молекул  $n$ -аминобензойной кислоты.

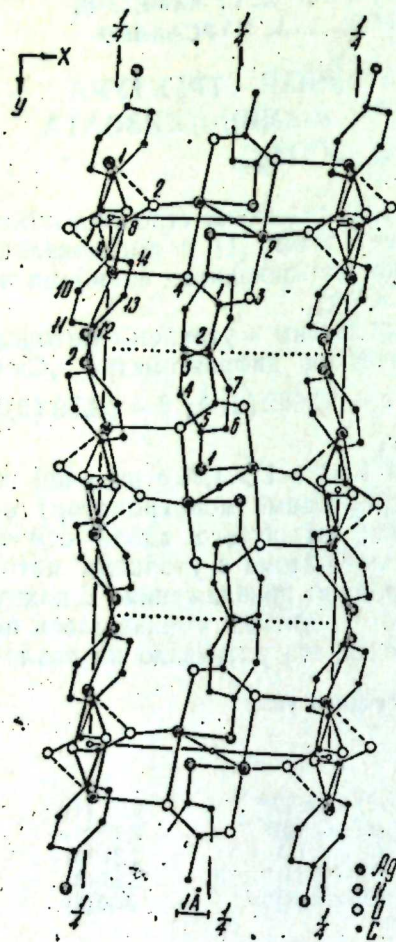


Рис. 1 Кристаллическая структура комплекса (вид вдоль  $[001]$ )

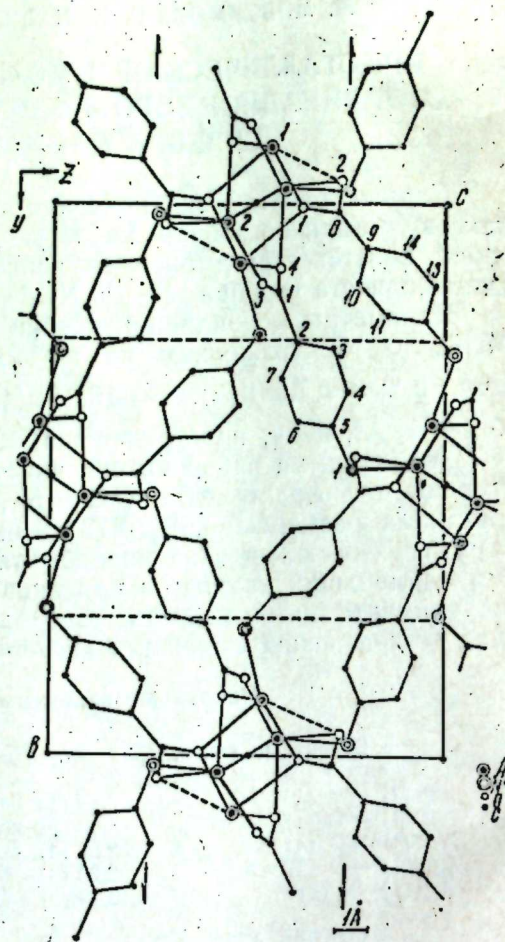


Рис. 2 Кристаллическая структура комплекса (вид вдоль  $[100]$ )

Расстояние между атомами  $Ag-Ag$  в димере—4,972 (4) Å, т. е. такого же порядка, как и в аналогичных случаях. [2—6]. Симметрично неэквивалентные связи  $Ag-O$  (2,21—2,35 Å) в димере близки к сумме соответствующих ионных радиусов. Аминные концы каждого димера входят в координацию атомов  $Ag$  (I) димеров, связанных с первой плоскостью скольжения, образуя тем самым двумерный полимер.

Структурными единицами сетки второго типа также являются centrosимметричные группировки двух атомов  $Ag$  (I), связанных между собой двумя атомами кислорода симметрично эквивалентных карбоксилатных групп двух молекул  $n$ -аминобензойной кислоты. Следовательно, атомы кислорода, связываясь одновременно с двумя атомами  $Ag$  (I), выполняют функции мостиков. Однако атомы кислорода в данном положении значительно ближе к одному атому  $Ag$  (I) (2,23 (2) Å), чем ко второму (2,65 (2) Å). Аналогично сетке первого типа свободные аминные концы, входя в координационную сферу атомов  $Ag$  (I) симметрично эквивалентных групп, образуют полимерные сетки.

Свободные кислороды карбоксилатных групп сетки одного типа, вовлеченные в координационную сферу атомов  $Ag$  (I) соседних сеток, сшивают их в трехмерный каркас. Расстояние  $Ag-O$  в данном случае 2,59 (3) Å.

Таким образом, координационное число атомов серебра с учетом второго атома  $Ag$  (I) равно 5 с сильно искаженным полиэдром тригональной бипирамиды. Координационным полиэдром сетки второго типа является сильно искаженный тетраэдр.

Наиболее важные длины валентных связей и углы представлены в таблице.

#### Литература

1. Амйрасланов И. Р., Мамедов Х. С., Мовсумов Э. М. Рентгеноструктурное исследование строения комплексов  $n$ -аминобензойной кислоты с металлами  $Cd$  (II),  $Ni$  (II),  $Zn$  (II),  $Ag$  (I),  $Pb$  (II),  $Mn$  (II),  $Sm$  (III),  $Ln$  (III) и  $UO_2$  (II). Тез. докл. I Всесоюз. совещ. по неорганической кристаллохимии и сессии секции кристаллохимии по проблеме "Строение координационных соединений". Звенигород, 1977, стр. 53.
2. Ansell C. B. and Finnegan W. C. Chem. Commun., 1969, 1300.
3. Ansell C. B. J. Chem. Soc., 1971, B, 443.
4. Hunt G. W., Lee T. C. and Amma E. L. Inorg. Chem., 1974, 10, 909.
5. Baenziger N. C. and Struss W. Inorg. Chem., 1976, 15, 1807.
6. Yamaguchi H., Kido A., Uechi T. and Yasukochi K. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, 49, 1271—1276.

Институт неорганической и физической химии,  
Институт физики

Поступило 31. V 1978

И. Р. Амйрасланов, Х. С. Мамедов, Е. М. Мовсумов,  
Н. Н. Нэчэфов, А. А. Мурсалиев

#### КУМУШ (I) $n$ -АМИНОБЕНЗОАТ КООРДИНАЦИОН ПОЛИМЕРИНИН КРИСТАЛ ВЭ МОЛЕКУЛАР ГУРУЛУШУ

Рентгенструктур тэдгигат үсүлү илэ  $[H_2NC_6H_4COOAg]_n$  тэркибли комплекс бирлэшмэнин кристал вэ молекуллар гурулушу өйрэнилмишидир. Моноклинник кристал гэфэсинин параметрлэри верилмишидир:  $a=7,651$  (2),  $b=16,314$  (4),  $c=12,082$  (2) Å,  $\beta=93,76$  (2)°,  $V=1504$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ , фэза групу  $P2_1/c$ ,  $R=0,093$ .

I. R. Amirasanov, Kh. S. Mamedov, E. M. Movsumov,  
N. N. Najatov, A. A. Mursaliyev

#### THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF $[H_2NC_6H_4COOAg]_n$

The crystal structure of  $[H_2NC_6H_4COOAg]_n$  have been studied by X-ray method.

The parameters of monoclinic cell are  $a=7,651$  (2),  $b=16,314$  (4),  $c=12,082$  (2) Å,  $\beta=93,76$  (2)°,  $V=1504$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ , the space group being  $P2_1/c$ ,  $R=0,093$ .

Чл.-корр. АН Азерб. ССР З. Г. ЗУЛЬФУГАРОВ,  
Д. М. ГАНБАРОВ, Д. К. БЕНЕВ

### СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫХ ФОРМ ШАБАЗИТА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА

Известно, что природа и положение обменных катионов, а также катиона самого каркаса цеолитов, существенно влияют на их адсорбционные и каталитические свойства [1—4]. Однако в случае использования различных типов цеолитов, указанные факторы влияют по-разному, что свидетельствует о роли топологии соответствующих каркасов.

Поэтому применение и сравнение различных типов цеолитов, как например, цеолитов А и шабазита в каталитических и адсорбционных процессах является интересным, так как между ними имеются некоторые общие структурные признаки [5], такие как: свободный объем ( $0,47 \text{ см}^3$ ); размер входных окон ( $4,2\text{—}4,5 \text{ \AA}$ ), их поведение при дегидратации (эндотермические эффекты для обоих цеолитов находятся в интервале температур  $25\text{—}300^\circ\text{C}$ , а экзотермические эффекты—соответственно при  $900^\circ\text{C}$  для шабазита и  $860\text{—}910^\circ\text{C}$  для цеолита А). Кроме того, дегидратация этих цеолитов в одинаковом температурном интервале имеет непрерывный характер [5]. Система каналов для обоих типов цеолитов также одинакова, т. е. она трехмерная.

Нами сопоставлена дегидратирующая способность исходных ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) и катионзамещенных— ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ) форм цеолитов типа А и шабазита в реакции дегидратации этилового спирта. Одним из существенных различий в этих цеолитах является количество обменных катионов в элементарной ячейке [ $4\text{Na}^+(\text{K}^+)$  в шабазите, против  $12\text{Na}^+(\text{K}^+)$  в цеолите NaA], что должно оказывать влияние на их каталитическую активность.

Сопоставление влияния температуры на дегидратацию этих двух цеолитов показывает, что [5] при повышенной температуре дегидратации наблюдается некоторое искажение каркаса цеолита типа шабазита, это не характерно для каркаса цеолита А. Поэтому надо отметить, что температуры реакции и активации (регенерации) образцов будут влиять на их каркасы по-разному.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

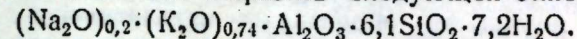
1. Синтез шабазита. Как сообщается в [6] синтез цеолита типа шабазита был осуществлен на основе алюмосиликатных гелей, дегидратированных образцов гейландита, ломонтита и обсидиана [7] в температурном интервале  $90\text{—}200^\circ\text{C}$ .

Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования в качестве исходного материала для синтеза шабазита, красного шлама, являющегося отходом Кировабадского алюминиевого завода.

Рентгенофазовым анализом (на дифрактометре ДРОН-2,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) установлено, что в исследованном алунитовом шламе присутствуют следующие фазы—кварц и гидраргиллит. Химический состав его состоит из следующих окислов, содержания которых приводятся в вес. %:  $\text{SiO}_2\text{—}66,75$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}19,71$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}7,56$ ;  $\Sigma \text{R}_2\text{O—}2,76$  (R—Na, K); потеря веса— $3,65$ ;  $\text{SO}_3\text{—}1,11$ . Присутствующий в составе данного шлама мешающий компонент—окись железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), при синтезе цеолита отделяется от него с помощью обработки соляной кислотой, выбранной концентрацией.

Изучение влияния концентрации растворителя—KOH на перекристаллизацию шлама при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 100 ч показало, что для синтеза цеолита, типа шабазита, оптимальной концентрацией KOH является 4N. Степень кристаллизации полученных продуктов, определенной рентгенографически [8], в большинстве случаев достигает максимума.

На основании химического анализа, состав одного из полученных образцов шабазита, можно выразить следующей окисной формулой:



Следует отметить, что в отличие от исследованного нами шлама, в изученных [9, 11] шламах глиноземного производства образуются гидроалюмосиликаты натрия. Так, например, методом ИК-спектроскопии [10] в бокситовых шламах определены фазы—основные позеана, содалита, канкринита или переходные между ними. По-видимому, это связано с природой исходного сырья и технологией глиноземного производства.

II. Катионный обмен. Методом ионного обмена в статических условиях нами были получены Ca-, Mg- и Sr-замещенные формы шабазита со степенью ионного замещения  $\alpha \approx 90\text{—}100\%$ .

Навеска воздушно-сухого цеолита, т. е. K/Na-формы шабазита обрабатывались водными растворами хлористых солей соответствующих металлов. Отношение навески цеолита к раствору 1:25. Температура ионного обмена была  $75^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ . Сравнительно большой объем растворов и их низкая концентрация 0,3—0,4N препятствовали увеличению pH-среды, что со своей стороны благоприятствовало сохранению кристалличности образцов. pH хлористых растворов находился в пределах 6,2—6,7. Условия ионного обмена и его результаты даются в таблице.

III. Каталитическая активность. Каталитические свойства катионзамещенных форм шабазита изучались на примере модельной реакции дегидратации этанола. Критический диаметр молекулы этилового спирта  $d_{кр.} = 4,7 \text{ \AA}$  [12] соизмерим с эффективными размерами окон, модифицированных поливалентными катионами цеолитов типа А и шабазита.

Исследования проводились на проточной установке, снабженной вертикальным микрореактором [13]. Таблетки образцов приготовлены сухим прессованием одинаковых навесок цеолитов при давлении  $20\text{—}30 \text{ кг/см}^2$ . Размеры таблеток следующие: диаметр  $d = 5 \text{ мм}$ , толщина  $\delta = 1\text{—}1,5 \text{ мм}$ .

Условия проведения реакции дегидратации этанола: т-ра реакции 350—360°C при атмосферном давлении; об. скорость подачи сырья—5 мл ч<sup>-1</sup>; об. соотношение катализатор: сырье—1:5.

После каждого часа работы катализатор подвергался регенерации при 510—530°C в течение 2 ч в потоке очищенного и сухого подогретого атмосферного воздуха.

Результаты каталитической активности исходных цеолитов типа А и шабазита и их катионзамещенных форм приводятся в таблице. Каталитическая активность определялась по формуле:

$$y = \frac{n_1 \cdot \eta}{n_2} \cdot 100,$$

где:

$n_1$ —выход газа этилена, моль;

$n_2$ —количество пропущенного этанола, моль;

$\eta$ —чистота газа этилена, %.

Анализ полученного газа этилена на примеси производился на хроматографе „Цвет-4“ с пламенно-ионизационным детектором.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Несмотря на близость некоторых параметров цеолитов типа А и шабазита, как видно из таблицы, их каталитическая активность в реакции дегидратации этанола значительно различается. В результате

Условия катионного обмена и каталитическая активность цеолитов типа шабазита

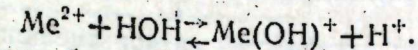
Цеолиты	Число обработок 0,3 N раствором MeCl <sub>2</sub> (Me=Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> )	Степень обмена, α, %	Выход этилена, у, %	Чистота этилена, η, %
Калий /натрий шабазит-КNaШ (исходн.)	0	0	5,0	99,6
CaШ	4	100	14,9	99,5
MgШ	5**	90	7,7	99,6
SrШ	4	100	10,2	98,7
NaA (ГОЗВНИИ НП-исх.)	0	0	9,4	99,6
CaA	4	100	23,8	98,5
MgA	5**	96	32,0	99,4
SrA	4	100	13,5	99,8

\* Продолжительность одного цикла обработки раствором составляла 24 ч.

\*\* Навески цеолитов обрабатывались 0,4 N раствором MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

выход этилена с участием цеолитов типа шабазита на несколько процентов ниже, чем для цеолитов типа А. Исходя из данного различия можно предположить, что при этом основную роль играет количество обменных катионов, приходящихся на элементарную ячейку данных типов цеолитов. В элементарной ячейке шабазита их в три раза меньше, чем в цеолите А, т. е. 2 катиона Me<sup>2+</sup> в элементарной ячейке первого цеолита, против 6 двухвалентных катионов в последнем. Следовательно, из-за этого и общая кислотность катионзамещенных форм

шабазита будет значительно меньше, так как количество протонов при поляризации воды в каркасе цеолитов по следующему уравнению будет меньше:



Отсюда и количество образовавшихся гидроксильных групп (кислотные центры по Бренстеду) в шабазите будет намного меньше по сравнению с цеолитом А.

Известно [5], что при увеличении катионной плотности в шабазите с 3 до 4 катионов на элементарную ячейку происходит блокировка больше одной трети окон, что затрудняет свободную диффузию молекул реагирующих веществ в каркас цеолита, в результате чего снижается его каталитическая активность. Это наблюдается тогда, когда размеры молекул соизмеримы с диаметром окон кристаллической решетки цеолитов.

Каталитическая активность KNa-формы шабазита (KNaШ) по выходу этилена (5%), в 2—3 раза, соответственно меньше, чем для Sr- и Ca-форм шабазита. Это, по-видимому, связано с тем, что реакция дегидратации этанола происходит на поверхности цеолита KNaШ. При этом электростатическое поле, создаваемое вокруг обменных катионов, не влияет на молекулы спирта, да и сила его в случае Na и K<sup>+</sup>-катионов очень мала. Помимо этого происходит и блокировка входных окон цеолита. Аналогичный эффект наблюдается и в цеолите А [5]. Активность катионзамещенных форм шабазита меняется в следующем ряду: CaШ > SrШ > MgШ > KNaШ.

По нашему мнению, причиной пониженной активности Mg-шабазита в данной реакции является, по всей вероятности, неполное замещение катионов K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> на катионы Mg<sup>2+</sup>, из-за положительной свободной энергии ионного обмена [14] и значительно меньшего ионного радиуса катиона Mg<sup>2+</sup> ( $r_{Mg^{2+}} = 0,65 \text{ \AA}$ ) против  $r_{K^+} = 1,33 \text{ \AA}$  и  $r_{Na^+} = 0,98 \text{ \AA}$ . Нами получена Mg-замещенная форма шабазита со степенью ионного обмена  $\alpha \approx 90\%$ . Это сказывается на его каталитической активности. Оставшиеся необменные катионы K<sup>+</sup>, по-видимому, частично блокируют окна, тем самым затрудняя диффузию молекул этанола к активным центрам в структуру MgШ, а как известно, сами поливалентные катионы могут являться активными центрами цеолитов [15]. Кроме указанных факторов, на активность цеолитов должно влиять и соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе цеолита.

Как видно из приведенной окисной формулы в синтезированном нами шабазите отношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет 6,1. Как известно, чем больше соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, тем меньше общее количество компенсирующих катионов. Отсюда можно сделать вывод, что общая пониженная активность цеолитов типа шабазита по сравнению с цеолитами типа А связана также и соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Выводы

1. Впервые установлена возможность синтеза цеолита типа шабазита с максимальной степенью кристалличности на основе шлама.
2. Оптимальным условием для синтеза шабазита является температура—150°C; концентрация KOH—4N, продолжительность процесса кристаллизации—100 ч и коэффициент заполнения автоклавов—0,8.



3. Показано, что наряду с природой и расположением обменных катионов, на каталитическую активность цеолитов в реакции дегидратации этанола существенное влияние оказывает также и соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Установлен ряд активностей катионзамещенных форм шабазита в реакции дегидратации этилового спирта:  $\text{CaШ} > \text{SrШ} > \text{MgШ} > \text{KNaШ}$ .

#### Литература

1. Bryant D. E., Kranich W. L. J. Catalysis, 8,8—13, 1967.
2. Зулфугаров З. Г., Бенев Д. К., Сулейманов А. С., Зейналова Ф. А. Азерб. хим. ж., № 6, 3, 1976.
3. Зулфугаров З. Г., Бенев Д. К., Сулейманов А. С., Сардарлы А. М., Зейналова Ф. А. Химия и индустрия, т. 49, 1, 9, София, 1977.
4. Сулейманов А. С., Самедов Х. Р. Ж. физ. химии, вып. 3, 771, 1978.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Изд-во Мир, М., 1976, стр. 119.
6. Сендеров Э. Э., Хитаров Н. И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. Изд-во Наука, М., 1970, стр. 121.
7. Ганбаров Д. М., Амиров С. Т., Зулфугаров З. Г., Мамедов А. С. Ж. неорганич. мат-лы, т. 13, 2, 339, 1977.
8. Breck D. W., Flanigen E. M. Molecular Sieves Society of Chemical Industry, London, 1968, p. 47.
9. Ни Л. П., Перехрест Г. П., Пономарев В. Д. Ж. приклад. химии, т. XXXV, 5, 952, 1962.
10. Лейнейзен М. Г., Цеховольская Д. И. Ж. неорганич. мат-лы, т. 6, 6, 1156, 1970.
11. Ни Л. П., Холапина О. Б., Романов Л. Г. Ж. неорганич. хим., т. XI, вып. 8, 1827, 1966.
12. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. Изд-во Химия, М., 1976, стр. 117.
13. Зулфугаров З. Г. Влияние условий синтеза крекирующих катализаторов на их физико-химические свойства. Изд-во АН Азерб. ССР, 1957, стр. 49.
14. Дубинин М. М., Исиркиян А. А., Регент Н. Н. Изв. АН СССР, серия хим., № 6, 1244, 1974.
15. Топчиева К. В., Тхоанг Хо Ши. В сб. "Современные проблемы физической химии". Изд-во МГУ, 1975, т. 8, стр. 73.
16. Бенев Д. К. Химия и индустрия, т. 50, 5, 199, София, 1978.

Институт неорганической и физической химии

Поступило 30. VI 1978

З. Г. Зулфугаров, Д. М. Ганбаров, Д. К. Бенев

### ШАБАЗИТИН СИНТЕЗИ ВЭЗОНУН КАТИОН ЭВЭЗОЛУНМА ФОРМАЛАРЫ-НЫН ЭТАНОЛУН ДЕГИДРАТЛАШМА РЕАКЦИЈАСЫНДА КАТАЛИТИК АКТИВЛИГИ

Мәгалә К, Na-шабазитин Кировабәд алюминум заводунун туллантысы олан шламдан синтезолунма шәраитинин өрәнилмәсинә вә ондан катион эвэзолунма јолу илә алыммыш Ca—, Mg—, Sr-формаларынн этил спиртинин деһидратлашма реаксиясында каталитик активликләринин тәдгигинә һәср олунмушдур.

Мүәјјән едилишидир ки, шабазитин бу катион формалары кестәрилән реаксияда белә бир активлик сырасы тәшкил едир:  $\text{CaШ} > \text{SrШ} > \text{MgШ} > \text{KNaШ}$ .

Z. G. Zulfugarov, D. M. Ganbarov, D. K. Benev

### SYNTHESIS AND CATALYTIC ACTIVITY OF THE CATION-SUBSTITUTED FORMS OF CHABAZITE IN THE REACTION OF DEHYDRATION OF ETHANOL

Slimes of Kirovabad aluminium works have been found suitable as initial material for synthesis of chabazite type zeolite under hydrothermal conditions. Catalytic activity of cation-substituted Ca—, Mg—, and Sr—forms chabazite in the reaction of dehydration of ethanol has been studied. It has been shown that along with the nature and location of exchange cations catalytic activity of zeolites in the reaction of dehydration of ethanol is essentially affected by the reaction ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  as well.

The activity series of cation-substituted forms of chabazite in the reaction of dehydration of ethanol:  $\text{CaCh} > \text{SrCh} > \text{MgCh} > \text{KNaCh}$  has been estimated.

А. С. КЯЗИМОВ, чл.-корр. АН Азерб. М. М. МОВСУМЗАДЕ,  
З. А. САФАРОВА

### СИНТЕЗ И ЭПОКСИДИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТИЛЦИКЛО-ПЕНТАНОНА

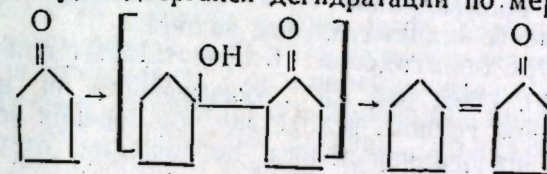
Осуществлены синтез циклопентенилциклопентанона и его окисление щелочным пергидролом. Изучены некоторые превращения полученных соединений, доказывающие их строение.

Известно, что при окислении  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов в щелочной среде образуются соответствующие эпоксикетоны [1].

Однако в зависимости от заместителей, находящегося в  $\alpha$ -положении к кратной связи, реакция окислителя может протекать с разрывом  $\pi$ -и  $\sigma$ -связей последней [2].

В связи с этим представлялось интересным изучить окисление циклопентенилциклопентанона, синтез которого был осуществлен нами, исходя из циклопентанона в присутствии основного катализатора по методике [3].

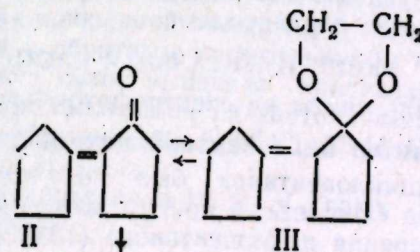
В условиях реакции циклопентенилциклопентанон II был получен сразу, минуя стадию получения соответствующего кетоспирта I, который, по-видимому, подвергался дегидратации по мере образования.

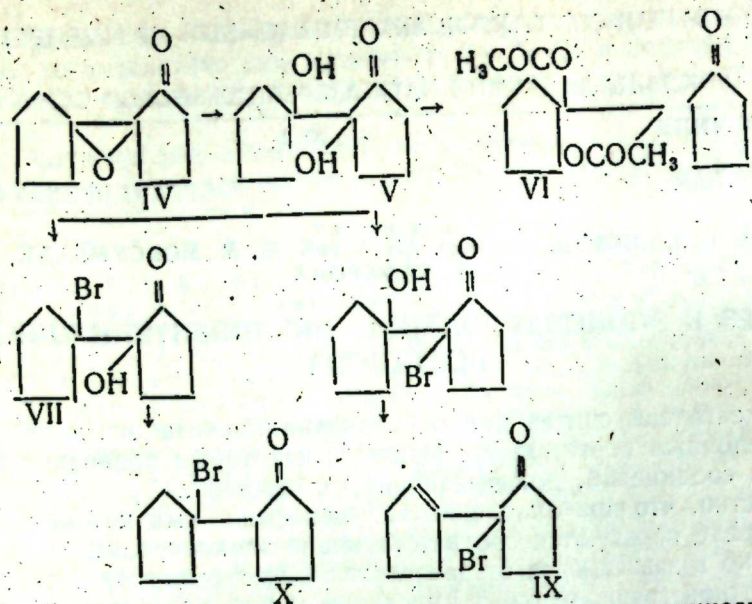


В ИК-спектре соединения II выделяются интенсивные полосы поглощения в областях  $1700$  и  $1658 \text{ см}^{-1}$ , указывающих на наличие карбонильной группы, сопряженной с двойной связью.

При взаимодействии II с этиленгликолем по методике [4] был получен кетодиоксолан III, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения в областях  $1161$  и  $1632 \text{ см}^{-1}$ , характерные для циклических ацеталей и двойной связи соответственно.

Эпоксицирование II в щелочной среде 50%-ным пергидролом привело к образованию кетокиса IV.





Наличие эпексидного кольца было установлено химическими превращениями и подтверждено ИК-спектром соединения IV (1274, 3055  $\text{см}^{-1}$ ).

При гидратации IV в кислой среде получен кетогликоль V (3572, 3591, 1697  $\text{см}^{-1}$ ), этерификацией которого был получен соответствующий диацетат VI (1732—1748  $\text{см}^{-1}$ , 1707  $\text{см}^{-1}$ ).

При действии сухого бромистого водорода на эпексид IV была получена смесь бромгидринов VII и VIII, из которой дробной кристаллизацией выделены индивидуальные вещества.

В ИК-спектре бромгидрина VII присутствуют полосы поглощения в областях 3580, 1698, 634  $\text{см}^{-1}$ , указывающие на наличие связанной гидроксильной группы, вследствие образования водородной связи с карбонилем; аналогичная полоса поглощения отсутствует в ИК-спектре бромгидрина VIII (3683, 1710  $\text{см}^{-1}$ ). Структуры синтезированных бромгидринов VII и VIII подтверждаются их химическими превращениями.

Дегидратацией бромгидрина VIII в присутствии серной кислоты получен непредельный бромкетон IX (1628, 672, 1718  $\text{см}^{-1}$ ).

При аналогичной дегидратации бромгидрина VII выделен бромкетон X. Наличие полос поглощения в областях 1651, 1701  $\text{см}^{-1}$  указывает на сопряжение между карбонилем и двойной связью.

Таким образом введение объемистых циклических групп в  $\alpha$ -положение к кратной связи не влияет на направленность реакции эпексидирования щелочным пергидролем.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-20.

#### 1. Синтез циклопентенилциклопентанона

Циклопентенилциклопентанон был получен из циклопентанона (2 моля) в приборе Сокслета, в присутствии гидроксида бария (15 г) при температуре кипения циклопентанона (133°C) в течение 80 ч.

Кристаллы II выпали при стоянии из реакционной смеси в течение нескольких суток. Желтоватые кристаллы, после перекристаллизации из системы растворителей. ацетон—толуол (4:1), имели т. пл. 74—75°C. Выход—80%. Остальное—непрореагировавший циклопентанон,  $M_n$  128;  $M_b$  130 Найдено, %: С 79,81; 79,84 Н 9,19; 9,22  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ . Вычислено, %: С 80 Н 9,3.

#### 2. Синтез диоксолана III

7,5 г (0,05 моля) соединения II, 3,1 г (0,05 моля) этилен-гликоля, 60 мл бензола и 3—4 капли ортофосфорной кислоты нагревали в приборе Дина и Старка до прекращения выделения воды. Бензол отгоняли, остаток разбавляли 30 мл эфира, добавляли по каплям гексан до помутнения раствора и оставляли в эксикаторе, снабженном хлоркальциевой трубкой.

При стоянии в течение двух суток выпадали белые кристаллы диоксолана III в количестве 5,1 г, которые после перекристаллизации из эфира имели т. пл. 107°C. Найдено, %: С 72,58; 72,55 Н 8,89; 9,05  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 72,7 Н 9,0.

Гидролизом полученного диоксолана III в водном ацетоне (4:1) вновь получен исходный циклопентенилциклопентанон II.

#### 3. Окисление циклопентенилциклопентанона

К 15 г (0,1 моля) II в 100 мл метанола при перемешивании по каплям в течение 4 ч прибавляли смесь 8,1 г (0,12 моля) 50%-ного пергидроля и 60 мл 4N раствора едкого натра. Температура в реакторе поддерживалась равной +5°C. После прибавления всего количества пергидроля реакционная смесь перемешивалась еще 4 ч, затем насыщалась хлористым натрием и экстрагировалась эфиром (5×50 мл). Экстракт сушился над сернокислым натрием, большая часть удалалась, из остатка при стоянии в течение 16 ч выпадали белые игольчатые кристаллы кетоокиси IV в количестве 9,6 г. После перекристаллизации из эфира они имели т. пл. 132—134°C. Найдено, %: С 72,08, 72,15 Н 8,9; 8,87  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ . Вычислено, %: С 72,2 Н 9,0.

Титрованием 0,1 раствором HCl установлен молекулярный вес ( $M_n$ ), равный 163,1 ( $M_b$ , 166).

#### 4. Гидратация кетоокиси IV

К 8,3 г (0,05 моля) кетоокиси IV, растворенной в ацетоне, прибавляли 20 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Смесь нагревали с обратным холодильником в течение 6 ч. При стоянии в течение двух суток выпадали кристаллы кетогликоля V, которые после перекристаллизации из ацетона имели т. пл. 231—233°C (разл.) Выход—7,1 г Найдено, %: С 65,05; 65,15 Н 8,5; 8,45  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ . Вычислено, %: С 65,2 Н 8,6.

Пробы смешения кристаллов IV и V дают резкую депрессию температуры плавления.

## 5. Этерификация кетогликоля V

9,2 г (0,05 моля) кетогликоля V, 1—2 капли концентрированной серной кислоты и 22,4 г (0,2 моля) уксусного ангидрида кипятили при перемешивании в течение 5 ч. Затем реакционную смесь разбавляли 200 мл воды и экстрагировали эфиром (3×30 мл).

Экстракт сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , большую часть растворителя удаляли, а из остатка при стоянии в течение 12 ч выпадали кристаллы диацетата VI с т. пл. 259—261°C (разл.). Выход—8,5 г. Найдено, %: С 62,45; 62,50 Н 7,28; 7,32  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_5$ . Вычислено, %: С 62,6 Н 7,4.

Пробы смещения кристаллов V и VI дают депрессию температуры плавления.

## 6. Гидробромирование кетоокиси IV

Через раствор 8,3 г (0,05 моля) кетоокиси IV в 100 мл эфира пропускали сухой бромистый водород до насыщения раствора.

Затем смесь промывали водой до нейтральной реакции, сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , после отгонки 2/3 растворителя оставляли. При стоянии в течение 10—12 ч выпадал белый порошкообразный осадок с т. пл. 120—145°C, представляющий собой смесь бромгидринов VII и VIII. Дробной кристаллизацией из системы растворителей ацетон—толуол (5:1) были выделены индивидуальные бромгидрины VII с т. пл. 205—207°C, 5 г и VIII с т. пл. 219—221°C, 6,2 г.

VII). Найдено, %: С 48,39; 48,42 Н 6,05; 6,03 Br 32,31, 32,29, %:

VIII). Найдено, %: С 48,40; 48,43 Н 5,94; 5,91 Br 32,15; 32,3  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Br}$ . Вычислено, %: С 48,5 Н 6,0 Br 32,4.

Пробы смешения кристаллов VII и VIII дают депрессию температуры плавления.

## 7. Дегидратация бромгидрина VIII

12,35 г (0,05 моля) бромгидрина VIII растворяли в 80 мл ацетона и прибавляли 3 капли конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь нагревали в течение 10 ч, затем сушили. При стоянии выпадали кристаллы бромкетона IX, которые после перекристаллизации из ацетона имели т. пл. 210—212°C. Выход—6,4 г. Найдено, %: С 52,26; 52,32 Н 5,4; 5,37 Br 34,6; 34,68.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OBr}$  Вычислено, %: С 52,4 Н 5,5 Br 34,9.

## 8. Дегидратация бромгидрина VIII

Проводилась аналогичным образом, при этом были получены кристаллы X с т. пл. 193—195°C. Выход—5,3 г. Найдено, %: С 52,31; 52,29 Н 5,58; 5,41 Br 34,65; 34,58  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}$  Br. Вычислено, %: С 52,4 Н 5,5 Br 34,9.

### Литература

1. Малиновский Н. С. Окиси олефинов и их производные. Госхимиздат, 1961.
2. Мовсумзаде М. М., Казимов А. С., Караев С. Ф. ХОРХ, т. XI.

вып. 8, 1770, 1975. 3. Общий практикум по органической химии. Изд-во „Мир“. М., 1965, 442. 4. Общий практикум по органической химии. Изд-во „Мир“. М., 1965, 381.

Азербайджанский институт нефти и химии  
и.м. М. А. Азизбекова

Поступило 26. VI 1978

А. С. Казымов, М. М. Мовсумзаде, З. А. Сафарова

## ТСИКЛОПЕНТИЛТСИКЛОПЕНТАНОНУН СЯНТЕЗИ ВЭ ОКСИДЛЭШМЭСИ

Мәгаләдә тсиклопентилтсиклопентанонун синтези, оксидләшмәси вә алынан эпоксидин бәзи кимјәви чеврилмәләри өрәнилмишдир. Кәстәрилмишдир ки, кето-оксидин хлорлашмасы ләтичәсиндә хлороксид алыныр.

A. S. Kyasimov, M. M. Movsumzade, Z. A. Safarova

## SYNTHESIS AND EPOXIDATION OF CYCLOPENTENILCYCLOPENTANONE.

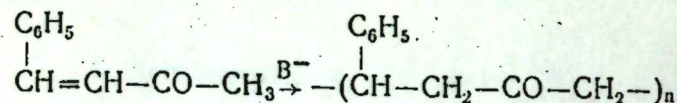
It has been investigated synthesis and epoxidation of cyclopentenilcyclopentanone. It was shown, that in result of this reaction received epoxide. It has been known of reactions hydrobromination and hydrotation of this epoxide.

Т. К. ХАНМАМЕДОВ, О. Б. АБДЫЕВ, Ф. Д. ГАСАНОВ

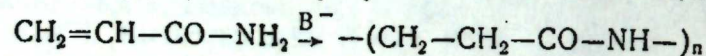
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ АЛКОГОЛЯТОВ ЛИТИЯ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР Т. Н. Шахта хтинским)

Проблема синтеза полимеров, содержащих функциональные группы основной цепи, занимает одно из ведущих мест в общем развитии современной полимерной химии. Один из путей решения этой проблемы исследователи видят в получении полимеров с использованием реакций органической химии. Так, например, изомеризационная полимеризация дизамещенных олефинов [1] и арилдиазометанов [2], винилпиридинов с использованием реакции Меншуткина [3], синтез карбоцепных полимеров с функциональными группами сложноэфирной конденсацией [4] и др. В этой связи внимание широкого круга исследователей сосредоточено на изыскании новых возможностей получения полимеров, содержащих реакционноспособные функциональные группы в основной цепи. Одним из путей получения полимеров, содержащих С=О группы в основной цепи, является полимеризация винилкетонов, протекающая с миграцией атома водорода по типу широкоизвестной в органической химии реакции Михаэля [5]:



Необходимо отметить, что впервые о возможности получения полимеров с использованием принципа реакций сопряженного присоединения было доложено Бреслоу с сотр. (6) на примере миграционной полимеризации акриламида в присутствии анионных инициаторов:



Как известно из классической органической химии, реакционная способность винилогов в реакциях сопряженного присоединения сильно зависит от природы заместителей при С=С двойной связи [7]. Известно достаточное количество работ по этому вопросу для случая полимеризации амидов α, β-ненасыщенных карбоновых кислот [1]. Исходя из полученных ранее результатов при исследовании миграционной полимеризации бензальацетона, а также из известных представлений органической химии представлялось интересным изменить природу β-заместителя винилкетона путем введения фуранового кольца и исследовать возможность полимеризации фурфурилиденацетона с миграцией атома водорода в присутствии анионных каталитических систем.

Фурфурилиденацетон синтезирован щелочной конденсацией свежеперегнанных фурфурола и ацетона по методике, описанной в [8]. Алкоголяты лития получали в ампулах для полимеризации путем взаимодействия эквимольных количеств *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>Li, синтезированного по методике [9], с абсолютным изопропиловым спиртом. Толуол очишали по методике [10] и перед употреблением сушили над гидридом кальция. Полимеризацию осуществляли в вакуумированных ампулах (остаточное давление 10<sup>-4</sup>—10<sup>-5</sup> тор), которые выдерживали в течение 96 ч в термостате при 25°C. Полимеризацию проводили при различных соотношениях мономер/катализатор, причем выход полимера достигал 70%.

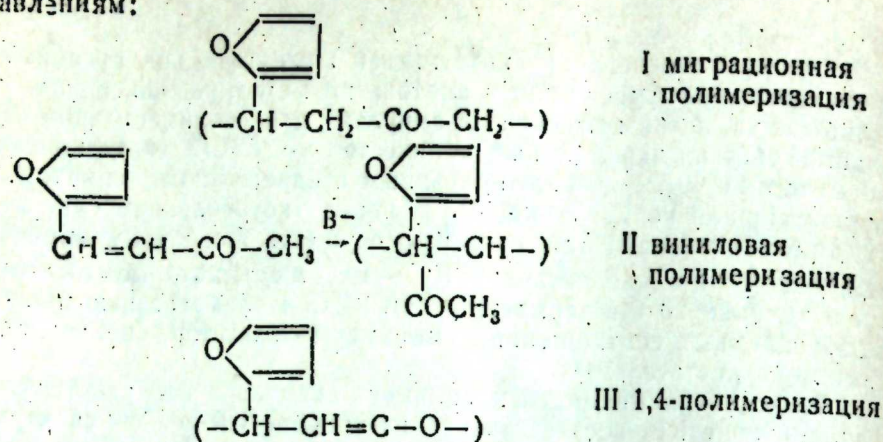
ИК-спектры мономера и полимера снимали в виде раствора в CCl<sub>4</sub> и таблеток с KBr соответственно на приборе UR-20. УФ-спектры мономера и полимера регистрировали в этиловом спирте на приборе SPECORD UV-VIS. ПМР-спектры полимеры регистрировали в ацетоне и бензоле в "прозрачных" для этих растворителей полях на приборе TESLA BS 487B.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По предварительным результатам конформационного анализа мономера, проведенного с помощью методов ИК- и УФ-спектроскопии а также построением копланарных проекций, молекулы полученного фурфурилиденацетона, имеют *s*-цис-конформацию и транс-конфигурацию С=С двойной связи. В самом деле, в соответствии с известными критериями отнесения *s*-конформаций винилкетонов [11, 12], положение и относительные интенсивности полос поглощения при 1610 и 1670 см<sup>-1</sup>, характерных для С=С двойной связи и С=О группы, позволяют говорить о существовании молекул фурфурилиденацетона в *s*-цис-конформации. Последнее согласуется с УФ-спектром мономера (λ<sub>max</sub> 204,5 нм, ε 8024, λ<sub>плж</sub> 241,5 нм, ε 1850, λ<sub>плж</sub> 317 нм, ε 8330) регистрированным в этиловом спирте (2,4·10<sup>-1</sup> моль/л) и характеризующимся наличием полос поглощения π→π\* электронных переходов фуранового кольца и С=С двойных связей сопряженных с С=О группой. Необходимо отметить, что, как и в случае винилкетонов класса халкона, слабая полоса *n*→π\* электронного перехода С=О группы маскируется интенсивной полосой π→π\* перехода, которая подвергнута батохромному сдвигу из-за наличия сильно сопряженного участка молекулы мономера. Фурановое кольцо молекулы мономера характеризуется достаточно интенсивной полосой поглощения π→π\* электронного перехода системы С=С двойных связей с λ<sub>max</sub> при 204,5 нм [13]. Как было установлено ранее [11], существование винилкетонов в *s*-цис-конформации благоприятствует их полимеризации по реакции Михаэля, что, очевидно, сказывается и на реакционной способности фурфурилиденацетона (выход полимера достигает 70%).

При полимеризации фурфурилиденацетона с помощью каталитических систем анионного типа так же, как и в случае алкилвинилкетонов [14], можно ожидать протекание полимеризации по различным

направлений:



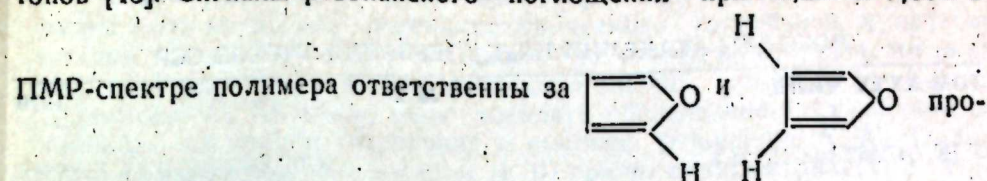
Из схемы возможных направлений реакции видно, что различия в химической структуре предполагаемых мономерных звеньев существенны и могут быть зафиксированы методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Так, например, об образовании структуры I можно судить по появлению в ИК-спектрах полимера полосы поглощения  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  групп при  $1420 \text{ см}^{-1}$ . Кроме того, появление полос поглощения валентных колебаний  $\text{CH}_2$  групп при  $2850, 2930 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о факте протекания полимеризации в указанном направлении. В отличие от направления I, в двух последних не ожидается образование  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  и  $\text{CH}_2$  групп, что позволяет однозначно идентифицировать химическую структуру полимера по полосам поглощения при  $1420, 2850$  и  $2930 \text{ см}^{-1}$ . С другой стороны, виниловая полимеризация фурффурилиденацетона по  $\text{C}=\text{C}$  двойной связи (II) стерически затруднена, как и в случае замещенных алкилвинилкетонов [5].

В ИК-спектрах полимера фурффурилиденацетона наблюдаются полосы поглощения при  $745, 790, 1500, 3130$  и  $3155 \text{ см}^{-1}$ , характерные для фуранового кольца. Смещение полосы поглощения при  $1670 \text{ см}^{-1}$ , характерной для сопряженной  $\text{C}=\text{O}$  группы мономера в высокочастотную область при  $1710 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре полимера говорит о наличии изолированной  $\text{C}=\text{O}$  группы в полифурффурилиденацетоне. Полосы средней интенсивности при  $1420 \text{ см}^{-1}$ , характерные для  $-\text{CH}_2-\text{CO}-$  групп, в сочетании с поглощением при  $2870, 2930 \text{ см}^{-1}$  ответственным за валентные колебания  $-\text{CH}_2-$  групп, однозначно говорят в пользу протекания полимеризации с миграцией атома водорода (I).

УФ-спектр полифурффурилиденацетона в этиловом спирте характеризуется полосами поглощения с  $\lambda_{\text{max}}$   $214 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{max}}$   $320 \text{ нм}$ , причем интенсивность последней примерно в 100 раз меньше таковой мономера и примерно в 50 раз ниже первой. Понижение интенсивности полосы поглощения в области  $317-320 \text{ нм}$  также говорит о существенном изменении сопряженной системы, а именно об уменьшении доли  $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  групп.

В ПМР-спектрах полимера, зарегистрированных в бензоле (0-4,0%) и ацетоне (4,0-8,0%), при комнатной температуре проявляются искомые сигналы в области 2,2-2,4 $\delta$ , характерные для  $-\text{CH}_2\text{CO}-$  про-

тонов [13]. Сигналы резонансного поглощения при 6,25 $\delta$  и 7,30 $\delta$  в



тоны фуранового кольца [13]. Ограниченная растворимость полимера в органических растворителях, к сожалению, не позволила получить ПМР-спектры относительно высокого разрешения, что усугубляет возможность их более детальной интерпретации.

Таким образом, осуществлена полимеризация фурффурилиденацетона с помощью каталитических систем анионного типа—алкоголятов лития и установлено, что полимеризация протекает с образованием мономерных звеньев миграционного типа.

Кроме того, методами ИК-, УФ-спектроскопии и построением копланарных проекций установлено, что молекулы фурффурилиденацетона имеют *s*-цис-конформацию и транс-конфигурацию  $\text{C}=\text{C}$  двойной связи.

#### Литература

- Kennedy J. P., Otsu T. J. *Macromol. Sci—Revs. Macromol. chem.* 66 (2).
- Коршак В. В., Сергеев В. А., Шитиков В. К., Буренко П. Ш. *Высокомолекулярное соед.*, 11, 1597, 1963. 3. Алнев К. В. *Канд. дисс. М.*, 1966. 4. Давыдова С. Л., Платэ Н. А., Кукина Е. Д., Каргин В. А. *ДАН СССР*, 169, 378, 1966.
- Алиев А. Д., Ханмамедов Т. К., Кренцелл Б. А. *Высокомолекулярное соед.*, 5, 329, 1960. 6. Breslow D. S., Hulse C. E., Matlack A. S. J. *Am. Chem. Soc.* 97, 3760, 1975. 7. Ингольд К. К. *Механизмы реакций и строение органических соединений*. ИЛ, 1973. 8. Вейгаид—Хильгетар. *Методы эксперимента в органической химии*. Изд-во "Химия", 1969. 9. Талалаева Т. М., Родионов А. М., Кочетков К. А. *ДАН СССР*, 154, 174, 1964. 10. Вайсбергер С. Е. *Органические растворители*. ИЛ, 1962. 11. Ханмамедов Т. К., Алнев А. Д., Кренцелл Б. А. *Изв. АН СССР. серия химич.*, 2010, 1970. 12. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*. Изд-во "Мир", 1965. 13. Simon W., Clerc T. *Structural Analysis of Organic Compounds by Spectroscopic Methods*. McDonald Technical and Scientific, 1971. 14. Lyons A. R. J. *Polym. Sci. D.* 251, 1972.

Институт хлорорганического синтеза

Поступило 1. 1 1978

Т. Г. Ханмамедов, О. Б. Абдыев, Ф. Д. Гасанов

#### ФУРФУРИЛИДЕНАЦЕТОНУН ЛИТИУМ АЛКОБОЛЛАТ ИШТИРАКИЛА ПОЛИМЕРЛАШМАСИ

Фурффурилиденасетонун литийум алкоболлат васитсила полимерлашма реаксиясы апарылмыш ва ИК-, УФ- ва ПМР-спектроскопия усуллари ила мувожаз едилмишидири ки, бу халда фурффурилиденасетонун миграцион полимеризациясы баш верир.

Т. К. Khanmamedov, O. B. Abdiev, F. D. Gasanov

#### POLYMERIZATION OF FURFURYLIDENEACETONE IN THE PRESENCE OF LITHIUM ALKOXIDES

Polymerization of furfurylideneacetone in the presence of lithium alkoxides has been carried out. Using IR-, UV-, and NMR-spectroscopy methods it has been suggested that the migration polymerization of furfurylideneacetone takes place.

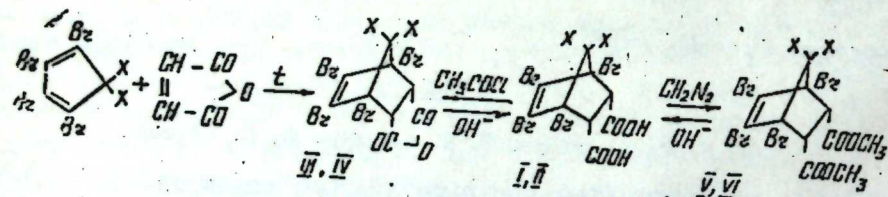
А. М. МУСТАФАЕВ, Н. Р. АДИГЕЗАЛОВ, М. М. ГУСЕЙНОВ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ  
ПОЛИБРОМСОДЕРЖАЩИХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ  
ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

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

Настоящая статья посвящена изучению влияния природы и положения электроотрицательных заместителей и конфигурации карбоксильных групп на ионизационную способность и характер кривых потенциометрического титрования полибромсодержащих бицикло (2, 2, 1)-гептен-2-дикарбонных-5,6-кислот.

Для решения этой задачи вначале необходимо было установить конфигурации карбоксильных групп в исследуемых аддуктах, хотя известно, что диеновая конденсация гексахлорциклопентадиена с маленным ангидридом и его гомологами идет исключительно с образованием аддукта эндо-типа, соответствующей правилу „накопления ненасыщенности“ [1—3]. Можно предположить, что эта закономерность сохраняется и в нашем случае и соответственно аддукты диеновой конденсации гексабром- и 5,5-диметокситетра-бромциклопентадиена (ГБЦПД и ДМТБЦПД) с маленным ангидридом и их соответствующие кислоты обладают эндо-цис-конфигурацией, которые подтверждены химическими взаимопревращениями по схеме:



где: I, III, V-X = Br; II, IV, VI X = OCH<sub>3</sub>.

Взаимный переход ангидрид → кислоты → диметилловый эфир в мягких условиях, обеспечивающих стереонизбирательность, указывает на цис-конфигурации полученных ангидридов (III, IV) и соответствующих кислот (I, II).

Необходимо отметить, что попытка получения транс-кислоты путем диеновой конденсации ГБЦПД и ДМТБЦПД с фумаровой кислотой, ее диметилловым эфиром и хлорангидридом, даже в жестких условиях, не привели к положительному результату.

В [4—6] показано, что цис-1,2-дикарбоновые кислоты алициклического ряда на кривой потенциометрического титрования в ацетон-водной смеси (90 об. %) дают два четких скачка потенциала, тогда как изомеры транс-ряда имеют лишь один скачок. Согласно [4—6], для цис-кислот (I, II) можно было ожидать образование двух скачков потенциала на кривой титрования и высокое отношение  $K_1/K_2$ . Однако было обнаружено, что кислоты (I, II) при потенциометрическом титровании дают один скачок потенциала, формально отвечающего транс-состоянию карбоксильных групп в них.

Рассмотрение молекулярных моделей этих соединений и анализ кривых титрования дают возможность предположить, что такое кажущееся противоречие допустимо, если учесть взаимодействие между vicинальными бромными атомами и водородом карбоксильной группы посредством водородной связи (типа циклических шестичленных „клевшевидных“ группировок), благодаря чему протоны карбоксильных групп значительно отдалены друг от друга.

Для кислот (I, II), по данным потенциометрического титрования, рассчитаны  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $pK_1$ ,  $pK_2$ ,  $\Delta pK = \log 4$ , результаты которых приведены в табл. 2.

Произведение последовательных констант ионизаций дикарбоновых кислот (I, II), характеризующее общую силу, значительно различается, хотя обе они относятся к кислотам с цис-конфигурацией. Из сравнения  $K_1 \cdot K_2$  кислот видно, что атомы брома эндо-метиленового мостика оказывают примерно в 19 раз больше влияние на общую силу кислоты, чем две алкокси группы в этом же положении.

Сопоставление значений  $K_1/K_2$  для пар кислот (I, II) показывает, что для I это отношение больше, чем для II. Поскольку в эндо-цис-кислотах (I) и (II) при ваннообразной конформации шестичленного кольца обе карбоксильные группы копланарно расположены в пространстве, то не имеет значения, к какой группе относятся  $K_1$  и  $K_2$ . На эти группы оказывают очень сильное влияние vicинально расположенные бромные атомы и атомы при двойной связи (BrC=CBr). Кроме того,  $\mu$ -электроны двойной связи в эндо-цис-кислоте тоже оказывают сильное влияние на кислотные параметры [7], причем это влияние больше на карбоксильную группу, чем на карбоксилатные ионы [8], в результате чего протонизация облегчается и увеличивается сила кислоты.

Обнаруженное в случае эндо-цис-кислоты (I) отношение  $K_1/K_2 = 12,30$  указывает на значительное взаимодействие карбоксильных групп в этой кислоте, что выражается вкладом электростатических взаимодействий в изменение константы второй ступени ионизации. Следствием этого является легкость сольватации одной из двух карбоксильных групп в изомере (I), что позволяет условно большие значения константы ионизации отнести к этой группе. Поскольку атом брома более электроотрицателен, чем  $-OCH_3$  группа, то  $K_1$  и  $K_2$  кислоты (I) значительно больше таковых кислоты (II).

Рассмотрение значений  $\alpha$  кислот (I, II), вычисленных из последовательных констант ионизаций ( $K_1$ ,  $K_2$ ) по методам Бьеррума [9] и Ингольда [10] показывает, что значения этих параметров для кислот, содержащих дибромные атомы и диметокси-группы в эндо-метиленовом мостике почти не различаются между собой  $r_{\text{Бьерр}}^1 = 7,20$ .

$r_{\text{инг.}}^{\text{I}} - 7,10$  и  $r_{\text{Бьер.}}^{\text{II}} - 7,72$ ,  $r_{\text{инг.}}^{\text{II}} - 7,51$  соответственно. Это лишнее раз подтверждает одинаковую цис-конфигурацию карбоксильных групп в обеих кислотах I и II.

Указанные закономерности относительного влияния вицинальных бромных атомов в бициклических-1,2-дикарбоновых кислотах в ацетон-водном (90 об. %) растворе на стабилизацию клешневидной конформации карбоксильных групп с соседними бромными атомами за счет водородной связи, которая резко себя обнаруживает на значении кислотных параметров и характере кривых потенциометрического титрования, полностью совпадают с таковыми для хлораналогов этих кислот [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Значения констант ионизации 1,2,3,4,7,7-гексабром- и 1,2,3,4-тетрабром-7,7-диметоксибицикло(2,2,1)-гептен-2-дикарбоновых-5,6-кислот определялись методом потенциометрического титрования на потенциометре ЛМП-60 М со стеклянным (ЭСЛ-41п-05) и хлорсеребряным (ЭВЛ-1м) по методике [1]. Из-за плохой растворимости кислоты (I, II) в воде, измерения проведены в 90 об. % водном ацетоне. Титрование проводили при  $25 \pm 0,1^\circ$  0,1*n* водном растворе едкого кали. Приведенные константы являются средними из двух измерений, при которых разница в *pK* не превышала 0,02 ед\*.

Чистота синтезированных соединений строго контролировалась методом ТСХ на силикагеле марки „КСК“ 100—150 (*mesh*) и на окиси алюминия II активности в системе: бензол—дихлорэтан—уксусная кислота (4:5:1), проявитель—УФ-облучение. ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в вазелиновом масле (призмы Br, NaCl, LiF). Физико-химические константы аддуктов (V—VI) приведены в табл. 1. 1,2,3,4,7,7-гексабромбицикло-(2,2,1)-гептен-2-дикарбоновой-5,6-ангидрид (III). В колбу помещают 10,8 г гексабромциклопентадиена, 0,98 г маленького ангидрида и 50 мл хлорбензола. Смесь нагревают в течение 30 ч при  $120^\circ\text{C}$  в масляной бане, по окончании реакции отгоняют хлорбензол под вакуумом, оставшийся продукт промывается горячим гексаном и перекристаллизовывается из этилацетата-гексана. 1,2,3,4-тетрабром-7,7-диметоксибицикло (2,2,1)-гептен-2-дикарбоновой-5,6-ангидрид (IV). В реакционную колбу помещают 4,42 г 6,5-диметокситетрабромциклопентадиена, 1,47 г маленького ангидрида, 50 мл толуола. Смесь нагревают в течение 3 ч. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают и промывают четыреххлористым углеродом. Кислоты (I, II). 0,01 г/моль соответствующих ангидридов (III, IV) омылены 10%-ным раствором едкого кали и подкислены 1*N* соляной кислотой. Выпавшие кристаллы промывали дистиллированной водой и перекристаллизовывали из смеси воды с ацетоном (7:1). Сложный эфир (V, VI). 0,01 г/моль соот-

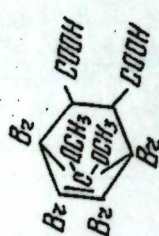
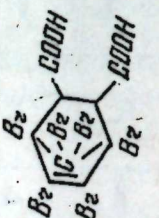
\* Авторы глубоко благодарны М. С. Салахову и А. И. Исрафилову за оказанную помощь и участие в обсуждении данных потенциометрического титрования.

Таблица 1

Физико-химические характеристики аддуктов

№ соединения	X	Выход, %	$R_f$	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			ИК-спектр (см <sup>-1</sup> )
					C	H	Br		C	H	Br	
I	Br	98,5	0,49	235° (разложением)	16,60	0,35	72,89	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	16,46	0,60	73,17	1730 (C=O); 1575 (BrC=CBr)
II	OCH <sub>3</sub>	99	0,58	230° (разложением)	23,87	1,20	56,95	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	23,65	1,79	57,34	1735 (C=O); 1575 (BrC=CBr) 1080—1200 (C—O—C)
III	Br	72,5	0,30	250—252	17,20	0,13	74,84	C <sub>9</sub> H <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Br <sub>6</sub>	16,92	0,31	75,23	1765 и 1782 (C=C—C—C=O); 1575 (BrC=CBr)
IV	OCH <sub>3</sub>	84	0,87	244—246	24,58	1,11	58,93	C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	24,44	1,48	59,25	1760 и 1780 (C=C—O—C=O); 1570 (BrC=CBr); 1180—1200 (C—O—C)
V	Br	97,9	0,79	121—122	19,07	0,97	69,90	C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>6</sub>	19,29	1,17	70,17	1720 и 1745 (C=O) 1575 (BrC=CBr)
VI	OCH <sub>3</sub>	98,6	0,81	98—99	26,21	1,98	54,90	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> Br <sub>4</sub>	26,62	2,39	54,60	1720 и 1735 (C=O) 1575 (BrC=CBr) 1020—1200 (C—O—C)

Таблица 2  
Константы ионизации 1,2,3,4,7,7-гексабром- и 1,2,3,4-тетрабром-7,7-диметокси бинцикло-(2,2,1)-гептен-2-дикарбоновых-5,6-кислот и их некоторые физические характеристики

Соединения	Конфигурация	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^{11}$	$K_1 \cdot K_2 \cdot 10^{10}$	$K_1/K_2$	$pK_1$	$pK_2$	$\Delta pK$	$\Delta pK - \log 4$	$t, \text{ }^\circ$	
										по Ингольду	по Бьерруму
	Эндо-цис	0,3631	29510,0	10715,08	12,30	5,44	6,53	1,09	0,49	7,10	7,51
	Эндо-цис	0,08128	7079,0	575,38	11,48	6,09	7,15	1,06	0,46	7,20	7,72

ветствующей кислоты (I, II) в 100 мл метанола обрабатывали избытком диазометана в растворе эфира до слабо-желтого окрашивания. После отгонки метилового спирта остаток перекристаллизовывали из *n*-гептана.

Гидролиз сложного диэфира (V, VI). 0,01 г/моль соответствующих эфиров и 0,01 г/моль КОН (5%-ный водный раствор) нагревали 12 ч, затем разбавляли водой, фильтровали и подкисляли 1 *N* раствором соляной кислоты, выпавшие кристаллы промывали дистиллированной водой и перекристаллизовывали из смеси воды с ацетоном (7:1).

Ангидризация кислоты (I, II). 0,01 г/моль соответствующих кислот (I, II) и 30 мл хлористого ацетила кипятили 16 ч затем отгоняли хлористый ацетил, а кристаллы промывали эфиром.

Литература

1. Азовская В., А. Прилежаева Е. Н., Степанянц А. У., Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 662. 2. Roberts C. W., Trauwe G. D. Chem J. L. Eng. Data, 1968, 13, 276. 3. Салахов М. С., Трейбус Э. М., Салахова Р. С., Гусейнов М. М., Умаева В. С. Вопросы стереохимии. Киев—Одесса. Изд-во «Высшая школа», 1977, 6, 36. 4. Салахов М. С., Исрафилов А. И., Шамилов Г. О., Гусейнов М. М., Кучеров В. Ф. ЖОРХ, 1971, 12, 2535; 1973, 9, 213. 5. Салахов М. С., Исрафилов А. И., Шамилов Т. О., Гусейнов М. М. Применение конформационного анализа в синтезе новых органических веществ (Мат-лы республиканск. конф. по динамической стереохимии и конформационному анализу) 98. Одесса, 1975. 6. Салахов М. С., Исрафилов А. И., Шамилов Т. О., Гусейнов М. М. Вопросы стереохимии, вып. 4, 57. Изд-во «Химия», 1974. 7. Герасимов Я. И. Курс физической химии. Изд-во «Химия», 1954. 8. Денеш И. Титрование в неводных средах. Изд-во «Мир», 1971, 73. 9. Bjerrum N. Z. Phys. chem., 1923, 105, 219. 10. Gane R., Ingold Ch. K. J. Chem. Soc., 1931, 2153; 1931, 2170.

Институт хлороорганического синтеза

Поступило 25. IV 1978

А. М. Мустафаев, Н. Р. Адыкөзөлов, М. М. Гусейнов

ТЭРКИБИНДЭ ЧОХЛУ БРОМ ОЛАН БИТСИКЛИК ДИКАРБОН ТУРШУЛАРЫНЫН СИНТЕЗИ ВЭ ТУРШУЛУГ ХАССЭЛЭРИНИН ТЭДГИГИ

Тэдгигатда потенсиометрик титрлэмэ методу васитэсилэ тэркибиндэ чохлу бром олан битсиклик карбон туршуларынын асетен-су гаршыгыларынын (90 нэчм %) туршулуугу ( $pK_1$  вэ  $pK_2$ ) өлчүлүшдүр. Бу методун көмөжи илэ мүэјјән олунмушдур ки, диен синтези реаксиясында гексабром- вэ 5,5-диметокситетрабромтсиклопентадиенин малени анһидриди илэ гаршылыгды тэсприндэн алынан сон мөһсуллар вэ оларын мувафиг туршулары тсис-конфигурасијада олурлар. Бу фикир һәмчини кимјәви чеврилмэлэрлэ дэ исбат едилмишдир.

A. M. Mustafaev, N. R. Adigesalov, M. M. Guseinov

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF ACIDIC PROPERTIES OF POLYBROMOCONTAINING BICYCLIC DICARBOXYLIC ACIDS

The ionization constants of 1,2,3,4,7,7-hexabromo- and 1,2,3,4-tetrabromo-7,7-dimethoxy-bicyclo-(2,2,1)-heptene-2-dicarboxylic-5,6 acids were determined by potentiometric method in acetone-water mixture (90 v. %).

The effect of substituent position on ionization ability of carboxylic groups was shown. It was found that the adducts of diene condensation of hexabromo- and 5,5-dimethoxytetrabromocyclopentadiene with maleic anhydride and corresponding acids thereof have *cis*-configuration.



Т. J. БАҲАРОВ, Т. М. ҺҮСЕЈНОВ, Т. Н. САРАЧОВ

### ПАЛЧЫГ ПИЛПИЛƏСИ ДƏНИЗ НЕФТ ЈАТАҒЫНЫН ƏСАС СТРУКТУР ЕЛЕМЕНТЛƏРИ

(Азәрбајчан ССР ЕА академики Ш. Ф. Мейдијев тәгдим етмишидир)

Палчыг пилпиләси кәшфијат сәһәси Григоренко дашлары—Нефт дашлары антиклинал зонасына дахилдир. Структур вә дәрин газмандан алынған бүтүн мә'луматларын (1976-чы илин әввәлиндә чәми 160 гују газылмышдыр) тәһлили тәдгиг етдијимиз јатағын гурулушу вә нефтлилијини ләзыми дәрәчәдә әјрәнмәјә имкан верир.

Мүасир мә'лумата кәрә, Палчыг пилпиләси јатағы үмуми бахышда узунсов, мүрәккәб брахиантиклинал ғырышыг олуб, чәнуб-шәргдән Нефт дашлары, шимал-гәрбдән исә Һәзи Асланов сәһәси илә һәмсәрһәддир. Палчыг пилпиләси ғырышығынын оху Нефт дашлары ғырышығынын охуна нисбәтән бир гәдәр гәрбә доғру әјилир вә онунла 125°-лик бучаг тәшкил одир.

Нефт дашлары вә Палчыг Пилпиләси структурлары узанма истигәмәтиндә һәр ики тәрәфә батан узунсов күнбәз формалы ејни бир антиклиналдан, Һәзи Асланов структуру исә Палчыг пилпиләсинин узаг шимал-гәрб батымы наһијәсиндә кичик өлчүлү локал күнбәздән ибарәтдир.

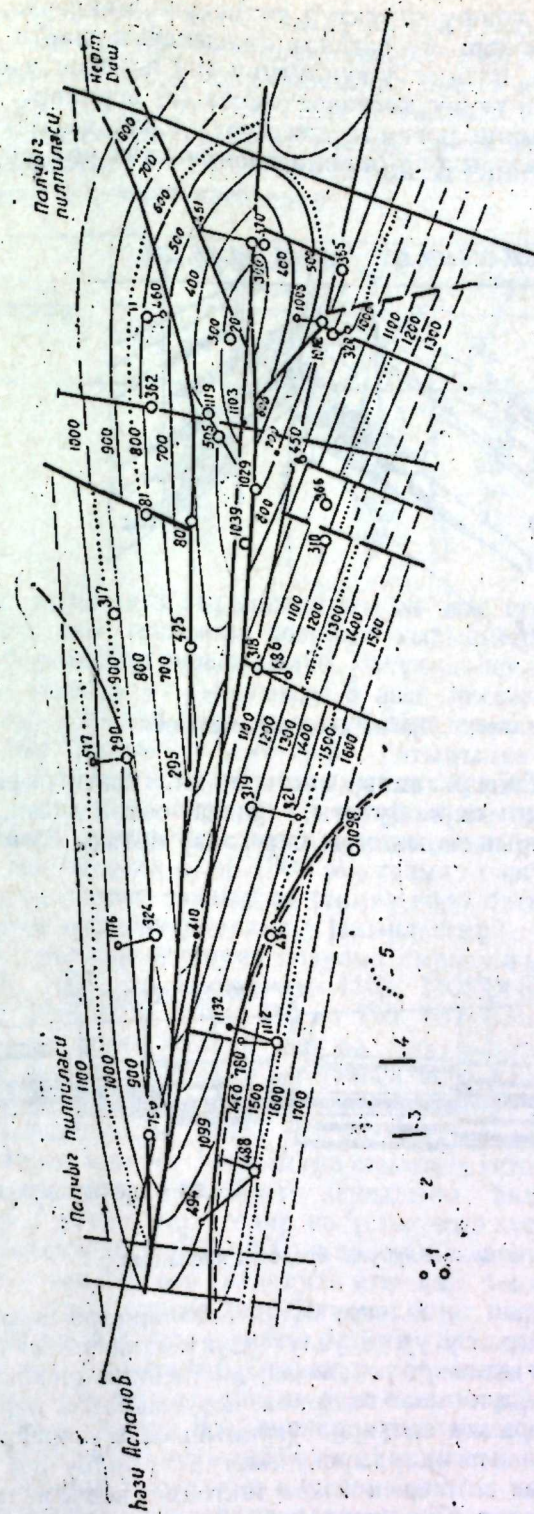
Палчыг пилпиләси ғырышығы дәрин ерозијаја уғрамыш (ғырышығын тағы кирмаки лај дәстәсинә гәдәр јујулуб) „ачыг“ типли структурдур вә јер сәтһиндә мүшәһидә олуна хүсусијәтинә кәрә әксолунан тип әндир (1,2,3-чү шәкилләр).

Ғырышығын узунлуғу 9,5 км үмуми нефтлилик сәһәси исә 1500 га-дыр. Онун тағ һиссәси эксцентрик јерләшмишидир. Белә ки, о чәнуб-шәрг периклинала чох јахын олуб, тәхминән онунла бир сәһәдәдир.

Палчыг пилпиләси ғырышығы асимметрикдир, мејл бучағы тәхминән 25—30°-ја јахын олан шимал-шәрг ганады нисбәтән маилдир. Чәнуб-гәрб ганады исә 30—40°-ја јахын бучаг алтында јатыр. Һоризонтларын мејл бучағы чәнуб-гәрб батымда 20°, шимаг-гәрб батымда исә 15—16° тәшкил едир.

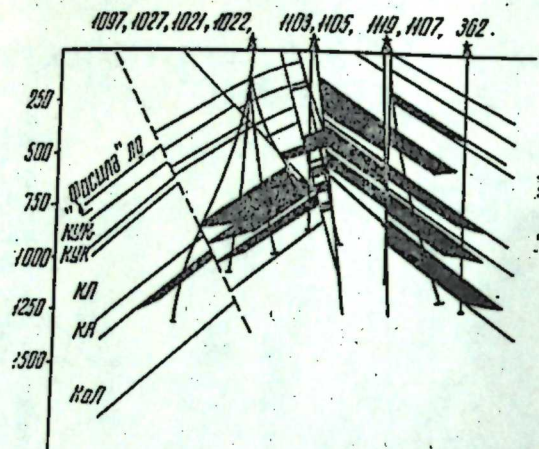
Ғала лај дәстәсинин таванынын тағ һиссәсиндәки дәринлијин максимал мүтләг гијмәти 400 м-дир. Тәјин олуномуш батым амплитудасы чәнуб-шәрг периклиналинда 600 м, шимал-гәрб периклиналинда исә 1600 м-ә чатыр ки, бу да лај дәстәлеринин чәнуб-шәргдән шимал-гәрбә доғру рекионал маиллијини кәстәрир. Тәдгиг етдијимиз ғырышыг позулмаларла парчаланмыш палчыг вулканы мөвчуд олан мүрәккәб гурулушу брахиантиклиналдыр. Ашағыдакы чәдвәлдә кеоложи-статик тәһлили бә'зи амилләри верилир.

Чәдвәлин 2-чи вә 3-чү сүтунларында стратиграфик сәтһләрин орта мүтләг дәринлији ( $X_1$ ) вә орта квадратик фәргләри ( $\sigma_x$ ) кәстәрилир.



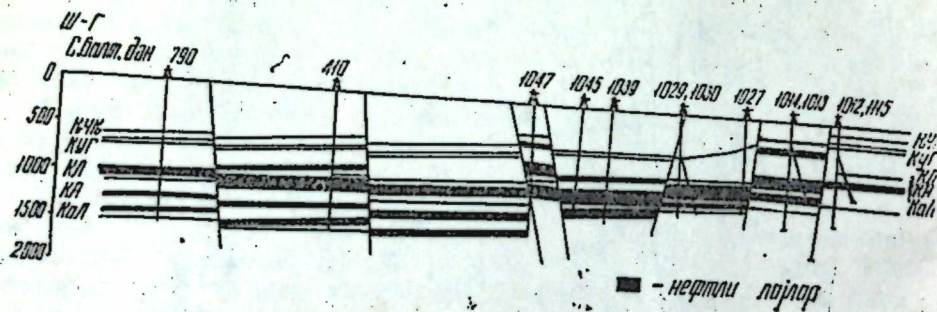
1-чи шәкил. Јатағын Кирмакуалты лај дәстәсинин таванына кәрә структур әхәри-тәси. 1. Гујулар, гујуларын ағзы вә (даирә) вә маиллик хәтти; 2. КА-ја кәр изокипсләр; 3. Тектоник позулмалар; 4. Профили хәтти; 5. Кала лај дәстәсинә кәрә нефтлилик контуру.

Галаң үч сүтунда нсә гоншу структур сәтһләрин мигдарча мугајисә-синә имкан верән амилләр: бу сәтһләр арасындакы шәрти галынлыг ( $m$ ), гоншу сәтһләрин планда ујғунлуғуну ( $\tau_s$ ) вә гоншу сәтһләрин амплитудаја көрә ујғунлуғуну көстәрән әмсал ( $\rho$ ) верилр. Чәдвәлини 5-чи сүтунунда јерләшмиш рәгәмләрән көрүнүр ки, кирмаку вә гала лај дәстәләринини таванлары бир-биринә планча даһа чох ујғун кәлир



2-чи шәкил. Енинә кеоложи кәсилиши

( $\tau_s = 0,97$ ). 3-чү сүтундакы рәгәмләр көстәрир ки, стратиграфик дәрнлик артдыгча лајларын мејл бучағы, башга сөзлә десәк, тавандан ганадлара доғру лајларын галынлыгы бир гәдәр артыр. Бунунла белә,



3-чү шәкил. Узунуна кеоложи кәсилиши.

ејни заманда ганадлардан таға доғру бүтүн сәтһләр үзрә планда ујғунсузлуғ даһа да чохалыр. Бу ујғунсузлуғ өзүнү даһа чох гала лај дәстәсинини дабанында вә гырмакүстүкилли лај дәстәсинини таванында бүрүзә верир. Бунлардан биринчиси тектоник позулмаларла бәрабәр гала лај дәстәси чөкүнтүләринини ерозијаја уғрамыш сәтһ үзәриндә топланмасы хүсусијјәти илә әлагәдардырса, икинчи кирмаку лај дәстәсиндән јухарыда јерләшән лајларын әләвә тектоник позулмала ра уғрамасы илә изаһ олуна биләр. Гејд етмәк лазымдыр ки, тәдгигат апардығы-

мыз структур интенсив позулмалара мә'руз галдығындан  $\tau_s$  вә  $\rho$  әмсалларынын дәгиг ганунаујғун дәјишмәләри мүшәһидә олунамур. Бүтүн стратиграфик сәтһләрин бир-биринә вә еләчә дә дәннз диби релјефинә планча ујғунлуғу ( $\tau_s > 0,9$ ) Палчыг пилпиләси структурунун формалашмасы просесинини һәлә бу күн дә давам етдијини көстәрир. Бу да дәннз шәрәнтиндә антиклинал гырышыгларын ахтарыш вә кәшфијјәтиндә бөјүк әһәмијјәт кәсб едир.

Структур сәтһләр	Ајры-ајры сәтһләр үзрә, м-лә		Гоншу сәтһләрин мугајисәси		
	$\bar{x}$	$\sigma_x$	$\bar{m}_m$	$r_s$	$\rho_s$
Күк, таваны	380	285	90	0,91	0,99
Күг	470	270	30	0,96	1,08
КЛ	500	300	303	0,92	0,97
Кал	903	296	109	0,97	1,02
Гал таваны	912	310	320	0,90	1,28
Гал дабаны	1232	400	—	—	—

Палчыг пилпиләси гырышығынын ән әсас структур элементләриндән сајылан ики тектоник позулма гырышығын оху истигамәтиндә тәхминән бир-биринә паралел олуб, бүтүн мәһсулдар гат боју кечәрәк понта кими узаныр вә гырышығы 3 әсас һиссәјә парчалајыр: шимал-шәрг ганады, мәркәзи зона вә чәнуб-гәрб ганады. Бунлардан шималдакы позулма јатағын чәнуб-шәрг батымында 460, тағ һиссәсиндә 1119, 1107, 80, шимал-гәрб батымында исә 425, 295, 324 нөмрәли гујуларда мүшәһидә олунамур. Бу позулма атылма хүсусијјәти дашыјыр, мүстәвиси вертикала јахындыр, атылма амплитудасы ән бөјүк гијмәтинини тағ һиссәдә алыр (300 м), шимал-гәрб батымында бу гијмәт мүтәмади оларағ азалыр вә шимал-гәрб батымы һаһијјәсиндә сөнәрәк икинчи мәркәзи позулмаја јахынлашыр.

Икинчи мәркәзи узунуна позулма гырышығын чәнуб-шәрг батымында 1009, 1007, тағ һиссәсиндә 1103, 1105, 1102, 1034, шимал-гәрб батымында исә 1042, 1047, 410 вә 790 нөмрәли гујуларда мүшәһидә олунамур. Бу позулма јатағын тағ вә чәнуб-шәрг батымында атылма хүсусијјәти дашыјыр, атылма мүстәвиси вертикала јахын олуб, амплитудасы 250 м чатыр. Палчыг вулканы саһәсиндә диқәр узунуна позулмаларла кәшишдикдән сонра бу позулма өз хүсусијјәтинини дәјишир, белә ки, кәшилишин үст һиссәсиндә атылма мүстәвиси вертикала јахын олуб нормал атылма хүсусијјәти дашыдығы һалда дәрнә кетдикчә шимал-шәргә доғру мејл едир вә үстәкәлмә хүсусијјәти дашыјыр ки, бунун да амплитудасы 100—200 м арасында дәјишир. Беләликлә, бу мәркәзи позулма бир нөв цилиндрик атылмаја бәнзәјир. Буну да јарадан сәбәбләрән әсасы шимал-гәрб батымы боју гырышыг ганадларынын мүхтәлиф бучағ алтында јатмасы вә бир ганаддан диқәр ганада олан кечидин кәскин олмасыдыр. Структур хәритәдән көрүндүјү кими (1-чи шәкил), јухарыда гејд етдијимиз әсас элементләрдән башга јени бир нечә узунуна вә енинә позулмалар мүшәһидә олунамур ки, онлар да јатағ боју нефтин пайланмасында бөјүк әһәмијјәт кәсб едирләр. Бунлардан бә'зиләр идәринлијә кетдикчә мәркәзи позулма илә бирләшир вә артыг гала лај дәстәсиндә мүшәһидә олунамур. Бу узунуна позулмалар саһә үзрә Палчыг пилпиләси саһәсинә гәдәр узаныр вә бурада мәркәзи позулма илә говушур.

Гејд етмәлијик ки, дәринлијә кетдикчә бир-бири илә кәсишән тектоник позулмалар V-ә охшар шәкил алараг мозаик блоklar әмәлә кәтирир.

Гырышығын ики ән әсас узунуна позулмалары арасында јерләшән мәркәзи зонасы бир чох позулмаларла парчаланмыш вә бурада даһа гәдим лај дәстәләриндән олигосен-миосен сүхурлары даһа чаван олан мәнсулдар гатын мүхтәлиф лајлары илә тәмас едир ки, буну да 1009, 460, 461, 1006, 1007, 1102, 1109, 80, 425, 1043, 1042 вә с. нәмрәли гујуларда мүшәһидә етмәк олар. Мәркәзи зонанын тәхминән орта һиссәсиндә (1047, 1043, 1042 гујулары јерләшән саһәдә) палчыг вулканы брекчијасына тәсадүф едилир. Бу һиссә даһа күчлү тектоник кәркинлијә уғрамышдыр. Белә ки, бурада даһа гәдим сүхурлар олдугча јүксәк галхараг мәнсулдар гаты јармыш, бу заман бир чох позулмалар мүшәһидә олунмушдур вә бу сүхурлар бәзи узунуна позулмалар илә бирләшмишдир. Даһа гәдим чөкүнтүләрин олигосен-миосен максимал (јүксәк) мүтләг гимәтләри мүшәһидә олунан мән-тәгәләрини бирхәтлә бирләшдирсәк онун енинә узандығыны көрәрик. Мараглы орасыдыр ки, мәркәзи позулмаларын узанма истигамәти дә узаг шимал-гәрб батымына кими бу истигамәтә ујғун кәлир. Бундан фәргли олараг, мәнсулдар гатын јаратдығы гырышыг шимал-гәрб, чәнуб-шәрг истигамәти алыр ки, бу да Палчыг пилпиләси јатағында плиосен вә палеокен структурлары бир гәдәр ујғунсузлуғу илә әла-гәдардыр. Бу ујғунсузлуғу Нефт дашларында даһа габарыг шәкил алыр. Нәһајәт, гырышығын һәр ики ганадында бүтүн лај дәстәләрини мөвчудлуғу вә онларын галынлыгларынын тәхминән бәрәбәр олмасы мәнсулдар гат һөвзәсини саһил хәттини тәдгигат апардығымыз саһәдән даһа шималда јерләшдијини сүбут едир ки, бу да мәнсулдар гатын базис һоризонтларынын Палчыг пилпиләси саһәсиндән шималда да перспективли ола биләчәјини сөјләмәјә имкан верир. Нәти-чәдә гејд етмәк лазымдыр ки, Палчыг пилпиләси јатағынын кеоложи гурулушунун јени шәрһи ишләнмә пројектинин гурулмасында, нефтли лајлары ишләнмәсиндә, гырышығын мүхтәлиф һиссәләриндә, нефт кәшфијатында вә еләчә дә дикәр кеоложи-мәдән мәсәләләринин һәллиндә бөјүк әһәмијјәт кәсб едир.

Кеолокија Институту

Алынмышдыр 15. V 1978.

Т. Ю. Багаров, Т. М. Гусейнов, Т. Н. Сараджев

#### ОСНОВНЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МОРСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ „ГРЯЗЕВАЯ СОПКА“

Изучение данного вопроса обеспечивает решение некоторых важных проблем нефтяной геологии, из коих в первую очередь следует отметить вопрос выяснения условий формирования нефтяных и газовых залежей. Обработка фактического материала показывает, что исследования основных структурных элементов месторождения „Грязевая сопка“ и их интерпретация позволили уточнить основные особенности ее геологического строения, необходимые для проектирования рациональных систем разработки продуктивных горизонтов, их разведки, а также, что данный район является одним из наиболее интересных для изучения подстилающих продуктивную толщу отложений с целью выявления газонефтенасыщенности на юго-востоке Апшеронского архипелага.

T. Y. Bagarov, T. M. Guseinov, T. N. Saradjev

#### THE MAIN STRUCTURAL ELEMENTS OF MARINE OIL DEPOSIT „MUD VOLCANO“

The study of this question ensure some important solutions of petroleum geology from which the question of conditions of oil and gas pool formation should be marked in the first place.

Treatment of the facts show that investigation of the main structural elements of „Mud volcano“ deposit and their prospect and this territory is one of the most interesting for the study of underlying productive strata deposits with the purpose of revelation of oil and gas saturation in the south-eastern Apsheron archipelago.

Conclusions are adduced at the end of the article.

Judging from this author's data, received results are of definite practical interest and are of scientific importance.

Г. И. АЛЛАХВЕРДИЕВ

**О НАЛИЧИИ ВУЛКАНОГЕННО-ОСАДОЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ  
АПТ-АЛЬБСКОГО ВОЗРАСТА В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ  
МАЛОГО КАВКАЗА**

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

Отложения апта в вулканогенно-осадочной литофации на Малом Кавказе известны на юго-западном борту Гочасского прогиба в бассейне р. Базарчай [3, 4, 6] и частично на его северо-восточном борту (р-и Джебраил и др.), где вулканогенные породы отмечаются и в отложениях альба [3, 4, 5]. Аналогичные отложения нашими исследованиями 1977 г. были выявлены также в центральной части Малого Кавказа. Одним из характерных районов развития этих отложений является западное погружение Карабахского антиклинория в бассейне р. Левчай, описанию которых посвящена настоящая статья.

По левому берегу р. Левчай, между сел. Чапли и слиянием рек Левчай и Мейданчай, снизу вверх обнажается следующий разрез.

В основании залегает серия светло-серых тонкоплитчатых кремнистых известняков с редкими слоями органогенно-песчаных известняков с пропластками известковистых глин в верхней части. Образцы глин, по исследованиям Г. Касимовой, содержат нижнемеловые фораминиферы: *Hedbergella globigerinollinoides* (Subb.), *Gyrodinoides* sp. и радиолярии.

Х. Алиюлла (1965) относит эту серию пород к апту по следующим фораминиферам: *Cyrodinoides* aff. *paleovortex* (Djaff.), *G.* aff. *nitidus* (Reuss.), *G.* aff. *sokolovae* Mjatl., *Anomalina* aff. *flexuosa* Ant., *Hedbergella* cf. *globigerinollinoides* (Subb.) и др. Данная серия с базальным конгломератом в основании залегает на карбонатно-кремнисто-туфогенной толще неокома.

Над этой серией пород согласно залегают:

1. Пачка (25 м) чередующихся слоев серых карбонатно-кремнистых туфоалевролитов и разнозернистых серых туфопесчаников.

2. Пачка (20 м) фиолетово-серых мелкообломочных (1×2 см—5×7 см) туфобрекчий, состоящих из обломков крупнополовошпатовых андезитовых порфиритов. Структура их гиалопилитовая с микролит-пилотакситовой структурой основной массы. Вкрапленники состоят из плагиоклазов, роговой обманки (замещенной иногда магнетитом), реже—биотита.

3. Пачка (6 м) чередующихся кремнистых туфоалевролитов и разнозернистых туфопесчаников.

4. Мелкообломочные голубовато-серые кристаллолитокластические туфы, состоящие из обломков плагиоклаза и андезитовых порфиритов—10 м.

5. Мелкообломочные (1×2 мм+4×5 см) фиолетово-серые туфобрекчий аналогичные п. 2—35 м.

6. Мощная серия (320 м) кремнисто-туфогенных пород серо-стального цвета. Представлена в нижней части чередованием прослоев кремнистых туфоалевролитов (5—15 см), туфоаргилитов (3—10 см) и средне-крупнозернистых туфопесчаников (15—30 см), а в верхней части кроме перечисленных и прослоями кремнисто-карбонатных и кремниевых пород.

7. Пласт светло-серых массивных органогенно-песчаных известняков с частыми стяжениями кремния—15 м. Азим. пад. 350°/50—60°.

8. Пачка (34 м) чередующихся прослоев светло-серых карбонатно-кремнистых и кремнисто-карбонатных пород с редкими пропластками известковистых глин в верхней части. Образцы глин, согласно Р. М. Алиевой, содержат радиолярии и фораминиферы плохой сохранности: *Ammodiscus* sp., *Lenticulina* sp.

9. Мощный известняковый пласт аналогичный п. 7—20 м.

10. Пачка (29 м) тонкоплитчатых светло-серых карбонатно-кремнистых пород.

11. Пачка (45 м) темно-серых тонкоплитчатых пелитоморфных известняков с редкими пропластками карбонатных глин, содержащих верхнеальбский комплекс фораминифер: *Agomallia hostaensis* Mogož., *A. agalarovae* Vass., *Lenticulina* sp. (опр. Р. М. Алиевой)

12. Пачка (4 м) темно-серых пелитоморфных известняков с пропластками известковистых глин, содержащих альбский комплекс фораминифер: *Planogyrina globigerinelloides* (Subb.), *Hedbergella infracretacea* (Glassn.), *Anomalina* aff. *grossheimi* Djaff., *Lenticulina* sp. и радиолярии (опр. Р. М. Алиевой). Азим. пад. 345° < 45—55°.

Выше следует базальный конгломерат, залегающий на высоте отметки 1689 в основании песчано-аргилитовой толщи сеномана. Общая мощность описанного разреза (пп. 1—12)—563 м.

Рассмотренная вулканогенно-осадочная толща на крупномасштабных геологических картах датирована титон-валанжином (Т. Аб. Гасанов, 1974), на мелкомасштабных же геологических картах она отнесена либо к оксфорду [1], либо к титону [2]. При этом фация данной толщи принималась как известняковая. Из приведенного разреза видно, что известняки составляют всего лишь 25 % общей мощности толщи, значительная же часть ее (75%) приходится на долю пирокластических и туфогенных пород. Касаясь возраста рассматриваемых отложений отметим, что верхние слои (пп. 11—12) по фаунистическим данным имеют верхнеальбский возраст. Следует отметить, что еще в 1976 г. по нашим образцам из той же пачки Р. М. Алиевой было установлено наличие следующих альбских фораминифер: *Govellinella djaffarovi* (Agal.), *G. agalarovae* Vass., *Anomalina complanata* Reuss, *Hedbergella infracretacea* Glassn., *Dentalina distincta* Reuss *Lenticulina* sp. и радиолярии.

В образцах из тех же отложений Л. А. Порошина и А. А. Гедокчан определили *Lenticulina* ex gr. *gubkini* (Tair.), *Morsoonwilla* aff. *chalilovi* (Tair.) и радиолярии. Следовательно как возраст подстилающих отложений, так и верхней части описываемой толщи палеонтологически достаточно хорошо охарактеризован. В то же время возраст отложений пп. 1—10, заключенных между этими палеонтологически датированными слоями, остается не уточненным. В связи с этим обстоятельством возраст данных отложений принимаем в рамках апта-

альба. К западу вся толща переходит на правый обрывистый берег р. Левчай, срезаясь затем карабахским разломом, а к востоку она с резким несогласием перекрывается целиком, терригенно-флишоидной толщей сеномана, не доходя до р. Мейданчай. Такое резкое перекрытие наводит на мысль о наличии здесь крупного разрывного смещения, что отразилось на некоторых геологических картах. В этой связи известняки апта в близустьеовой части р. Мейданчай принимались смещенными по разрыву продолжением известняков верхнего альба. Отметим, что здесь наблюдаются элементы поперечного разрыва, но, имея небольшую амплитуду они не играют заметной роли в данном перекрытии.

Изложенный материал позволяет сделать ряд выводов, имеющих важное стратиграфическое значение для выяснения палеотектонической обстановки преофиолитового этапа развития центральной части Малого Кавказа.

### Выводы

1. Отложения альба в центральной части Малого Кавказа рассматриваются с сеноманом в составе единой терригенно-флишоидной толщи. Последняя датируется либо совместно как альб-сеноман, либо расчленяется условно на отдельные ярусы [1, 2]. В этой связи альб на тектонических картах был отнесен к верхнемеловому структурному этажу. Между тем, наши исследования в пределах офиолитовой зоны (Альджалинская мульда, Тоурагачайский прогиб и др.) указывают на верхнемеловой возраст (в основном сеноман) данной толщи. Установление альба в комплексе отложений, относимых ранее к верхнеюрско-неокомскому возрасту\*, и наличие крупного несогласия между нижним и верхним мелом свидетельствуют о принадлежности альба (с неокомом) к единому нижнемеловому структурному этажу.

2. Литофациальные особенности апт-альбских отложений (а также неокомских) указывают на широкое проявление в центральной части Малого Кавказа эффузивного магматизма, о чем свидетельствуют также широко распространенные здесь кремненакопления. Это обстоятельство позволяет заключить, что в определенных структурах Малого Кавказа должен быть развит и нижнемеловой интрузивный магматизм, в связи с чем возникает необходимость пересмотра возраста верхнеюрских и даже некоторых палеогеновых интрузивов, показанных на геологических картах среди нижнемеловых и более древних отложений.

3. Состав кремнистых пород (в основном спонголиты) и их тесная ассоциация (чередование) с породами мелководных фаций (органогенно-обломочные известняки и др.) свидетельствуют о формировании их в условиях морского бассейна. Отсюда вытекает, что основным фактором в формировании кремнистых пород является не столько тип бассейна (океанический и др.), сколько вулканическая активность. В заключение хочу выразить искреннюю благодарность акад. А. А. Али-заде за ценные советы и критические замечания.

\*Отложения альба в аналогичной литофации нами были выявлены по фауне (*Apomalina djaffarovi* Agal; *Planogyrina globigerinellinoides* (Subb.) др. опр. Р. М. Алиевой) и в комплексе отложений Сузузугского хребта, относимых к неокому (Тоурагачайский прогиб), чему будет посвящена специальная работа.

### Литература

1. Геологическая карта Азербайджанской ССР. Тбилиси, 1977.
2. Геологическая карта Азербайджанской ССР. МИНГЕО СССР, 1976.
3. Ренгартен В. П. Стратиграфия меловых отложений Малого Кавказа. М., 1959.
4. Халилов А. Г. Нижнемеловые отложения азербайджанской части Малого Кавказа. Баку, 1959.
5. Халилов А. Г., Алиев Г. А., Аскеров Р. Б. Нижний мел ЮВ окончания Малого Кавказа. Баку, 1974.
6. Шихалибейли Э. Ш. Геологическое строение и история тектонического развития восточной части Малого Кавказа, т. 1, Баку, 1964.

Институт геологии

Поступило 9. VI 1978

Г. И. Аллахвердиев

### КИЧИК ГАФГАЗЫН МЭРКЭЗИНДЭ АПТ-АЛБ ЈАШЛЫ ВУЛКАНОКЕН-ЧӨКМЭ СҮХУРЛАРЫН ОЛМАСЫ ҺАГГЫНДА

Мәгаләдә илк дәфә оларак Кичик Гафгазын мәркәзиндә "Апт-Алб Јашлы вулканокен-чөкмә сүхурлары ашкар" едилмиш, онларын литофасиясы вә Уст Тәбашир ринин јатым вәзијәтләриндә бучаг ујғунсузлугу өјрәнјишидир. Апт-Алб дөврүндә бәһс едилән эразидә шиддәтли вулкан һадисәләри баш вермишидир ки, бу да сиалисумлу сүхурларын әмәлә кәлмәсинә сәбәб олмушдур.

G. I. Allahverdiev

### ON THE EXISTENCE OF VOLCANOGENO-SEDIMENTARY DEPOSITS OF APT-ALBIAN AGE IN THE CENTRAL PART OF MINOR CAUCASUS

Data about the existence of volcanogeno-sedimentary deposits of Apt-Albian age in the Central part of Minor Caucasus, about their lithofacies and their interrelation with Upper Cretaceous for the first time are presented in this paper. Great non-conformity between Upper and Lower Cretaceous is exposed.

As it turned out the present region in Lower Cretaceous was the arena of intensive volcanic activity accompanied by silicon accumulation.

Ад. А. АЛИЕВ, М. М. ВЕЛИЕВ, О. Б. САФАРОВА, Б. В. МУСТАФАДАДЕ

**ПИККЕРИНГИТ—ПЕРВАЯ НАХОДКА НА ГРЯЗЕВОМ  
ВУЛКАНЕ БОЯ-ДАГ (ЮЗ ТУРКМЕНИЯ)**

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

Пиккерингит—сульфат магния и алюминия с 22 молекулами  $H_2O$  относится к группе галотрихита и кристаллизуется в моноклинной сингонии. Пиккерингит— $MgAl[SO_4]_4 \cdot 22H_2O$  широко распространен в Серрос Пинтадосе, Тарапака и Чили. В Советском Союзе минерал найден в Узбекистане и в Крыму [1, 2].

В ЮЗ Туркмении, где относительно широко развиты грязевые вулканы, пиккерингит впервые обнаружен нами на грязевом вулкане Боя-Даг, представляющем собой вытянутую в широтном направлении возвышенность, с сильно расчлененным рельефом. Здесь выделяются три вершины: некк Кара-Бурун—на западе, Центральная возвышенность—Боя-Даг и восточная—некк, образованный из нефтяного песка. В структурном отношении грязевой вулкан Боя-Даг связан с региональными нарушениями Прибалханской зоны поднятий. Некк Кара-Бурун—это жерло действовавшего когда-то грязевого вулкана, брекчия которого в настоящее время полностью размыта эрозией. Он „прорывает“ сильно дислоцированные отложения бакинского, апшеронского, акчагыльского ярусов и красноцветной толщи. Сам некк сложен грязевулканической брекчией, плотно сцементированной железисто-известковисто-глинистым цементом; состоит из угловатых обломков разнозернистых песчаников, алевролитов и глин, на поверхности которых отчетливо наблюдаются борозды и зеркала скольжения со „структурами“ течения, свидетельствующими об их вертикальном движении под высоким давлением. Вся брекчированная масса в свою очередь подвергнута осернению, огипсованию, ожелезнению и местами закирована. Под влиянием, видимо, более поздних метасоматических прецессов (действие углеводородных газов, сероводорода, хлоркальциевых вод, обогащенных галоидными соединениями) в грязевулканической брекчии образовались самородная сера, ярозит, гипс, галит, гетит и ассоциирующий с ними пиккерингит. Эти минералы в одних случаях выполняют микропоры, пустоты и микротрещины, а в других—пропитывают цементирующий материал грязевулканической брекчии. В западном и восточном продолжениях грязевого вулкана Боя-Даг действуют сальзы, грифоны и газирующие термальные воды. Нами были изучены гранулометрический, химический составы и содержание микроэлементов в цементирующей массе грязевулканической брекчии, в которой содержится пиккерингит.

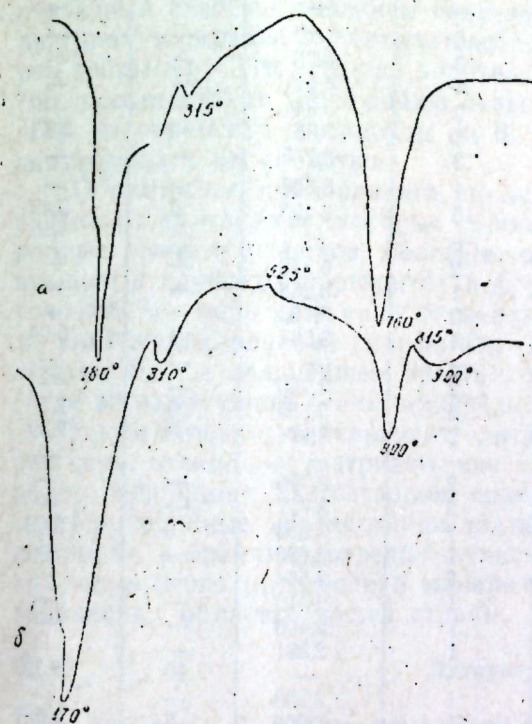
Таблица 1  
Химический состав цемента грязевулканической брекчии (%)

H/ост	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	CaO	MgO	$SO_3$	$H_2O$	П.П.П.	Сумма
27,0	5,84	1,32	8,72	3,76	13,8	4,76	39,46	99,90

Таблица 2  
Основные элементы в цементе грязевулканической брекчии (%)

Si	Al	Fe	Mg	Ca	Ti	Mn	Ni	Cr	Cu	Zr	V	Ba	Ga
>1%	<1,0%	>1,0%	>1%	>1,0	0,2	0,01	0,001	0,01	0,002	0,003	0,001	0,02	<0,001

По данным гранулометрического анализа в нерастворимом остатке цемента грязевулканической брекчии преобладает фракция <0,01 мм (84,3%).



Дифференциальные кривые нагревания пиккерингита (а) из грязевого вулкана Боя-Даг и эталона (б) по В. П. Ивановой (3).

Пиккерингит образует мелкие (до 1,5 мм в длину) лучистые и землистые агрегаты в цементе грязевулканической брекчии и в обломках пород в тесной ассоциации с натроярозитом, гипсом, самородной серой и галитом, реже призматические кристаллы. Минерал белого или желтовато-белого цвета, блеск—шелковистый, стеклянный. Удельный вес—1,80. Растворяется при кипячении в воде и соляной кислоте. Под микроскопом—бесцветный, прозрачный с зеленоватым

Таблица 3

## Результаты рентгеноструктурного анализа пиккерингита и продукта его обжига

Эталон по ASTM (1972)			Проба из Боя-Дага		Продукт обжига пиккерингита	
<i>hkl</i>	<i>l</i>	$\frac{da}{n}$	<i>l</i>	$\frac{da}{n}$	<i>l</i>	$\frac{da}{n}$
200,120	5	10,6	—	—	—	—
210	18	9,7	3	9,6	—	—
220	12	8,0	3	7,7	—	—
—	4	7,12	—	—	—	—
310	4	6,73	1	6,7	—	—
040,320	20	6,08	1	6,03	—	—
140	10	5,87	1	5,83	—	—
240	14	5,31	2	5,27	—	—
211	20	4,97	3	4,94	—	—
311,420	100	4,82	9	4,82	—	—
131,221	10	4,69	—	—	3	4,66
231	14	4,62	1	4,58	—	—
250	14	4,40	—	—	—	—
141,311	35	4,32	6	4,29	—	—
141,401	20	4,18	3	4,15	—	—
241,321	30	4,122	4	4,11	—	—
160,350	20	3,97	2	3,94	—	—
—	—	—	1	3,85	3	3,85
151,341	30	3,791	3	3,775	—	—
251	6	3,67	1	3,636	—	—
251	90	3,510	10	3,493	9	3,49
441	12	3,459	—	—	—	—
161,620	12	3,344	2	3,330	—	—
161,270	12	3,285	1	3,268	—	—
521,630	10	3,182	2	3,163	—	—
—	8	3,05	3	3,061	1	3,06
—	6	3,03	—	—	—	—
—	10	2,978	2	2,960	—	—
—	20	2,898	2	2,885	3	2,88
—	14	2,836	2	2,824	3	2,82
—	10	2,788	—	—	—	—
—	10	2,766	2	2,766	—	—
—	8	2,72	2	2,717	—	—
—	20	2,687	2	2,680	3	2,68
—	8	2,618	1	2,603	—	—
—	10	2,56	2	2,554	—	—
—	6	2,52	1	2,512	—	—
—	8	2,47	1	2,460	—	—
—	8	2,40	1	2,391	—	—
—	10	2,304	—	—	10	2,325
—	14	2,284	1	2,283	—	—
—	—	—	1	2,008	7	2,021
—	—	—	1	1,870	—	—
—	—	—	1	1,775	—	—
—	—	—	1	1,772	—	—
—	—	—	—	—	3	1,571
—	—	—	—	—	3	1,553
—	—	—	—	—	9	1,428
—	—	—	—	—	1	1,166
—	—	—	—	—	1	1,049

оттенком; при скрещенных николях—анизотропен. Цвет интерференции серый, темно-серый.

Спектральным анализом в пиккерингите, кроме главных минералообразующих компонентов (Mg, Al) установлены (%): Ti—0,001; Fe—0,01; Si—0,001; Sr—0,005; V—0,001. Эти элементы, по всей вероятности, изоморфно замещают основные минералообразующие компоненты пиккерингита, которые приносились в составе газовых флюидов и вод.

Рентгенометрические исследования пиккерингита производились на установке УРС-50 ИМ, в медном и железном излучениях при различных режимах (8—10 мА; 12—30 кВ). Интенсивность линий оценивалась 10-балльной шкалой. Вычисленные значения межплоскостных расстояний пробы из Боядага хорошо согласуются с таковыми пиккерингита—эталона по ASTM [4]. Характерные линии этого минерала 4,82Å, 4,32Å; 3,79Å, 3,51Å с небольшими вариациями фиксируются в рентгенограмме пробы из Боядага. Продукт обжига пиккерингита также подвергался рентгенометрическому анализу, результаты которого приводятся в табл. 3.

На дифференциальной кривой нагревания пиккерингита (рисунок) наблюдается глубокий эндотермический эффект при температуре 180°, связанный с обезвоживанием исследуемого минерала. В этом температурном интервале происходит потеря основного веса пробы\*, которая составляет 78%. Второй эндотермический эффект при температуре 760° соответствует разложению безводных сульфатов. Сопоставление ДТК пиккерингита с эталоном по В. П. Ивановой и др. [3] также подтверждает их сходство.

Образование пиккерингита, по-видимому, связано с процессами грязевого вулканизма, которые сопровождалась привнесом углеводородных газов и флюидов, обогащенных галондами и серой, присутствующей в глубоких горизонтах в форме SO<sub>2</sub>. В приповерхностных условиях по мере снижения температур и давлений в результате ряда химических реакций сульфатная сера переходила в сульфидную, а затем H<sub>2</sub>S; в дальнейшем из этих соединений образуются пиккерингит и ассоциирующие с ним минералы.

Таким образом, пиккерингит—натрояррозит—гипс—галит—самородная сера, можно рассматривать как единый генетический ряд минералов, возникших из растворов, содержащих серу и сероводородный газ. Проведенные исследования подтверждают сингенетичность пиккерингита в брекции грязевых вулканов, расширяют географию нахождения этого интересного минерала и в пределах других грязевулканических областей нашей страны.

## Литература

1. Андусин П. П. Грязевые вулканы Крымско-Кавказской геологической провинции. Петрографические исследования. Изд-во АН СССР, 1948.
2. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолитдат, 1950.
3. Иванова Б. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розникова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Изд-во „Недра“, 1974.
4. Index (Inorganic) to the Powder Diffraction File, 1972.

Институт геологии

Поступило 16. VI 1978

\* Навеска—90 мг, потеря—70 мг.

**ПИККЕРИНКИТ БОЈАДАГ ПАЛЧЫГ ВУЛКАНЫНДА БИРИНЧИ ТАПЫНТЫДЫР**

(Чәнуб-гәрби Түркмәнистан)

Мәгаләдә Бојадаг палчыг вулканында тапылмыш пиккеринкит минералындан бәһс олунур. Она вулкан брекчијаларында шүавары нә торпагли агрегатлар формасында раст кәлмәк олур. Пиккеринкит натројарозит, киһс, һалит нә сәрбәст күкүрдә бирликдә паракенетик бир асоснасија әмәлә кәтирир. О. јерин дәрри гатларындан кәлмиш карбон газы, күкүрд, һаллонд нә күкүрдлү бирләшмәләрлә зәкинләшмиш мүрәккәбтәркибли мәнлаулардан әмәлә кәлмишдир. Апарылмыш тәдгигатлар кәстәрир ки. пиккеринкит палчыг вулкан брекчијалары нә синкнетикдир; бу фикир онун башга тектоник зоналарда јайылмыш палчыг вулканларында да тапылачығыны бир даһа тәсдиг едир.

Ad. A. Aliiev, M. M. Veliev, O. B. Safarova, B. V. Mustaphazade

**THE FIRST FIND OF PICKERINGITE ON THE SLOPES OF MUD VOLCANOE BOJA-DAG**

This mineral is associated with natrojarosite, gypsum, native brimstone and galite. The genesis of this mineral is closely connected with the process of mud volcanism, assisted by hydrocarbon gases and fluids, enriched by haloides and sulphur.

The find of pickeringite in the ejection of the mud volcano Boja-Dag enlarge the geography of its find in the other areas of mud volcanism.

УДК 631.484

И. С. АМИРОВ

СЕЛЕКЦИЯ

**ВЛИЯНИЕ СОРТОВЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ФАСОЛИ НА ЕЕ СИМБИОЗ С КЛУБЕНЬКОВЫМИ БАКТЕРИЯМИ**

(Представлено академиком АН Азерб. ССР И. Д. Мустафаевым)

Зернобобовые культуры ценны не только тем, что являются богатым источником растительного белка, используемым в пищу человека, но одновременно являются также активными фиксаторами молекулярного азота, которым обогащают почву. Поэтому после них урожай последующих сельскохозяйственных культур повышается.

Как известно, в природе существуют две группы микробов-азотфиксаторов: одна из них, так называемая группа свободноживущих азотфиксаторов, не связана тесно с растением и сам процесс усвоения ими атмосферного азота происходит вне растения. Другая группа, так называемые клубеньковые бактерии, в своей жизнедеятельности тесно связана с бобовым растением. Эти бактерии находятся в почве и при прорастании семян бобовых культур, проникают в корневые волоски растения, вследствие чего на корнях образуются клубеньки, в которых быстро размножаются бактерии, усваивая углеводы, протекающие к корням, фиксируют молекулярный азот, частично используя его для себя, в большей степени в связанном виде снабжают им растение.

При благоприятных условиях роста растений и эффективных симбиотических взаимоотношениях между ними и клубеньковыми бактериями усвоение бобовыми растениями атмосферного азота может быть весьма значительно. По данным Л. М. Доросинского и Л. М. Афанасьевой (1972) потенциальная способность бобовых, в том числе зернобобовых, фиксировать атмосферный азот весьма значительна. При существующих урожаях за год сельскохозяйственная продукция СССР выносит из почвы около 10 млн. т азота. Минеральные азотные удобрения применяются у нас в количестве около 4 млн. т, а органические дают около 2,5 млн. т азота. Так как минеральные удобрения используются растениями далеко неполностью (на 50—70%), то ежегодный дефицит возврата азота составляет не менее 4,5 млн. т, который может быть покрыт лишь биологическим азотом (азотфиксацией—Е. Н. Мишустин, В. К. Шильникова, 1973).

В настоящее время в Азербайджане биологический азот, особенно связываемый бобовыми культурами, используется в явно недостаточных масштабах. Так, например, зернобобовые культуры в 1950 г. занимали в посевах республики не более 30,0 тыс. га, причем в последующие годы площадь их очень резко сократилась, в 1975 г. было посеяно лишь 6,5 тыс. га.

Однако по предварительным расчетам посевы этих культур в республике было бы целесообразно довести до 60—68 тыс. га.



Таблица 1

Влияние различных фаз развития сортообразцов фасоли на образование клубеньков в различных условиях их возделывания за 1968—1970 гг. (В штуках на одно растение)

№ катал.		Сортообразцы и периоды развития	Апшеронская зона	Куба-Хачмасская зона	Шеки-Закавказья зона
АзНИИЗ	ВИР				
		<b>Пида местная (St)</b>			
170	—	Бутонизация	12,0	13,6	11,4
		Полное цветение	17,0	19,0	15,3
		Техническая спелость	7,0	9,0	5,3
53	—	<b>Раннеспелые Садагатлы</b>			
		Бутонизация	27,3	31,6	21,6
		Полное цветение	33,6	38,0	27,0
		Техническая спелость	9,0	13,0	9,0
8	8340	<b>Среднеспелые Краснодарская 19305</b>			
		Бутонизация	21,3	21,0	18,0
		Полное цветение	26,0	26,6	23,3
		Техническая спелость	8,0	10,0	8,6
2	—	<b>Среднепозднеспелые Н/Легерская местная</b>			
		Бутонизация	15,0	15,0	14,0
		Полное цветение	21,0	26,0	18,3
		Техническая спелость	6,3	9,0	6,6
75	—	<b>Позднеспелые Исмаиллинт</b>			
		Бутонизация	13,3	13,3	11,0
		Полное цветение	14,6	18,3	15,0
		Техническая спелость	5,0	5,6	7,0

Таким образом, при удельном весе зернобобовых в севообороте республики в 10—11% и даже при минимальных размерах азотфиксации 50 кг/га, общее количество симбиотически связанного азота в почвах Азербайджана составит 3000—3400 т в год. Производство этого количества азота осуществляется без каких-либо затрат, являясь продукцией «даровой фабрики азотных удобрений».

Селекция бобовых растений на увеличение их отзывчивости к клубеньковым бактериям является не только мощным рычагом увеличения урожайности бобовых растений, повышения в них белка и улучшения его качества, но и большим источником биологической фиксации азота атмосферы.

Учитывая столь важное значение симбиоза фасоли с клубеньковыми бактериями, нами в течение 1968—1970 гг. проводились соответствующие исследования для выявления сортов и форм сортообразцов с интенсивным образованием клубеньков на их корнях в различные фазы развития и наибольшем их числе в различных условиях республики (табл. 1 и 2).

Как видно из табл. 2, у всех групп сортообразцов по скороспелости наиболее интенсивное развитие клубеньков отмечено нами между бутонизацией и массовым цветением. В период цветения—созревание

Таблица 2

Влияние различных почвенно-климатических условий на образование клубеньков у сортообразцов фасоли в фазе полного цветения за 1968—1970 гг. (В штуках на одно растение)

№ катал.		Сортообразцы	Апшеронская зона	Куба-Хачмасская зона	Шеки-Закавказья зона
АзНИИЗ	ВИР				
170	—	Пида местная (St)	17,0	19,0	15,3
55	—	Галибнат местный (St)	15,6	18,3	16,0
		<b>Очень раннеспелые</b>			
310	8651	Масляная ранняя	12,6	14,6	14,0
		Из ФРГ	13,0	13,3	11,3
		<b>Раннеспелые</b>			
53	—	Садагатлы	33,6	38,0	27,0
5	1198	Сакса б/в	31,0	34,6	25,3
		<b>Среднеспелые</b>			
8	8340	Краснодарская 19305	26,0	26,6	23,3
278	9482	Голубка	23,0	26,0	21,3
		<b>Среднепозднеспелые</b>			
2	—	Н/Легерская местная	21,0	26,0	18,3
68	—	Астраханбазарская местная	22,6	24,6	17,3
		<b>Позднеспелые</b>			
75	—	Исмаиллинская местная	14,6	18,3	15,0
191	—	Ордубадская местная	16,3	19,0	15,3
		<b>Очень позднеспелые</b>			
78	—	Исмаиллинская местная	12,6	14,0	11,6
164	—	Кубинская местная	9,0	14,3	12,6

оно резко уменьшается. Нарастание количества клубеньков продолжалось лишь до полного цветения. От полного цветения до технической спелости количество клубеньков у всех сортообразцов фасоли резко уменьшается.

Появление первых клубеньков на корнях фасоли нами было отмечено на 12—15-й день после полных всходов. Как показали наши наблюдения, к полному созреванию фасоли при недостатке влаги в почве клубеньки теряли присущую им окраску и, сморщиваясь, уменьшались в объеме.

Уменьшение количества клубеньков в период: полное цветение—техническая спелость можно объяснить условиями питания бактерий. Именно вследствие ухудшения условий питания бактерий, связанного со старением тканей растений, в фазе технической спелости количество клубеньков на корнях сортообразцов фасоли оказалось значительно меньшим, чем в фазе полного цветения.

В результате получения сортообразцов различной скороспелости фасоли нами выявлено, что при разных условиях возделывания они значительно отличаются по интенсивности и количеству образовавшихся клубеньков (табл. 1 и 2).

Наибольшее количество клубеньков развивалось у всех сортообразцов фасоли, исследованных нами в относительно более благоприятных поливных условиях Апшеронской и Куба-Хачмасской зон. В

богарных условиях Шеки-Закатальской зоны все группы сорта по спелости образуют относительно малое количество их по сравнению с Апшеронской и Куба-Хачмасской зонами.

Относительно большее количество клубеньков в Апшеронской, Куба-Хачмасской и Шеки-Закатальской зонах образовалось у ранне-спелых, среднеспелых и среднепозднеспелых сортов.

Среди изучаемых нами номеров сортообразцов и сортов ранне-спелых, среднеспелых и среднепозднеспелых групп фасоли большим количеством клубеньков в различных условиях отличались следующие сорта: Садагатлы (К-АзНИИЗ-53), Сакса б/в (К-5), Краснодарская 19305 (К-8), Голубка (К-278) и др.

Институт земледелия

Поступило 14. II 1978

Н. С. Эмиров

### ЛОБЈА СОРТ ХУСУСИЈАТЛАРИНИН ОНУН КӨКЈУМРУ БАКТЕРИЈАЛАР ИЛӘ ГАРШЫЛЫГЛЫ ҺАЈАТ (СИМБИОЗ) ТӘРЗИНӘ ТӘСИРИ

Лобја биткисинин сорт хусусијатларинин онун көкјумру бактеријалар илә симбиоз һајат (мүштәрәк һајат) тәрзинә тә сирини өјрәнмәк мәгсәдилә 1968—1970-чи илләрдә республикамызын мүхтәлиф зоналарында тәдгигат ишләри апарылмышдыр.

Апарылан тәдгигатлардан белә нәтичәјә кәлмәк олар:

1. Бүтүн лобја сортларында чохлу мигдарда көкјумру бактеријалар су вә гита режими нормал олан мәһсулдар торпагларда әмәлә кәлир.

2. Көкјумру бактеријалар республикамызын Абшерон, Губа-Хачмаз вә Шеки-Загатала зоналарында тезјетишән, ортајетишән вә ортакәчјетишән лобја сортларында ашкар олуимушдыр.

3. Бүтүн лобја сортларында көкјумру бактеријаларын максимум мигдары аичаг там чичәкләнмә, пахлаларын әмәләкәлмә вахтына дүшүр.

N. S. Amirov

### VARIETAL CHARACTERISTIC INFLUENCE OF BEAN ON ITS SYMBIOSIS WITH NODULE BACTERIA

Taking into consideration the importance of bean symbiosis with nodule bacteria during 1968—1970 we made corresponding studies on discovery of varieties and varietal sample forms with intensive nodule formation in different development phases and their largest number in different environments of the republic.

The most intensive nodule formation among all varietal sample groups was marked between budding and anthesis.

Among investigated varietal samples of bean the following varieties had the largest number of nodules in different environments Sadagatly, (cat. Azerbaijan Research Agriculture Institute—53), Saksa b/v (cat.—5), Krasnodarskaya 19305 (cat. 8), Golubka (cat.—278), etc.

УДК 531.167

ГЕНЕТИКА

М. А. МИКАИЛОВ, З. Г. РАГИМОВА

### К БИОЛОГИИ ВЕГЕТАТИВНОГО РАЗМНОЖЕНИЯ ХНЫ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР И. Д. Мустафаевым)

Хна—вечнозеленое кустарниковое растение. В настоящее время она широко культивируется в тропических и субтропических странах мира: Триполитании (Ливия), Иране, Индии, Египте, Алжире, Тунисе, Японии и др. [1, 2, 6].

Листья хны являются ценным сырьем. В косметике они используются в виде порошка для окрашивания волос, кожи, ногтей, рук, ног и в различных отраслях медицины. В составе порошка листьев хны установлено более 12 веществ, в том числе 0,2% красящих [5, 7].

В настоящее время мировое потребление порошка хны ежегодно превышает 8 тыс. т. Эта продукция получается из кустов хны, выращенных на плантациях путем семенного и вегетативного размножения. Таким путем, начиная с 1973 г. по настоящее время, в разных почвенно-климатических зонах Азербайджана и в других республиках СССР возделывается хна иранского экотипа [3, 4, 8].

### МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

В течение трех лет (1976—1978 гг.) сотрудниками лаборатории генетики и селекции Мардакянского дендрария АН Азерб. ССР и творческой группы в Нах. НЦ (Д. Мирзалиев, Т. Садыхов, М. Микайлов и др.) изучаются вопросы семенного и вегетативного размножения хны.

Для закладки опыта по вегетативному размножению хны иранского экотипа были использованы стеблевые черенки из 8—10-месячных кустов при длине 10—12 см. Стеблевые черенки для укоренения выращивались на стеллажах отапливаемых теплиц при температуре +20—25° в Ботаническом саду и в Нахичеванском научном центре в осенне-зимние периоды (октябрь—февраль) в субстрате плодородной почвы в трех вариантах (способах). В первом варианте черенки вертикально заделывались на 1/3 часть в субстрате нормально, т. е. апикальная часть черенка вверх, а базальная—вниз. Во втором варианте, наоборот, апикальная часть вниз, базальная—вверх. В третьем варианте черенки в горизонтальном положении заделывались в субстрате на глубине 2,0—2,5 см. В течение трех лет брались по 50 черенков для каждого варианта опыта. За опытными черенками велись соответствующий уход, наблюдение, учет корнеобразования на них, образование листьев, продолжительности вегетации и др.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные данные за годы исследования показывают, что в течение 8—9 месяцев кусты хны, завершая фазу развития, имеют в себе запас питательных веществ, в силу чего стеблевые черенки хны в осенне-зимние периоды дают лучшее укоренение и к началу мая для закладки плантации за 3—4 месяца формируются хорошо укоренившиеся растения.



Рис. 1. Молодые растения хны, выращенные из зимних стеблевых черенков к 17 марта 1977 г. на 125-й день от начала посадки их в почву теплицы № 2 Нахичеванского НЦ.

Так, в феврале (2 и 11) 1977 г. на стеллаже теплицы № 2 в Нахичеванском научном центре из посаженных 1500 стеблевых черенков к концу апреля этого же года получили 90—95% укоренившихся полноценных растений, имеющих высоту надземных частей 20—30 см и готовых к пересадке (рис. 1).

Из данных таблицы видно, что условия и способы выращивания оказывают определенное влияние на укореняемость и изменение полярности стеблевых черенков хны.

Так, годовалые стеблевые черенки хны, выращенные на стеллажах теплицы в условиях Бакинского ботанического сада в сероземной почве Апшерона при нормальной посадке черенков (т. е. апикальная часть черенка вверх, а базальная—вниз), дают свыше 83% укоренившихся, нормально развитых растений.

Однако, годовалые стеблевые зимние черенки хны, выращенные в условиях теплицы Нахичеванского научного центра в тяжеловатой почве при нормальной посадке (I вариант), дают свыше 90% укорене-

## Влияние способов и условия выращивания на укореняемость и изменение полярности у стеблевых черенков хны

№ варианта	Варианты опыта	Ботанический			Нахичеванский НЦ		
		Число исследован. черенков	Из них		Число исследован. черенков	Из них	
			укоренились	%		укоренились	%
1	Вертикальная посадка черенков: апикальная часть вверх, базальная—вниз	150	125	83,3	150	135	90,0
2	Вертикальная посадка черенков: апикальная часть вниз, базальная—вверх	150	25	16,6	150	31	20,6
3	Горизонтальная посадка черенков при глубине 2,0—2,5 см	150	41	27,3	150	51	34,0

нившихся, нормально развитых растений, пригодных к посадке на плантациях в начале мая.

Проведенные исследования показывают, что стеблевые черенки иранского экотипа имеют лучшую способность вегетативного размножения и дают большую укореняемость (83—95%), чем стеблевые черенки алжирского (23—63%) и египетского (6—33%) экотипов [4].

Биологические особенности стеблевых черенков иранского экотипа хны лучше проявляются при изучении свойства полярности черенков. Так, при нормальной посадке (I вариант) стеблевые черенки дают в 4—5 раз больше укоренения (80—90%), чем при тех же условиях, но высаженных во втором варианте, т. е. апикальной частью черенка вниз, а базальной—вверх (16—20%). Эти факты говорят о том, что под влиянием способа и условий выращивания свойство полярности у стеблевых черенков хны иранского экотипа дает больше изменений (16—20%), чем у алжирской (6—10%) и египетской (3—6%) экотипов [4].

В своем росте надземные и подземные части растений, выращенных из черенков с измененной полярностью (5—10 см) очень отстают от растений, выращенных из черенков при нормальной посадке (20—30 см). Стеблевые черенки в третьем варианте, выращенные при горизонтально-луночной посадке на глубине 2,0—2,5 см, дают от 27,3 до 34,0%, т. е. значительно больше укоренения, чем во втором варианте (16—20%). Причем, по росту растения, выращенные при горизонтальном способе посадки, имея больше 45 см высоты, с одного черенка дают 2—4 растения, этим самым коэффициент размножения в несколько раз увеличивается по сравнению с вертикальной посадкой (I вариант).

В третьем варианте опыта под влиянием почвенного покрова (2,0—2,5 см) полярность черенков в сильной степени изменяется, где

корнеобразование идет от апикальной и базальной частей черенка. Стебель и корнеобразование имеют место по длине черенка в 2—4 местах (см. рис. 2). Эти факты характеризуют биологические особен-

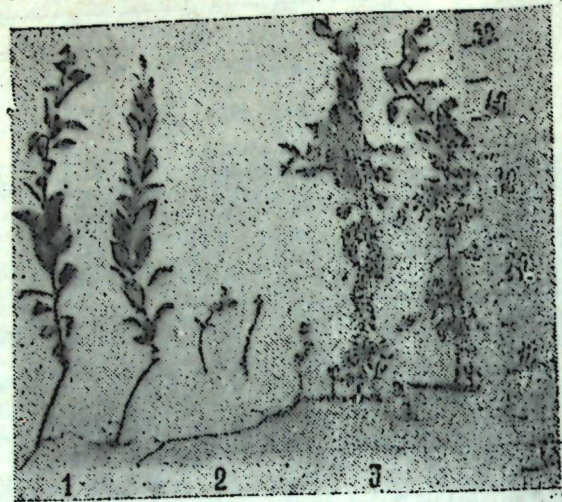


Рис. 2. Растения, выращенные из стеблевых черенков хны при трех вариантах опыта, в условиях теплицы Бакинского ботанического сада высотой свыше 40—45 см (1977 г.).

ности вегетативных частей хны и послужат ценным материалом для ее клоновой селекции.

#### Выводы

1. Проведенным исследованием выявлены сравнительно большие способности к укоренению стеблевых черенков хны иранского экотипа при вертикальной посадке (83—90%), чем египетского (6—33%) и алжирского (23—63%).

2. Установлено, что во втором варианте наследственное свойство полярности стеблевых черенков хны в субстрате плодородной почвы изменяется в меньшей степени в условиях Бакинского ботанического сада (16,6%), чем в Нахичеванском научном центре (20,6%).

3. Коэффициент вегетативного размножения зимних стеблевых черенков хны, имеющих важное значение для клоновой селекции при горизонтальном способе выращивания, увеличивается в 2—4 раза по сравнению с вертикальным (рис. 2).

4. Из 10—12-сантиметровых стеблевых черенков хны при соответствующем агроприеме в течение четырех месяцев (январь—апрель) выращиваются растения, пригодные для посадки на плантациях совхозов и колхозов республики (рис. 1).

#### Литература

1. Ахунзаде И. М., Иващенко И. М. Опыт освоения хны в Азербайджане. Труды АЗНИИМС, т. 1, 1949. 2. Алексеев В. П. Жур. „Субтропические культуры“, № 4, 1960. 3. Микайлов М. А. Жур. „Наука и жизнь Азербайджана“,

№ 2, 1965. 4. Микайлов М. А. „ДАН Азерб. ССР“, т. XXV, № 4, 1969. 5. Микайлов М. А. Биология размножения хны на Апшероне. Научные отчеты за 1961—1967 гг. 6. Mannete O. Na cultivazione della henna in Tripolitania. Append. t. II. mernoriti ed Indagini Solentis che, 1915. 7. Hege Gustav. Lawsonia Inermis L. illustrirte Nova vom Mittel Europa. München p. 707, 1926. 8. Perrot E. Des matieres usuelles du reige vegetabl, т. II. Paris, 1944.

Институт ботаники

Поступило 10. V 1978

М. Э. Микайлов, З. Г. Рагимова

#### ХЫНА БИТКИСИННИ ВЕКЕТАТИВ ЧОХАЛМА БИОЛОКИЯСЫНА ДАИР

Хына (*Lawsonia inermis* L.) чохиллик, хамишэ жашыл кол биткисидир. Газырда ону дунянын тропик ва субтропик өлкэлэринде кениш суратда бечэрирлэр. Онун жарнагы гиймэтли хаммал олуб, косметикада тоз халында боја маддеси кими истифадэ олуур.

1973-чү илдэн башлајараг Иран екотипли хына биткиси Азербайжанын мухталиф торпаг-иглим зоналарында тохум ва векегатив чохалма јоллары илэ бечэрилер. Хына биткисинни 10—12 см узунлугда кэсилмиш кевде гэлэмлэринин үзэринде 3 үсулла тэдигатлар апарылмышдыр.

Биринчи үсулла гэлэмин апикал инсэси јухары, базал инсэси исэ ашагы басдырылмышдыр.

Икинчи үсулла; биринчи үсулун экинэ, гэлэмин апикал инсэси ашагы, базалы исэ јухары басдырылмышдыр.

Үчүнчү үсулла гэлэмлэр 2,0—2,5 см дэринликде үфүги басдырылмыш ва онларын векегатив јолла чохалма коефисенти дикинэ басдырылмыш гэлэмлэрдэн 2—4 дэфэ јухары олмушдур.

M. A. Mikailov, Z. G. Ragimova

#### ON THE BIOLOGY OF THE VEGETATIVE PROPAGATION OF HENNA (*LAWSONIA INERMIS*)

The studies carried out have shown the greater rooting of stem cuttings of henna of the Iranian ecotype (83—90%) than that of the Egyptian (6—33%) and the Algerian one (23—63%) upon the vertical planting in the first case. In the second case the hereditary property of polarity of the cuttings is disturbed less under conditions of the Botany Garden (16,6%) than of the Nakhichevan Scientific Center (20,6%).

In the third case upon the horizontal planting the stem cuttings give more rooted plants (2—4 times more) than upon the vertical one. During the four months (January—April) upon the appropriate agrotechnical method and with the aim of the winter stem cuttings one can grow the plants suitable for the planting at the plantations.

З. И. ЯМПОЛЬСКИЙ

О НАСЛЕДОВАНИИ ВЛАСТИ В АТРОПАТЕНЕ

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

Полагали, что власть правителя Атропатены была наследственной в его семье. Сообщение, связанное с этим социально-политическим институтом (наследование власти), сохранилось в единственном источнике<sup>1</sup>, содержащем древнейшие сведения о юге нашей Родины, без которых работы историков и археологов были бы почти невозможны<sup>2</sup>.

В этом источнике о наследовании и преемственности власти правителя Атропатены сказано: η διαδοχη<sup>3</sup>. Перевод этого сообщения опубликован в следующем виде: „наследование сохраняется в его семье“<sup>4</sup>. Но η διαδοχη не означает наследование в семье преемниками-родственниками, а значит „преемственность от предшественника“, „следование“, „смена“, „наследование“. Это древнегреческое понятие-слово не указывает на то, что преемственность или наследование власти атропата связаны с родственными отношениями. В данном сообщении ничего не сказано о семье правителя Атропатены.

В том же сообщении отмечено, что с правителями соседних государств преемники (не потомки) атропата „πολιταμενων επιγα μίας“<sup>5</sup> „вступали в браки“<sup>6</sup>. Даже если такой перевод считать точным<sup>7</sup>, в данном сообщении не упоминается о родственниках (семье) атропатов.

В данном источнике нет сведений о наследовании власти атропатов в их семьях. Это видно из того, что автор этого же источника четко различает преемственность, в которой „преемники“ (τους διαδεξαμενους) были не родственниками, от преемственности, в которой преемниками являлись „потомки“ от οβεπυοι<sup>8</sup>.

<sup>1</sup> Страбон География. М., 1964; Г. А. Стратановский. Страбон и его „География“, там же; W. Aly, Strabon von Amaseia. München, 1950.

<sup>2</sup> Г. А. Стратановский. Ук. работа, стр. 780.

<sup>3</sup> Strabonis geographica, Parisiis. 1853; XI, 13, 1.

<sup>4</sup> Страбон. География. М., 1964, стр. 493.

<sup>5</sup> Там же.

<sup>6</sup> Там же.

<sup>7</sup> См. επιγα μίας—договор между двумя государствами, по которому граждане их имели право заключать между собою браки. А. Д. Вейсман. Греческо-русский словарь СПб., 1894, кол. 484.

<sup>8</sup> Strabon's Geographica. XV, 3, 24.

Вопрос о том, была ли власть атропатов наследственной, имеет большое значение для понимания государства и права древнего Азербайджана. Поэтому предлагаемое уточнение понимания источника, вероятно, заслуживает внимания.

Институт истории

Поступило 26. IV 1978

З. И. Ямпольски

АТРОПАТЕНАДА ҺАКИМИЈЭТИН ИРСИЛИЈИ

Атропатена һөкмдарларынын ирсэн һакимијэтэ кечмэ гәјдасынын сүләлә характериндә олдуғу куман едиллирди. Лакин бу барәдә мә'лумат верән мәнбәләрин тәһлили бу фикри рәдд едир.

S. Jampolski

POWER INHERITANCE IN ATROPATEN

It has been considered that the order of power by Atropaten rulers was dynastic. The analysis of the record informing us of it denies the above-mentioned.

Г. ДЖ. АЛИБЕЙЛИ

## УЧАСТИЕ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ ССР В ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ОТНОШЕНИЯХ СОВЕТСКОГО СОЮЗА С АФГАНИСТАНОМ

(Представлено академиком АН Азербайджанской ССР А. С. Сулбатзаде)

Советская технико-экономическая и финансовая помощь, развивающимся странам является составной частью внешнеполитического курса нашего государства, основанной на принципах мирного сосуществования государств с различными социально-политическими системами и пролетарском интернационализме, вытекает из гуманного характера социалистического строя, укрепляет антиимпериалистический фронт и взаимовыгодное международное экономическое сотрудничество.

В деле советско-афганского технико-экономического сотрудничества наряду с другими республиками принимает участие и Советский Азербайджан.

Победа Великой Октябрьской социалистической революции ознаменовала исторический поворот в судьбах всех народов и народностей России, в том числе и азербайджанского народа. За период после установления советской власти в Азербайджане, наша республика превратилась в край многоотраслевой индустрии, высоко развитого сельского хозяйства и самобытной социалистической культуры. Достаточно сказать, что за период после установления социалистического строя, производство промышленной продукции в нашей республике возросло в 123 раза, а производство сельского хозяйства более чем в 6 раз. За годы советской власти Азербайджан шагнул от сплошной безграмотности к всеобщему среднему образованию. В настоящее время в 17 высших учебных заведениях республики занимается свыше 100 тыс. студентов, в том числе 1700 юношей и девушек из 72 стран мира<sup>1</sup>. Эти успехи дают возможность Советскому Азербайджану внести свой весомый вклад в дело развития технико-экономического и культурного сотрудничества СССР со странами третьего мира, и прежде всего с сопредельными восточными странами.

В настоящее время Советский Азербайджан экспортирует 350 видов промышленных изделий республики в 65 стран мира, в том числе в Афганистан. Из года в год расширяются экономические, научно-технические и культурные связи Азербайджанской ССР с зарубежными странами. Республика успешно приняла участие во многих международных ярмарках, в том числе на ярмарках в Пловдиве, Лейпциге, Багдаде, Каире, Дамаске, Дели и др. За последние годы в Баку были проведены 24 иностранных специализированных выставки и научно-технических симпозиума.

<sup>1</sup> «Бакинский рабочий», 6 ноября 1977.

Советский Азербайджан, командуя квалифицированных специалистов, тем самым оказывает содействие сооружению ряда промышленных предприятий и сельскохозяйственных объектов, а также выявлению и освоению природных ресурсов Афганистана. Важное место занимают разведка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений в северных районах Афганистана. Многие специалисты из Советского Азербайджана успешно сотрудничали со своими афганскими коллегами в проведении геолого-поисковых работ на нефть и газ, а также эксплуатации газовых месторождений в районах Мазари-Шарифа, Шибиргана, Сари-Пуля и др.

В апреле 1961 г. из разведочной скважины, пробуренной с участием советских специалистов, в том числе нефтяников Баку, в местечке Ходжа-Гогердаге забил фонтан природного газа мощностью 500 тыс. м<sup>3</sup> в сутки<sup>2</sup>. Выявление и освоение нефтеносных районов Афганистана имеет важное социально-экономическое значение. На газовых промыслах нашли себе работы сотни жителей, особенно северных районов страны. На базе газовой развиваются отрасли нефтехимической промышленности, в создание которой внесли свой вклад и специалисты Советского Азербайджана.

Большое значение для развития этой отрасли имеют поставки Азербайджаном нефтяного оборудования и различных машин. Достаточно сказать, что ежегодно в эту страну поставляются буровые установки, трубопроводы, замки, буровые клапаны, штрапы, долота разные, нефтяные инструменты и трубы разного диаметра, электродвигатели, светильники, распредустройства, нефтепродукты и другие на сумму в пределах 4 млн. руб.

Представители из Азербайджана Ф. Керимов и другие в составе группы советских специалистов оказывали помощь Афганистану в сооружении автомагистралей Тургундт—Кандагар через Герат, современных шоссейных дорог с твердым покрытием Кызыл-кала—Кабул и Пули Хумры—Мазари—Шериф, имеющих важное экономическое значение для установления надежных связей между отдельными районами страны. Эти дороги призваны сыграть особую важную роль и потому, что из-за отсутствия железнодорожных путей и внутренних водных магистралей, автомобильный транспорт является основным средством пассажирских перевозок, транспортировки внутренних грузов и грузов международного назначения.

В суровых климатических условиях, строительство ирригационных комплексов создает возможность развития сельского хозяйства современного Афганистана. Выращивание сельскохозяйственных культур в большинстве пригодных для земледелия районов этой страны возможно только в условиях применения искусственного орошения. Исходя из этого афганское правительство придавало большое значение сооружению ирригационных систем. В этой связи ирригационные системы в Нангархской провинции и в районе Сарде, сооруженные при финансово-техническом содействии СССР, имеют огромное экономическое значение, ибо они создают возможность для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. В этой важной области советско-афганского сотрудничества наряду с представителями других братских республик принимали участие и азербайджанские специалисты, которые

<sup>2</sup> Л. Б. Теплинский. 50 лет советско-афганских отношений. М., 1971, стр. 154.

оказывают помощь Афганистану также в сооружении, эксплуатации других промышленных, сельскохозяйственных комплексов и объектов инфраструктуры.

Важнейшая проблема, стоящая перед Афганистаном в связи с развитием его экономики и культуры — подготовка квалифицированных кадров, без которых невозможно достигнуть серьезных успехов в деле социально-экономического прогресса и ломки колониальной структуры экономики страны. И в этом вопросе сотрудничество с Советским Союзом открывает перед Афганистаном широкие перспективы. В отличие от развитых капиталистических стран страны социалистического лагеря и в первую очередь Советский Союз всегда стремился к оказанию эффективной помощи в деле подготовки национальных кадров — решающего фактора в деле завоевания экономической независимости дружественного Афганистана.

Подготовка технических специалистов в Афганистане с помощью СССР осуществляется созданием Кабульского политехнического института и техникумов, командированием афганских студентов на учебу в Советский Союз для прохождения курсов повышения квалификации, а также в процессе строительства промышленных объектов, сооружаемых при содействии нашей страны. В решении этого важного социально-экономического вопроса принимает участие и Азербайджанская ССР.

Еще в 1959 г. первая группа практикантов из Афганистана прошла практику на различных промышленных предприятиях Баку. В последующие годы афганских специалистов регулярно посылали в Баку на практику и для прохождения курсов повышения квалификации, все чаще стали направлять юношей и девушек из Афганистана для учебы в вузы Азербайджана.

За эти годы 39 человек из Афганистана учились и успешно окончили Азербайджанский Государственный университет им С. М. Кирова, Институт нефти и химии им. М. А. Азизбекова и Бакинский политехнический институт им. Ч. Ильдрима.

Советский Азербайджан оказывал помощь Афганистану и в вопросе подготовки национальных научных кадров. Так, в Азгосуниверситете и в Институте нефти и химии семь человек успешно окончили аспирантуру и защитили кандидатские диссертации в области геологии. Эти ученые-геологи успешно работают в Министерстве горных дел и промышленности, а также в Кабульском политехническом институте и в других учебных заведениях Демократической республики Афганистан.

Сотрудничество в этой области осуществлялось и путем командирования в Афганистан педагогов из Азербайджана на преподавательскую работу. С 1963 по 1976 гг. только по линии Министерства высшего и среднего специального образования республики в Кабульский политехнический Институт были направлены 44 человека, которые оказывали помощь в преподавании химии, геологии полезных ископаемых, русского языка и других дисциплин. С 1971 по 1973 гг. успешно трудились в этом первом техническом учебном заведении Кабула чл.-корр. Академии наук республики доктор геолого-минералогических наук К. М. Султанов в качестве Советника Политехнического института и канд. филологических наук О. Бабаев в должности зав. кафедрой русского языка указанного института.

Азербайджанский институт нефти и химии им. М. А. Азизбекова взял шефство над Кабульским политехническим институтом, помогая ему эффективно организовать обучение студентов новейшим научно-техническим достижениям.

Большой отряд выпускников восточного факультета Азербайджанского государственного университета работал и продолжает работать в качестве переводчиков на строительстве различных народнохозяйственных объектов Афганистана, сооружаемых при содействии Советского Союза, оказывая помощь в установлении дружественных и деловых контактов между специалистами двух стран.

Таким образом советский Азербайджан вносит достойный вклад в укрепление традиционных добрососедских советско-афганских отношений, тем самым способствует развитию взаимовыгодного экономического сотрудничества, а также укреплению мира и взаимопонимания в районе Среднего Востока.

Институт  
НБ и СВ

Поступило 28. III 1978

Н. Ч. Элибейли

#### АЗЭРБАЙЧАН ССР-ин СОВЕТ ИТТИФАГЫНЫН ЭФГАНЫСТАНЛА ТЕХНИКИ-ИГТИСАДИ ЭМЭКДАШЛЫГЫНДА ИШТИРАКЫ

Мәгаләдә Совет Иттифагынын техники-игтисади көмәји илә Эфганыстанда сәнајә мүүссисәләри, кәнд тәсәррүфаты гургуларынын тикилмәси вә истисмарында, милли эфган мүүтәхәссисләринин һазырланмасында Азәрбајчан ССР-ин ролундан бәһс олуур.

H. J. Alibeyli

#### THE ROLE OF THE AZERBAIJAN SSR IN THE STRENGTHENING OF THE SOVIET AFGHANISTAN TECHNICAL AND ECONOMICAL COOPERATION

The article deals with the role of the Soviet Union in helping Afghanistan to build industrial institutions, agricultural plants and their exploitation and the training of Afghanistan national specialists.

Ә. К. ӘМӘДОВ

„ДӘДӘ ГОРГУД“ ДАСТАНЫНДА БӘ'ЗИ КЕЈИМЛӨР ҺАГГЫНДА

(АзәрбајҶан ССР ЕА академики Н. Араслы тәғдим етмишидир)

Орта әср АзәрбајҶан тарихинин ичтиман-игтисади мүнәсибәтләринин вә мәишәтинин мүхтәлиф сәһәләринин өјрәнмәк үчүн „Дәдә Горгуд“ дастаны гижмәтли мәнбәдир. „Дәдә Горгуд“ дастаны һәр шәјдән әвиәл бәдин әсәрдир, бурада тәсвир олуан һадисәләр мүүјән дәрәчәдә реал олса да, тарихи факт кими гәбул едилә билмәз. Лакин дастандакы кејим вә бәзәк нүмунәләри һаггындакы мә'луматлар чәмијәттә мөвчуд олан синфи фәргләри, халгын мәдәни сәвијјәсинин вә елми-техники тәрәггинин ролуну ајдынашдырмаг үчүн олдугча әһәмијәтлидир.

„Дәдә Горгуд“да тәсвир олуан кејимләри ики һиссәјә—алт вә үст кејимләринә бөлмәк олар. Алт кејимләри ичәрисиндә көјнәјин ады чәкилир. Көјнәјин кејим комплекси сырасына дахил олмасы фактыны дастандан кәтирилән ашагыдакы мисаллар тәсдиг едир: „Бәјрәк буна бир көмләк багышламыш иди, кејмәзди сахларды. Варды көмләки гана-гуна батырды“ [1] вә Јахуд „Ағачдан кәми јондум, көмләјим чыхарыб јелкән гурдум“ [2]. Һәр ики һалда көјнәјин кејим комплекси сырасында өзүнә мөһкәм јер тутдуғу мә'лум олур.

Этнографик мүнәһидәләр көстәрир ки, „Дәдә Горгуд“ дастанында тәсвир олуан көјнәкләр һеч бир дәјишиклијә уғрамадан XIX әсрин әввәлләринә гәдәр азәрбајҶанлылар арасында сахланылмышдыр.

„Дәдә Горгуд“ дастанында истәр киши вә истәрсә дә гадын туманы барәдә ајрыча мә'лумата раст кәлмирик. Анчаг о дөврүн шалварлары һаггында ашагыдакы мисаллар мүүјән тәсәввүр јарадыр: „Чиласын гоч јикитләрә галаба өлкә верди. Шалвар верди“ [3], даһа сонра „ал мәхмуру шалварлы“ [4] вә „маһмуду шалварлы“ [5]. Дастанда анчаг гырмызы рәнкли шалварын ады чәкилир. Ола билсин ки, шалвар тәкчә гырмызы јох, башга рәнкли парчалардан да тикилирди. Шүбһәсиз, бичим вә тикилмә хүсусијәтләринә көрә дә шалварлар мүхтәлиф олмушдур.

Дастанда чүббә вә чуханын да адлары тез-тез чәкилир, лакин бу кејимләрин кениш вә там тәсвири верилмир. Этнографик материаллардан чүббәнин узунәтәкли, еили үст палтары [6] олдуғу мә'лумдур. Чүббәнин бели бәдәнә тәрәф сыхылыр, белдән ашагы исә кенәлир вә диздән хејли ашагыны өртүрдү. Јахасы—„гапысы“ исә боғаздан башлајараг гуршагдан бир аз ашагыја гәдәр дүјмәләнирди. Чүббәләргыса вә узунголла, Јахуд голсуз олурду. Бә'зи мүүәллифләр чүббәнин јалныз киши кејими олдуғуну иддиә едир [7]. Бунун әкинә олараг, „Дәдә Горгуд“ дастанында чүббәнин кишиләрә Јанашы, һәм дә гадынларын кејиди ајдын олур. Бу фикри тәсдиг етмәк үчүн дас-

тана мүрачәт едәк: „Бөјлә декәч гыз (һамап) таныды, билди ки, Бәјрәкдир. Чүббәсилә, чухасилә Бәјрәјин ајагына дүшдү“ [8]. Даһа сонра „Хан гызы көрдү ким, Газан кәлир, Јумурланыб Јериндән уру дурду, самур чүббәсини әјнинә алды, Газана гаршы кәлди“ [9].

Дастандан мә'лум олур ки, чүббә мүхтәлиф нөв вә кејифијәтли парчалардан әләвә, һәмчинин самур дәрисиндән дә тикилирди [10]. Көрүнүр, бу гижмәтли хәз дәри АзәрбајҶана кәнардан кәтирилмишидир.

Дастанда дәфәләрлә ады чәкилән кејимләрдән бири дә чухадыр: „Чиласын әрәнләрә гала, өлкә верди, чүббә, чуха верди“ [11], даһа сонра „чуха чырғаб кејирди“ [12]. Адәтән, чуха чүббәдән хејли узун тикилирди, онун ики нөвү—ади вә „доггузлама“ мә'лум иди [13].

Доггузлама чуханын әтәји доггуз гырчындин ибарәт иди. Чуханын гуршага гәдәр олан һиссәсин бәдәнә тәрәф сыхылыр, әтәк һиссәсин исә арха вә јанлардан бүзмәли, габагдан исә бүзмәсиз олмагла чуханын гуршага гәдәр олан һиссәсинә тикилирди. Чуханын Јахасынын анчаг Јухары һиссәсин дүјмәләнир, әтәк һиссәсин исә ачыг олурду. Чуханын голлары чиндән кен, биләјә тәрәф ендикчә даралырды. Бу һәм киши вә һәм дә гадын кејими иди.

Л. З. Будагов һеч бир әсасы олмадан чуханын христиан монахларынын үст палтары олдуғуну иддиә едир [14]. Анчаг этнографик материаллар көстәрир ки, христиан монахларынын үст кејимләринин чуха илә һеч бир охшарлығы олмамышдыр. Оларын үст палтары мүсәлман руһаниләринин кејиди әбаја вә гәбајә бәизәмишидир.

„Дәдә Горгуд“ дастанында һаггында һисбәтән чох данышылан кејимләрдән бири дә кафтандыр. Ашагыдакы мисал кафтанын формасы һаггында мүүјән фикир сөјләмәјә имкан верир: „Вардылар Бәјрәјин гафтаны вармыш (кәтирдиләр) буна вердиләр. Алды кејди. Боју бојуна (Јагышды), бели белинә (Јагышды), голу-голуна Јагышды“ [15]. Кафтанын һәм узун вә һәм дә гыса нөвү мә'лум иди. Бунларын һәр икиси голлу олуб, габагы ачыг тикилирди. Гара вә көј рәнкли истисна олмагла, кафтан һәр чүр рәнкли парчадан тикилә биләрди. Дастанда ән чох ағ вә гырмызы рәнкли кафтанлардан данышылыр. АзәрбајҶанлыларынкындан фәргли олараг, гоншу халгларын кафтанларынын әтәкләри арха һиссәдән Јарыг—„Јыртычлы“ [16] олурду.

Кафтанын үстүндән гуршаг баглајырдылар. Дастанда гуршагын ады чәкилмәсә дә, „Гантуралы алтунлу инчә кәтан безини белинә сарыды“ [17] сөзләриндән бурада кәтандан һазырланмыш вә гызылла бәзәдилмиш инчә гуршагдан сөһбәт кетдији ајдын олур. Кафтанын гәдимдә АзәрбајҶанда кениш Јаылмыш кејим олдуғуну башга мүүәллифләр дә тәсдиг едир [18]. Мүхтәлиф ичтиман-игтисади амилләрин тәсири нәтичәсиндә кафтан АзәрбајҶанда еркән арадан чыхмышдыр. Күрк [19] вә Јапынчы—„кәпәнәк“ [20] дә әһалинин кејимләри сырасына дахил иди. Күрк хырдабујнузлу һејванларын дәрисиндән һазырланыр вә гышы сојуг олан рајонларда кејилирди. Јапынчы исә, әсәсән нахырчы вә чобанларын Јатачаг вә бүрүнәчәк вәсанти олмушдур.

Дастанда һәмчинин киши вә гадын баш кејимләри һаггыда да данышылыр. Баш кејиминдән истифадә етмәк гәти ән'әнә шәклини алмышды. Дастанда башычыг вәзијәттә анчаг әсирләр вә диләнчиләр тәсвир едилмишидир. Халгарын баш кејими тач адланырды. Нисбәтән варлы адамлар, хүсусилә бәләр башлары а сарыг (чалма)—„долбәнд“ кејирдиләр [21]. Сарыглар бир-бириндән багланма тәрзинә, материалына вә рәнкинә көрә фәргләнирди. Дастанда ән чох гара рәнкли сарыглардан данышылыр. Шәрг өлкәләриндә сарыгын минә Јахын фор-



масы олмушдур [22]. Элбэттә, Азәрбајчанда бунларын һамысы олмаса да, мүүјән гисми мә'лум иди. Баш кејимләринин дикәр нөвү исә бөрк [23] адланырды. Бу кејим өз харичи көркәминә көрә дәбилгәјә бәнзәјир, әсасән кечәдән тикилирди. Баш кејимләри сырасында күлаһ [24] вә нигабын да [25] адлары чәкилир. Күлаһ өјәч дәрисиндән һазырланырды. Нигаб исә баша салынан өртү иди. Дастанда нигабын ән аз јајылан киши баш кејими олдуғу көстәрилир. Абидәдә Бизансың һаким тәбәгәләринин башларына шапка кејиди гејд едилир.

Дастанда һәмчинин гадын баш кејимләринә дә тохунулмушдур. Гадынлар аиләдә башларына ади өртүк өртмүш вә јашмагсыз кәзмишләр. Анчаг аиләјә јашлы кишиләр кәлдикдә вә ја аиләдән кәнара, чәмијјәт ичәрисинә чыхдыгда башларына өз зөвгләринә, ичтимай вә зијјәтләринә мұвафиг олан баш кејимләри кејмишләр. Гадын баш кејимләриндән дуваг, јашмаг вә чәмбәрин ады чәкилир [26]. Јашмаг хүсуси баш кејими олмамышдыр. Адәтән гадынлар өзләриндән јашлы киши вә гадын көрдүкдә баша өртүлән өртүјүн чәнәнин алтындан кечән һиссәси илә анчаг ағызларыны өртмүшләр. Дуваг исә нишанлысы евинә көчүрүлән гызын башына салынан гырмызы рәнкли өртүк олмушдур.

Дастанда һәмчинин чәмбәр адлы баш кејими һаггында данышылыр. Азәрбајчанча нәшр едилмиш лүғәтләрдә чәмбәрин гадын баш кејими олмасы көстәрилмир. Анчаг етнографик материаллара әсасланараг чәмбәрин сон вахтлара гәдәр Азәрбајчан гадынлары тәрәфиндән кејилән динкә олдуғуну кұман етмәк олар. Гадынлар кечәлик адланан баш кејими дә кејирдиләр.

„Дәдә Горғуд“ дастанында бир нечә нөв ајаггабынын—башмаг [27], әдик [28], согман [29] вә нәһајәт, сәрмузәнин [30] ады чәкилир. Башмаг вә сәрмузә гадын ајаггабысы кими тәгдим едилсә дә, бу ајаггабыларын һәмчинин кишиләр тәрәфиндән кејилдијини сөјләмәк олар. Әдик исә чәкмәни хатырладан узунбоғазлы киши ајаггабысы иди. Согман ајағын топуға гәдәр олан һиссәсинә кејилирди.

Тачирләр („бәзирканлар“) истисна олмагла [31] чәмијјәтин әксәр зүмрәләринин кејимләри бир-бириндән анчаг материалларын кејфијјәти илә фәргләнирди. Анчаг итгисади мұлаһизәләрлә әлагәдар олараг, варлылар өз кејимләрини кен вә узун, касыблар исә дар вә гыса тикидириләр.

Тикилишиндә мұһүм фәрг олмајан бәзи кејимләри кишиләрлә јанашы, гадынлар да кејирдиләр. Гадын кејимләри киши кејиминдән парчаларын һисбәтән зәрифлији вә бәзәкләрин боллуғу илә фәргләнирди.

„Дәдә Горғуд“ дастанында адлары чәкилән кејимләрин кејли һиссәси демәк олар ки, бүтүн шәрг өлкәләри үчүн характерик олмушдур. Бу охшарлыг Азәрбајчан илә Шәрг халглары арасында мөвчуд олан әлагәләрин кениш олдуғуну көстәрир. Элбәттә, һәр бир өлкәнин усталары халгын зөвгүнә, тәбии-чографи шәраитин тәләбинә ујғун олараг бу кејимләрин бичиминдә мүүјән дәјишикликләр етмишләр. Бүтүн нөвләрдән олан кејимләрин һазырланмасында чөл вә ев һејванларынын дәрисиндән, памбыг, јун, ипәк вә кәтандан тохунмуш парчалардан истифадә едилмишдир. Палтарларын бир гисмини евдә гадынлар, бәзиләрини исә дәрзиләр тикириләр.

„Дәдә Горғуд“ дастанындан чәмијјәтин мүүјән тәбәгәләринин косметика вә бәзәкләрдән дә истифадә етдији ајдын олур. Адәтән, Гадынлар дырнагларыны бојајыр, әлләринә хына гојур, көзләринә исә

сүрмә чәкирдиләр. Сачларыны һөрүр вә һөрүкләрини архаја атырдылар. Бармагларына үзүк кечирилдиләр. Дастанда һәмчинин кишиләрин дә үзүк тахдығы, гулагларына исә гызыл тәнә—„алтун күпә“ [32] кечирдикләри көстәрилир.

Үзүкдән һәмчинин амулет кими дә истифадә едилмишдир [33].

Матәмлә әлагәдар олараг гара вә көј рәнкли палтарлар кејилир, һәр чүр бәзәкләрдән имтина едилирди [34].

„Дәдә Горғуд“ дастанындакы гәһрәманларын кејимләри орта әсрләрдә Азәрбајчан халгынын јүксәк мәдәнијјәтә малик олдуғуну көстәрир.

Әдәбијјат

1. Китаби-Дәдә Горғуд, Бақы, 1962, сәһ. 53; 2. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 108; 3. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 41; 4. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 39; 5. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 82; 6. Азәрбајчан дилиндә әрәб-фарс сөзләри лүғәти, Бақы, 1967, сәһ. 260; 7. Афганско-русский словарь, М., 1956, сәһ. 321; 8. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 66; 9. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 75; 10. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 75; 11. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 41; 12. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 130; 13. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 111; 14. Будагов Л. З. Сравнительный словарь турецко-татарских наречий, т. 1, Слб, 1869, сәһ. 492; 15. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 60; 16. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 52; 17. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 96; 18. Фасмер М. Этимологический словарь русского языка, т. П, М., 1967, сәһ. 212; 19. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 40; 20. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 78; 21. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 15; 22. Богданов Л. Ф. Персия. СПб. 1909; 23. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 102; 24. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 40; 25. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 96; 26. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 104, 14, 47, 76; 27. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 14; 28. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 117; 29. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 110; 30. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 76; 31. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 145; 32. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 40; 33. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 118; 34. Китаби-Дәдә Горғуд, сәһ. 53.

Тарих Институту

Алымшыдыр 21.IV 1977

А. К. Ахмедов

## СВЕДЕНИЯ ОБ ОДЕЖДЕ В ЭПОСЕ

### „КНИГА МОЕГО ДЕДА КОРКУТА“

В эпосе „Книга моего деда Коркута“ кроме социально-экономических событий отражены также материальные стороны быта народа—одежда и украшения.

В эпосе упоминаются рубаха (кемләк), джуббә (шуба), кафтан, чуха (род верхней одежды), шаровары, бурка (япынджи), тулуп-кюрк, обувь разного назначения, именуемая по разному. Говорится о разнообразии головных уборов, среди которых чалмы различных форм и видов занимали основное место.

Во многом мужская и женская одежда имеет сходство. Вся одежда, головные уборы и обувь изготовлялись из хлопка, шерсти, шелка, льна, выделанных шкур домашних диких животных.

Из украшений упомянуты изделия из золота, серебра с драгоценными камнями различных цветов, из косметических средств, в основном растительного происхождения.

По покрою одежда богатых и бедных была тождественна, но у первых она шилась из дорогих, а у вторых—из дешевых и грубых материй.

По эпосу одежда, обувь и головные уборы изготовлялись как в домашнем хозяйстве, так и квалифицированными мастерами.

А. К. Akhmedov

## DATA ON GARMENTS IN THE EPOS OF „DEDE—KORKUT“

The epos mentions various over- and underclothes made of cotton, wool, silk, flax and curled skins of domestic and wild animals. Men's and women's attire was similar in many features.

The garments of the poor and of the rich were identical in cut but for the rich they were made of expensive materials and for the poor—of coarse and cheap ones.

All the types of clothes and footwear were manufactured both in household and by the skilled masters.

## МҮНДЭРИЧАТ

### Ријазитјат

- Ф. В. Нүсөјнов, К. Гилденбранд теореминин күчлэндирлэмэсн 3  
 С. К. Абдуллајев, Чохөлчүлү сингулјар операторунун чөклин һөлдөр  
 фозаларында мөндүдлүгү һаггында 7

### Јарымкечирчиләр физикасы

- Һ. Б. Абдуллајев, А. З. Абасова, К. Ә. Әскөров, Ф. А. Зантов,  
 Л. И. Соловјова, В. И. Стафејев, Галлиум селен монокристалынын  
 спектрал характеристикасына гамма вэ электрон шүалаишасынын тәсирн 11  
 Фирүзә һашымзадә, А<sup>111</sup>В<sup>V</sup> жарымкечирчиләриндә дешикләрин полјар  
 оптик фононлардан сәпилмәсн 14  
 М. И. Әлијев, З. И. Сүләјманов, Ф. З. Нүсөјнов, З. С. Нәсә-  
 нов, AgNiSe<sub>2</sub>, AgNiTe<sub>2</sub>, AgCrSe<sub>2</sub> вэ AgCrTe<sub>2</sub> бирләшмәләринин термографик  
 үсулла тәдгиги 18

### Гејри-үзвү кимја

- И. Р. Әмирасланов, Х. С. Мәммәдов, Е. М. Мөвсүмов, Һ. Н.  
 Нәчәфов, А. А. Мүрсәлијев, Күмүш (I) п-аминобензоат координасион по-  
 лимерләринин кристал вэ молекулјар гурулушу 23  
 З. Һ. Зүлфугаров, Д. М. Гәнбәров, Д. К. Бәнев, Шабазитин  
 синтези вэ онун катион әвәзолуиша формаларынын етанолун дешидратлашма  
 реаксиясында каталитик активлији 26

### Үзвү кимја

- А. С. Казымов, М. М. Мөвсүмзадә, З. А. Сәфәрова, Тенкло-  
 пентенилтенклопентанонун синтези вэ оксидләшмәсн 31  
 Т. Г. Ханмәммәдов, О. Б. Абдыјев, Ф. Д. Нәсәнов, Фурфурн-  
 лиденасетонун литума алкоһолјат иштиракилә полимерләшмәсн 36  
 А. М. Мустафајев, Н. Р. Адикөзәлов, М. М. Нүсөјнов, Тәр-  
 кибиндә чохлу бром олан битсиклик дикарбон туршуларынын синтези вэ туршу-  
 луг хассәләринин тәдгиги 40

### Нефт кеолокијасы

- Т. Ј. Баһаров, Т. М. Нүсөјнов, Т. Н. Сарачов, Палчыг пилпиләсн  
 дәннз нефт јатагынын әсас структур элементләри 46

### Стратиграфија

- Г. И. Аллаһвердијев, Кичик Гафгазын мәркәзиндә апт-алб јашлы вул-  
 канокен-чөкмә сүхурларын олмасы һаггында 52

### Минералокија

- Ад. А. Әлијев, М. М. Вәлијев, О. Б. Сәфәрова, Б. В. Муста-  
 фазадә, Пиккеринкит бојадаг палчыг вулканында биринчи тапынтыдыр 56

### Селексија

- Н. С. Әмиров, Лобја сорт хусусијјәтләринин онун көкјумру бактеријалар  
 илә гаршылыгы һәјат (симбиоз) тәрзинә тәсирн 61

### Кенетика

- М. Ә. Микајылов, З. Г. Рәһимова, Хына биткисинин векетатив чо-  
 халма биолокијасына даир 65

### Азәрбајчан тарихи

- З. И. Јамполски, Атропатенада һакимијјәтин преслији 70  
 Һ. Ч. Әлибәјли, Азәрбајчан ССР-ин Совет Иттифагынын Әфғанистанла  
 техники-игтисади әмөкдашлығында иштиракы 72

### Етнографија

- Ә. К. Әһмәдов, «Дәдә Горгуд» дастанында бәзи кејимләр һаггында 76

## СОДЕРЖАНИЕ

### Математика

- Ф. В. Гусейнов. Усиление теоремы К. Хильденбранда . . . . . 3  
 С. К. Абдуллаев. Об ограниченности многомерного сингулярного оператора в пространствах Гельдера с весом . . . . . 7

### Физика полупроводников

- Г. Б. Абдуллаев, А. З. Абасова, К. А. Аскеров, Ф. А. Зантов, Л. И. Соловьева, В. И. Стафеев. Влияние гамма- и электронного облучения на спектральные характеристики моноселенида галлия . . . . . 11  
 Фируза М. Гашимзаде. Рассеяние дырок в полупроводниках  $A^{III}B^V$  на полярных оптических фононах . . . . . 14  
 Чл.-корр. АН Азерб. ССР. М. И. Алиев, З. И. Сулейманов, Ф. З. Гусейнов, З. С. Гасанов. Термографические исследования  $AgNiSe_2$ ,  $AgNiTe_2$ ,  $AgCrSe_2$  и  $AgCrTe_2$  . . . . . 18

### Неорганическая химия

- И. Р. Амйрасланов, чл.-корр. АН Азерб. ССР Х. С. Мамедов, Э. М. Мовсумов, Г. Н. Наджафов, А. А. Мурсалнев. Кристаллическая и молекулярная структура координационного полимера *n*-аминобензоата серебра (I)— $[H_2NC_6H_4COOAg]_n$  . . . . . 23  
 Чл. корр. АН Азерб. ССР З. Г. Зулфугаров, Д. М. Ганбаров, Д. К. Бенев. Синтез и каталитическая активность катонзамещенных форм шабазита в реакции дегидратации этанола . . . . . 26

### Органическая химия

- А. С. Кязимов, чл.-корр. АН Азерб. ССР. М. М. Мовсумзаде, З. А. Сафарова. Синтез и эпексидирование циклопентенилциклопентанона . . . . . 31  
 Т. К. Ханмамедов, О. Б. Абдыев, Ф. Д. Гасанов. Полимеризация фурфурилиденацетона в присутствии алколюлятов лития . . . . . 36  
 А. М. Мустафаев, Н. Р. Адигезалов, М. М. Гусейнов. Синтез и исследование кислотных свойств полибромсодержащих бициклических дикарбоновых кислот . . . . . 40  
 Т. Ю. Багаров, Т. М. Гусейнов, Т. Н. Сараджев. Основные структурные элементы морского нефтяного месторождения «Грязевая сопка» . . . . . 46

### Стратиграфия

- Г. И. Аллахвердиев. О наличии вулканогенно-осадочных отложений аптальбского возраста в центральной части Малого Кавказа . . . . . 52

### Минералогия

- Ад. А. Алиев, М. М. Велиев, О. Б. Сафарова, Б. В. Мустафазаде. Пиккерингит—первая находка на грязевом вулкане Боя-Даг (ЮЗ Туркмения) . . . . . 56

### Селекция

- Н. С. Амиров. Влияние сортовых особенностей фасоли на ее симбиоз с клубеньковыми бактериями . . . . . 61

### Генетика

- М. А. Миканлов, З. Г. Рагимова. К биологии вегетативного размножения хны . . . . . 65

### История Азербайджана

- З. И. Ямпольский. О наследовании власти в Атропатене . . . . . 70

### История

- Г. Дж. Алибейли. Участие Азербайджанской ССР в технико-экономических отношениях Советского Союза с Афганистаном . . . . . 72

### Этнография

- А. К. Ахмедов. Сведения об одежде в эпосе «Книга моего Деда-Коргута» . . . . . 79

---

Сдано в набор 31/I-1979 г. Подписано к печати 7/VI-1979 г. Формат бумаги  
70×108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бум. лист. 2,63. Печ. лист. 7,35. Уч.-изд. лист. 6,75. ФГ 21974.  
Заказ 35. Тираж 680. Цена 40 коп.

---

Издательство „Элм“. 370143. Баку—143, проспект Нариманова, 31,  
Академгородок, Главное здание.  
Типография „Красный Восток“ Государственного комитета  
Азербайджанской ССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.  
Баку, ул. Ази Асланова, 80.

40 г.п.  
коп.

Индекс  
76355