

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

2

НОВОСИБИРСК

1960

ИЗВЕСТИЯ
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК
СССР

②

ИЗДАТЕЛЬСТВО
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
1960

В. С. НАМЕСТНИКОВ

ОБ ОДНОЙ ГИПОТЕЗЕ
В ТЕОРИИ ТРЕХОСНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ

Одной из основных гипотез, с помощью которых строятся теории ползучести для сложного напряженного состояния, является гипотеза пропорциональности девиаторов напряжений и деформаций. Ниже приводится анализ этой гипотезы на основе результатов тридцати девяти экспериментов на ползучесть и десяти экспериментов на релаксацию при совместном кручении и растяжении, выполненных Джонсоном, Нисихара, Танака, Сима и автором статьи.

1. Как известно, гипотеза пропорциональности девиаторов заключает в себе два факта: совпадение главных осей тензоров напряжений и деформаций (или их скоростей) и пропорциональность главных сдвигов и главных касательных напряжений или, что то же самое, подобие кругов Мора для напряжений и деформаций.

Для плоского напряженного состояния, осуществляемого в тонкостенной трубке, растянутой и закрученной, из предположения совпадения главных осей тензоров напряжений и деформаций непосредственно следует пропорциональность девиаторов, т. е. для этого случая предположение совпадения главных осей означает то же, что предположение пропорциональности девиаторов и наборот.

Рассмотрим теории ползучести при сложном напряженном состоянии двух типов: теорию типа течения и теорию деформационного типа. Гипотеза пропорциональности девиаторов по этим теориям выражается соответственно

$$\dot{p}_{ij} - \delta_{ij} \dot{p}_0 = \lambda (\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0), \quad (1)$$

$$p_{ij} - \delta_{ij} p_0 = \lambda (\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0), \quad (2)$$

где p_{ij} и \dot{p}_{ij} — компоненты деформации ползучести и ее скорости (под деформацией ползучести понимается полная минус начальная, упругая или пластическая деформации),

δ_{ij} — символы Кронекера,

$$3p_0 = p_{11} + p_{22} + p_{33}, \quad 3\sigma_0 = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33},$$

σ_{ij} — компоненты напряжений.

2. При постоянных нагрузках мы получаем отсюда по обеим теориям одно и то же выражение.

$$\frac{\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0}{\sigma_{kl} - \delta_{kl} \sigma_0} = \frac{p_{ij} - \delta_{ij} p_0}{p_{kl} - \delta_{kl} p_0} \quad (3)$$

или

$$\frac{\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0}{p_{ij} - \delta_{ij} p_0} = \frac{\sigma_{kl} - \delta_{kl} \sigma_0}{p_{kl} - \delta_{kl} p_0} \quad (4)$$

В рассматриваемом нами случае ползучести тонкостенных труб при совместном кручении и растяжении напряженное состояние однородно

$$\sigma_x = \sigma, \quad \tau_{xy} = \tau, \quad \sigma_y = \sigma_z = \tau_{xz} = \tau_{xy} = 0$$

(ось x направлена вдоль образующей, z — по радиусу и y — по окружности). Деформированное же состояние будет

$$p_{xx} = \nu p, \quad p_{yy} = p_{zz} = -\nu p, \quad p_{xy} = \gamma p/2, \quad p_{xz} = p_{yz} = 0,$$

где ν — коэффициент поперечного сжатия.

Теперь (3) и (4) принимают вид

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{\gamma}{2(1+\nu)\varepsilon} \quad \text{или} \quad \frac{\gamma}{\varepsilon} = 2(1+\nu)\frac{\tau}{\sigma}, \quad (3')$$

$$\frac{\sigma}{(1+\nu)\varepsilon} = \frac{2\tau}{\gamma} \quad (4')$$

Индекс p здесь и далее опускаем. В случае несжимаемого материала будем иметь

$$\frac{\tau}{\sigma} = \frac{\gamma}{3\varepsilon} \quad \text{или} \quad \frac{\gamma}{\varepsilon} = 3\frac{\tau}{\sigma}, \quad (3'')$$

$$\frac{2\sigma}{3\varepsilon} = \frac{2\tau}{\gamma} \quad (4'')$$

3. Правая и левая части соотношения (4'') являются функциями времени. Обозначим их соответственно через $h(t)$ и $g(t)$; при выполнении условия пропорциональности девиаторов или, что то же самое, при совпадении главных осей кривые $g(t)$ и $h(t)$ должны совпадать. На рис. 1 показаны примеры этих кривых, полученных по результатам экспериментов Джонсона над нимоником 75 при 650° [1], алюминиевым сплавом RR59 при 150 и 200° [2], магниевым сплавом при 20 и 50° [3], Нисихара, Танака, Сима над 0,1% С сталью при 450° [4]. В табл. 1 приведены результаты обработки этих экспериментов. Здесь $\sigma_1 = \sqrt{\sigma^2 + 3\tau^2}$ — интенсивность напряжений.

При выполнении гипотезы пропорциональности из (3'') следует, что величины в 7-й и 8-й колонках табл. 1 должны совпадать. Как видно из таблицы, значения γ/ε отклоняются от значений $3\frac{\tau}{\sigma}$ как в одну, так и в другую сторону. Большей частью эти отклонения не превышают 10%. В экспериментах Джонсона в ряде случаев при больших величинах интенсивности напряжения наблюдается значительное отклонение γ/ε от $3\frac{\tau}{\sigma}$. В этих же случаях Джонсон наблюдал, что величина — $\frac{C_3}{C_1}$

не стремится к 0,5 при $\frac{-\sigma_2}{\sigma_1 - \sigma_2}$, стремящемся к нулю, как должно было бы быть, и объяснял это анизотропией, возникающей при больших пластических деформациях при нагружении (C_1 и C_3 — первая и третья главные скорости ползучести: характер анизотропии остался невыясненным). Теперь становится ясным, что эта анизотропия заключается в несопадении главных осей напряжений и деформаций.

В экспериментах Нисихара, Танака и Сима в большинстве случаев напряжения были выше предела текучести (предел текучести 0,1% С стали при 20° равен 23,9 кг/мм²) и создавались большие начальные пластические деформации (3—6%), однако отклонения γ/ε от $3\frac{\tau}{\sigma}$ нигде

Таблица 1

Материал	Т°,С	σ	τ	σ_1	$\lambda^* = \frac{\tau}{\sigma}$	γ/ε	$3\frac{\tau}{\sigma}$	Отклонение, %
Сталь 0,1% С [4]	450	20	7,5	32,3	0,375	1,20	1,125	+ 6,7
		20	5,0	22,6	0,25	0,80	0,75	+ 6,7
		10	9,4	19,1	0,94	2,95	2,83	+ 4,6
		5	10,0	18,02	2,10	5,45	6,01	- 9,2
		15	8,4	20,9	0,56	1,54	1,68	- 8,3
		15	10,0	22,9	0,67	2,07	2,00	+ 3,5
Нимоник 75 [1]	650	0,5	1,25	2,20	2,50	6,85	7,50	- 8,7
		1,2	1,50	2,86	1,25	4,00	3,75	+ 6,7
		3,0	2,0	4,58	0,67	2,20	2,00	+10,0
		2,25	5,63	10,00	2,50	11,01	7,50	+46,7
		1,00	0,67	1,53	0,67	2,55	2,00	+27,5
		1,80	1,20	2,75	0,67	4,4	2,00	+120
Магниевый сплав [3]	20	3,00	2,00	4,58	0,67	3,0	2,00	+ 50
		0,30	0,75	1,33	2,5	5,53	7,50	-26,3
		0,50	1,25	2,22	2,5	6,2	7,50	-17,3
		0,80	2,00	3,56	2,5	5,63	7,50	-25,0
		4,00	1,33	4,62	0,33	0,98	1,00	- 2,0
		8,00	2,66	9,24	0,33	1,04	1,00	+ 4,0
Алюминиевый сплав [2]	150	0,6	1,50	2,66	2,50	8,9	7,50	+18,7
		1,20	3,00	5,33	2,50	6,2	7,50	-07,3
		2,25	1,50	3,47	0,67	2,01	2,00	+ 0,5
		3,00	2,00	4,58	0,67	2,38	2,00	+19,0
		1,2	1,5	2,86	1,25	3,66	3,75	- 2,4
		2,4	3,0	5,75	1,25	3,81	3,75	+ 1,6
	200	3,2	4,0	7,63	1,25	6,38	3,75	+70,2

Примечание. В работе [4] единица измерения напряжения кг/мм², в работах [1—3] $1/\text{тн}^2 = 1,574 \text{ кг/мм}^2$.

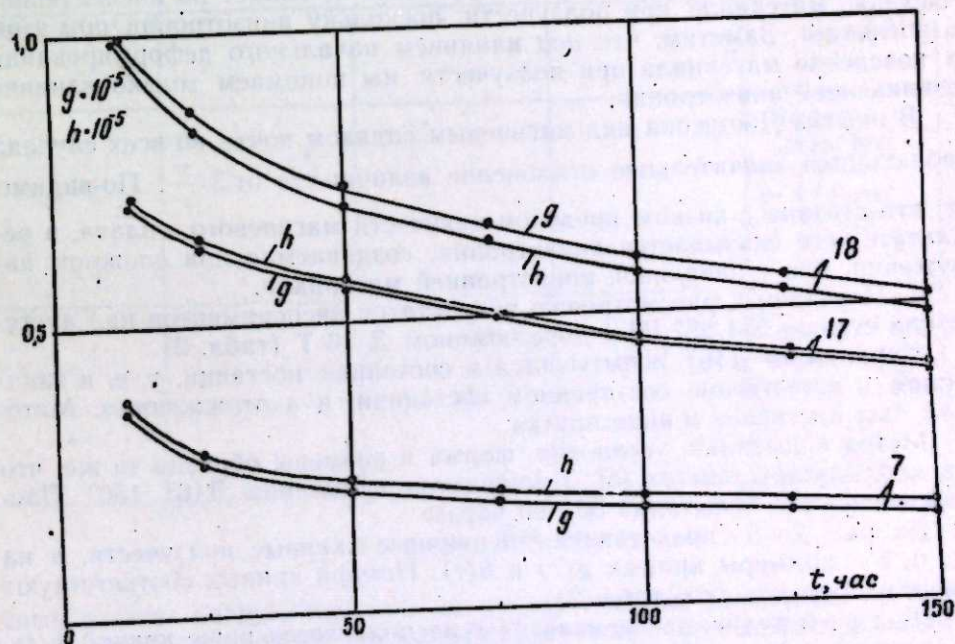


Рис. 1.

не превышают 10%, т. е. анизотропия, которая безусловно возникает при пластическом нагружении, не оказала влияния на поведение материала при ползучести. В наших экспериментах над ЭИ 257 (табл. 2)

Таблица 2

Материал	№ образца	T, °C	σ	τ	σ_1	$\lambda^* = \frac{\tau}{\sigma}$	γ/ϵ	$3 \frac{\tau}{\sigma}$	Отклонение, %	$2(1+\nu) \frac{\tau}{\sigma}$ $\nu = 0,35$	Отклонение, %	
ЗИ 2457	4	600	10,66	7,62	16,96	0,71	1,94	2,13	- 8,9	1,92	+ 1	
	5		9,71	13,61	25,5	1,4	3,52	4,20	-16,2	3,78	- 6,9	
	6		6,27	9,39	17,43	1,5	4,35	4,50	- 3,3	4,05	+ 4,9	
	11		6,26	9,18	17,00	1,46	3,73	4,38	-14,8	3,94	- 5,3	
	14		10,64	2,80	11,70	0,26	0,66	0,78	-15,4	0,702	- 5,7	
	15		11,76	2,70	12,19	0,24	0,58	0,72	-19,5	0,648	-10,8	
	19		15,49	4,37	17,18	0,28	0,70	0,84	-16,7	0,756	- 7,4	
	23		5,34	8,21	15,21	1,54	4,28	4,61	- 7,6	4,16	+ 2,6	
	18		500	12,51	3,26	3,82	0,26	0,56	0,78	-28,2	0,702	-20,0
	25			4,80	7,62	14,05	1,59	4,30	4,77	- 9,9	4,29	+ 0,2
27	12,51	3,49		13,89	0,28	0,68	0,84	-19,1	0,756	-10,5		
Дуралюмин Д 16Т	9	150	6,63	12,20	22,2	1,84	5,37	5,52	- 2,7			
	18		19,85	5,53	22,05	0,28	0,88	0,84	+ 4,8			
Д 16Т (отожж.)	9	150	5,13	8,42	15,30	1,72	5,49	5,15	+ 6,6			

Примечание. Единица измерения напряжения — кг/мм².

анизотропия также не повлияла на поведение материала при ползучести. По-видимому, причину влияния возникающей в процессе пластического нагружения анизотропии на поведение материала при ползучести в опытах Джонсона следует искать не столько в величинах начальных пластических деформаций, сколько в пути нагружения. В опытах Джонсона из-за конструкции установки нагружение не могло быть пропорциональным, как это было в экспериментах Нисихара, Танака, Сима и автора, а обязательно должно было быть сложным. При малых напряжениях, в упругой области, путь нагружения не влияет на последующее поведение материала при ползучести, поскольку анизотропия при этом не возникает. Заметим, что под влиянием начального деформирования на поведение материала при ползучести мы понимаем только влияние возникающей анизотропии.

В опытах Джонсона над магниевым сплавом почти во всех случаях наблюдается значительное отклонение величин γ/ϵ от $3 \frac{\tau}{\sigma}$. По-видимому, это связано с низким пределом текучести магниевое сплава, в результате чего называется анизотропия, создаваемая при сложном нагружении, или с начальной анизотропией материала.

4. Перейдем к рассмотрению результатов экспериментов над аустенитной сталью ЭИ 257 [5] и дуралюмин Д 16Т (табл. 2).

Дуралюмин Д16Т испытывался в состоянии поставки, т. е. в закаленном и естественно состаренном состоянии, и в отожженном. Материал был поставлен в виде прутка.

Метод испытаний, установка, форма и размеры образца те же, что и в предыдущих опытах [5]. Температура испытания Д16Т 150°. Продолжительность испытаний 50—90 часов.

На рис. 2—5 представлены первичные кривые ползучести, а на рис. 6, 7 — примеры кривых $g(t)$ и $h(t)$. Номера кривых соответствуют номерам образцов (см. табл. 2).

На рис. 6 видно, что кривая $g(t)$ располагается ниже кривой $h(t)$, причем с течением времени разница между этими кривыми уменьшается, становясь незначительной. Напомним, что кривая g построена при условии несжимаемости материала. Однако коэффициент поперечного сжатия, определенный из диаграммы нагружения, по модулям G и E равен 0,35. Разумеется, коэффициент поперечного сжатия, равный в ко-

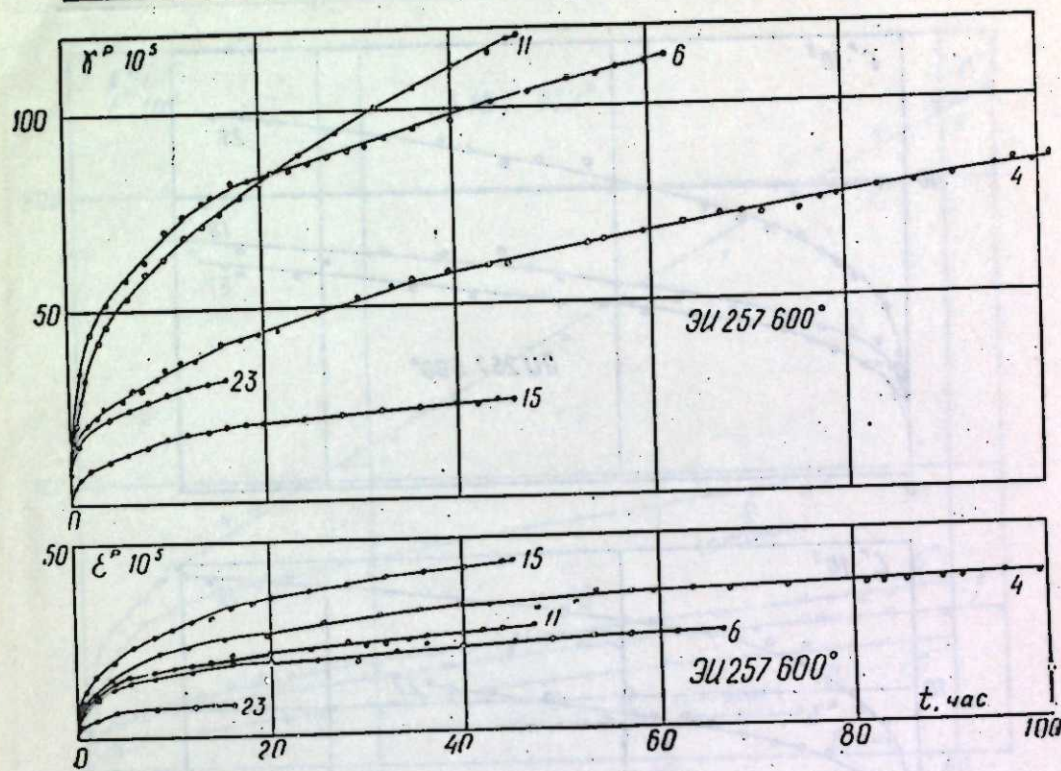


Рис. 2.

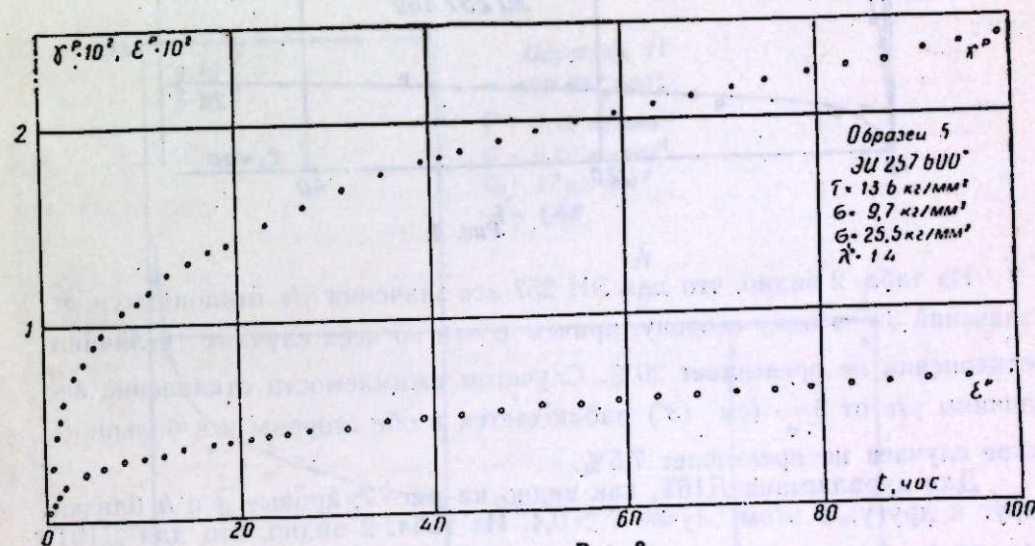


Рис. 3.

нечный момент нагружения 0,35, не может скачком измениться до 0,5. Поэтому следует считать, что коэффициент поперечного сжатия увеличивается с течением времени от 0,35 до 0,5, когда разница между кривыми g и h становится незначительной. На рис. 6 сплошной линией представлена кривая g с учетом сжимаемости материала (см. (4')) при $\nu = 0,35$. Видно, что разница между кривыми g и h значительно уменьшается.

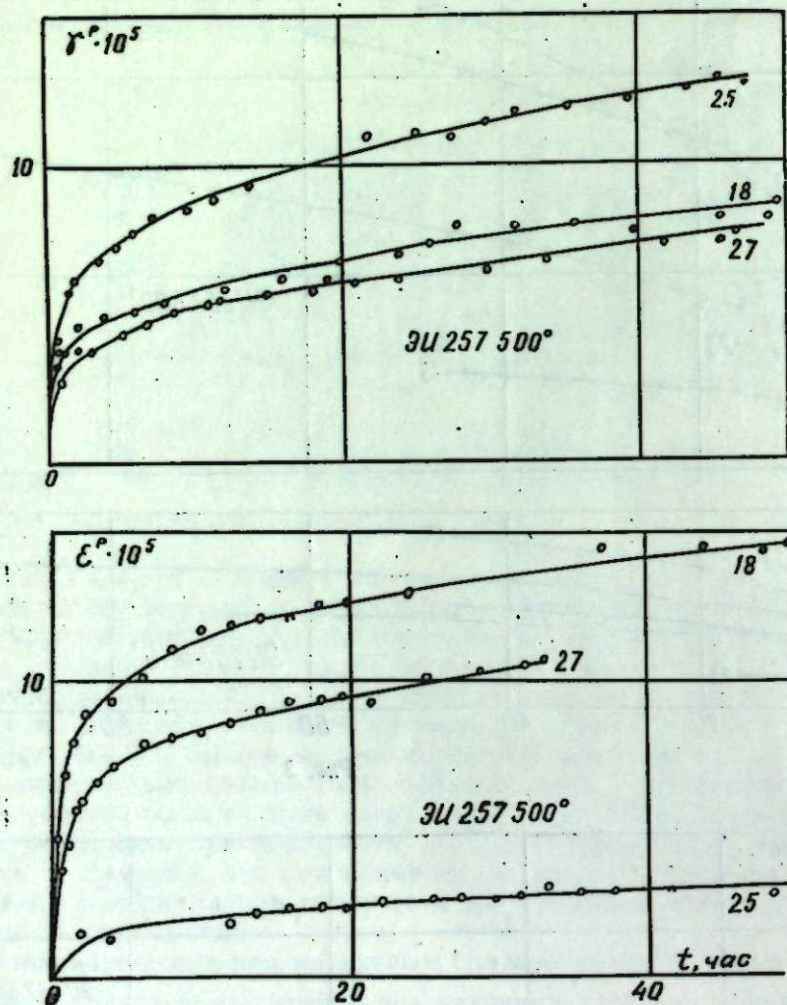


Рис. 4.

Из табл. 2 видно, что для ЭИ 257 все значения γ/ϵ отклоняются от значений $3\frac{\tau}{\sigma}$ в одну сторону, причем почти во всех случаях величина отклонения не превышает 20%. С учетом сжимаемости отклонение величины γ/ϵ от $3\frac{\tau}{\sigma}$ (см. (3')) наблюдается в обе стороны и в большинстве случаев не превышает 7,5%.

Для дуралюмина Д16Т, как видно на рис. 7, кривые g и h близки друг к другу; в этом случае $\nu > 0,4$. Из табл. 2 видно, что для Д16Т максимальное отклонение величины γ/ϵ от $3\frac{\tau}{\sigma}$ не превышает 7%.

5. Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что при постоянных нагрузках гипотеза пропорциональности девиаторов выполняется как для теории деформационного типа, так и для теории типа течения с точностью до 10%. Если начальные деформации упругие, то гипотеза пропорциональности девиаторов выполняется как при пропорциональном, так и при непропорциональном путях нагружения; если же начальные деформации пластические, то девиаторы пропорциональны только при пропорциональном нагружении.

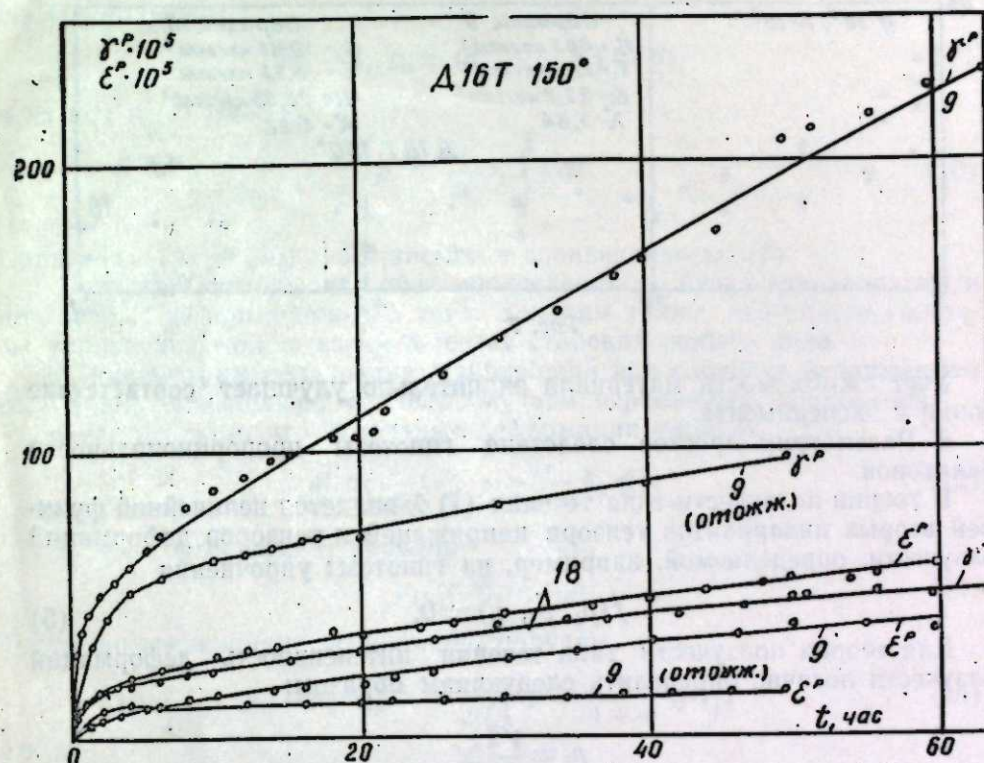


Рис. 5.

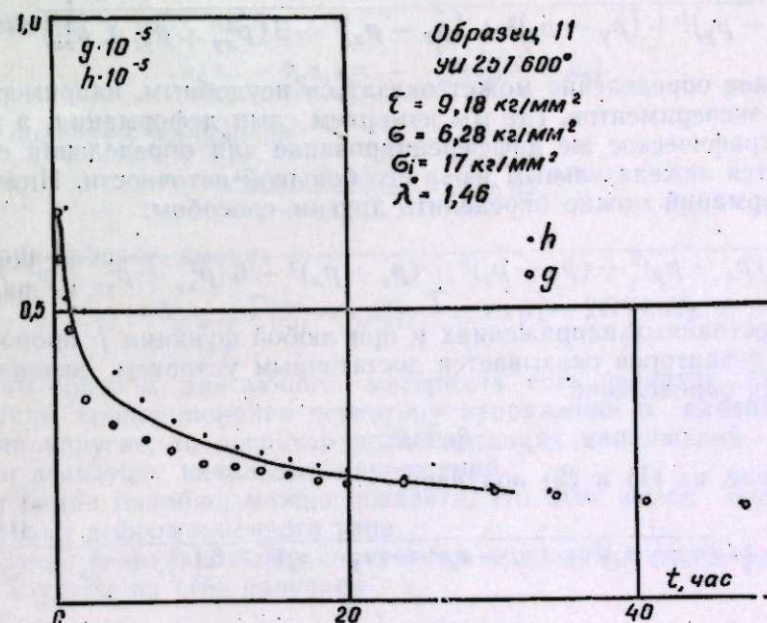


Рис. 6.

Наблюдавшаяся Джонсоном анизотропия является следствием непропорционального нагружения при начальном пластическом деформировании и заключается в несовпадении главных осей напряжений и деформаций (скоростей деформаций) ползучести.

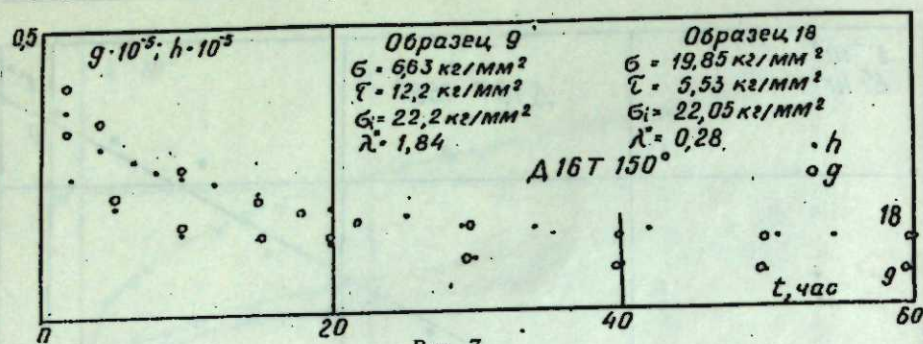


Рис. 7.

Учет сжимаемости материала значительно улучшает соответствие теории и эксперимента.

6. Рассмотрим простое следствие гипотезы пропорциональности девиаторов.

В теории ползучести типа течения (1) λ является нелинейной функцией вторых инвариантов тензора напряжений и тензоров деформаций ползучести, определяемой, например, из гипотезы упрочнения

$$f(p_i, \dot{p}_i, \sigma_i) = 0. \quad (5)$$

Для теории ползучести типа течения интенсивность деформаций ползучести логично определить следующим образом:

$$p_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \times$$

$$\times \int_0^t \sqrt{(\dot{p}_x - \dot{p}_y)^2 + (\dot{p}_y - \dot{p}_z)^2 + (\dot{p}_z - \dot{p}_x)^2 + 6(\dot{p}_{xy}^2 + \dot{p}_{yz}^2 + \dot{p}_{zx}^2)} dt. \quad (6)$$

Однако такое определение может оказаться неудобным, например, при обработке экспериментов, где мы измеряем сами деформации, а не их скорости; графическое же дифференцирование для определения скоростей является нежелательным из-за его большой неточности. Интенсивность деформаций можно определить другим способом:

$$p_i^* = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(p_x - p_y)^2 + (p_y - p_z)^2 + (p_z - p_x)^2 + 6(p_{xy}^2 + p_{yz}^2 + p_{zx}^2)}. \quad (7)$$

При постоянных напряжениях и при любой функции f пропорциональность девиаторов оказывается достаточным условием эквивалентности обоих определений

$$p_i \equiv p_i^*. \quad (8)$$

В самом деле, из (1) и (6) получаем

$$p_i = \frac{\sqrt{2}}{3} \int_0^t \lambda \sqrt{(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)} dt = \frac{2\sigma_i}{3} \int_0^t \lambda dt, \quad (9)$$

где

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{2}}{2} \sqrt{(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)}.$$

Из (1) получаем

$$\dot{p}_{ij} - \delta_{ij} \dot{p}_0 = (\dot{\sigma}_{ij} - \delta_{ij} \dot{\sigma}_0) \int_0^t \lambda dt, \quad (1')$$

а из (1') и (7) имеем

$$p_i^* = \frac{2}{3} \sigma_i \int_0^t \lambda dt. \quad (10)$$

Сравнивая (9) и (10), убеждаемся в справедливости (8).

Нетрудно видеть, что оба определения p_i будут эквивалентны и для теории деформационного типа. Заметим также, что вместо гипотезы упрочнения можно взять гипотезу старения любого вида.

7. Рассмотрим релаксацию напряжений при сложном напряженном состоянии, являющуюся частным случаем переменных напряжений.

Предположим, что начальные деформации упругие

$$e_{ij}^0 = \frac{1}{2G} \left(\sigma_{ij}^0 - \frac{3\nu}{1+\nu} \delta_{ij} \sigma_0^0 \right). \quad (12)$$

В некоторый момент времени

$$p_{ij} = e_{ij}^0 - e_{ij}. \quad (13)$$

Тогда, дифференцируя по времени, получим

$$\dot{p}_{ij} = -\dot{e}_{ij} = -\frac{1}{2G} \left(\dot{\sigma}_{ij} - \frac{3\nu}{1+\nu} \delta_{ij} \dot{\sigma}_0 \right), \quad (14)$$

откуда

$$\dot{p}_{ij} - \delta_{ij} \dot{p}_0 = -\frac{1}{2G} \left(\dot{\sigma}_{ij} - \delta_{ij} \dot{\sigma}_0 \right). \quad (15)$$

Сравнивая (1) и (15), имеем:

$$\lambda (\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0) = -\frac{1}{2G} (\dot{\sigma}_{ij} - \delta_{ij} \dot{\sigma}_0).$$

Отсюда получаем выражение

$$\frac{d(\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0)}{\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0} = -2G \lambda dt,$$

интегрируя которое, имеем:

$$\sigma_{ij} - \delta_{ij} \sigma_0 = \tilde{\lambda} (\sigma_{ij}^0 - \delta_{ij} \sigma_0^0), \quad \tilde{\lambda} = \exp(-2G \int_0^t \lambda dt). \quad (16)$$

Таким образом, для любого материала, если девиатор скоростей деформаций пропорционален девиатору напряжений и начальные деформации упругие, то девиатор релаксирующих напряжений пропорционален девиатору начальных напряжений.

Рассуждая подобно, можно показать, что этот вывод справедлив и для теории деформационного типа.

В случае релаксации при совместном кручении и растяжении тонкостенной трубы из (16) получаем

$$\sigma = \tilde{\lambda} \sigma^0, \quad \tau = \tilde{\lambda} \tau^0,$$

откуда

$$\frac{\sigma}{\tau} = \frac{\sigma^0}{\tau^0}. \quad (17)$$

Таким образом, если девиаторы напряжений и деформаций (ско-

ростей деформации) ползучести при релаксации подобны, то кривая релаксации растягивающего напряжения оказывается подобной кривой релаксации касательного напряжения, а коэффициент подобия равен отношению начальных напряжений.

Какие-либо экспериментальные данные, позволившие бы непосредственно проверить соотношение (17), нам неизвестны. Однако существует обратный подход [6]. В опытах Джонсона по релаксации напряжений при совместном кручении и растяжении на алюминиевом сплаве RR59 при 200° и на магниевом сплаве при 50° удерживалась постоянная одна из деформаций и отношение $\frac{\sigma}{\tau}$. Тогда мериллом справедливости

соотношения (17), а следовательно, и гипотезы пропорциональности девиаторов должно быть постоянство другой деформации. Как указывает Джонсон [6], в его опытах другая деформация мало изменялась.

Джонсон утверждает, что соотношение (17) выполняется только для несжимаемого материала. При доказательстве этого утверждения используется соотношение $\frac{\gamma}{\varepsilon} = 3 \frac{\tau}{\sigma}$, которое, как было показано выше, справедливо для несжимаемого материала. Для сжимаемого материала его следует заменить на

$$2 \frac{\tau}{\sigma} (1 + \nu) = \frac{\gamma}{\varepsilon}. \quad (3')$$

Если бы Джонсон использовал эту зависимость, то для сжимаемого материала он не получил бы соотношения, отличного от (17). Таким образом, у Джонсона не было оснований выбирать для экспериментов на релаксацию материалы, имеющие ν , близкие к 0,5.

8. Рассмотрим переменные нагрузки ступенчатого вида.

Над аустенитной сталью ЭИ 257 было проделано пять испытаний при переменных нагрузках по следующей программе. Образец испытывался при постоянной нагрузке в течение 50 часов при напряженном состоянии вида $\lambda_1^* = \frac{\tau_1}{\sigma_1}$; по прошествии 50 часов нагрузка снималась и образец тут же нагружался до того же значения интенсивности напряжений σ_1 , но при другом $\lambda_2^* = \frac{\tau_2}{\sigma_2}$, и испытывался еще 50 часов. На

рис. 8 и 9 представлены первичные кривые этих испытаний. Здесь под ε_2^p и γ_2^p понимаются деформации ползучести, накопленные после перемены нагрузки. Обозначив через ε_1^p и γ_1^p деформации ползучести, накопленные до перемены нагрузки, гипотезу пропорциональности девиаторов (материал несжимаемый) можно записать следующим образом:

$$\frac{\gamma_1^p + \gamma_2^p}{\varepsilon_1^p + \varepsilon_2^p} = 3 \frac{\tau_2}{\sigma_2} \quad (18)$$

для теории деформационного типа и

$$\frac{\gamma_2^p}{\varepsilon_2^p} = 3 \frac{\tau_2}{\sigma_2} \quad (19)$$

для теории типа течения.

Если $\sigma_1 > \sigma_2$, то, как видно на рис. 8, 9 и из табл. 3, $\varepsilon_2^p = 0$ (образцы 14, 15, 18), а следовательно, соотношения (18) и (19) не выполняются, поскольку в правых частях величины постоянные, а в левых переменные.

Таблица 3

Материал	образца №	Т°С	Предшествующие испытания				Последующие испытания			
			τ_1	σ_1	λ_1^*	σ_{1f}	τ_2	σ_2	λ_2^*	σ_{2f}
ЭИ 257	11	600	9,18	6,26	1,46	17	4,16	16,2	0,26	17,77
	14		2,8	10,64	0,26	11,7	6,53	4,20	1,55	12,10
	15	2,7	11,76	0,24	12,19	6,43	4,56	1,41	12,04	
	18	500	3,26	12,61	0,26	13,82	7,57	5,11	1,48	14,07
	25		7,62	4,80	1,59	14,05	3,31	12,97	0,26	14,02

Примечание. Единица измерения напряжения — кг/мм².

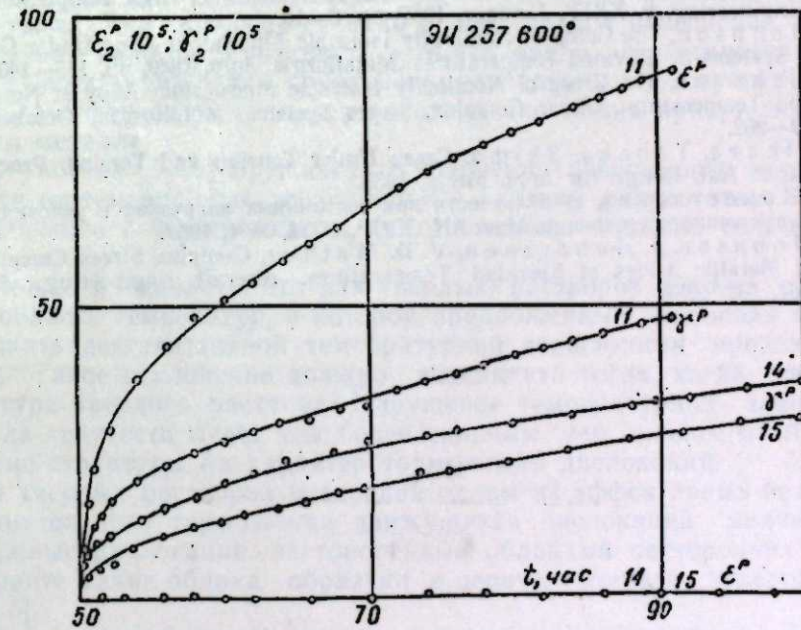


Рис. 8.

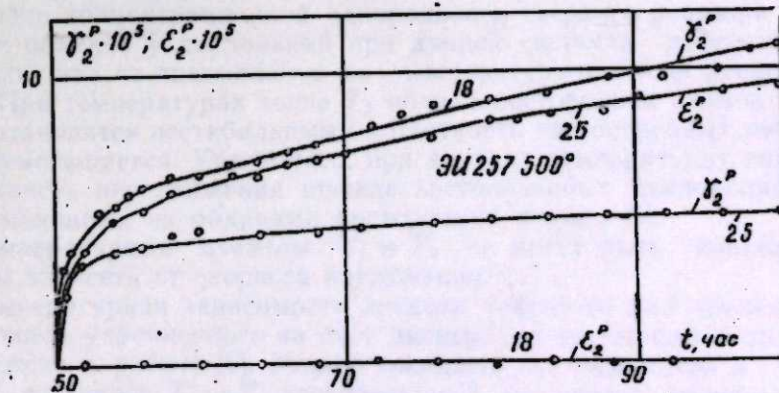


Рис. 9.

Если $\sigma_1 < \sigma_2$, то отклонение левой части (19) от правой составляет, например, для образца 11 32%. Отклонение же левой части (18) от правой значительно больше — 83%, т. е. теория течения в этом случае лучше соответствует действительности, чем теория деформационного типа. Для образца 25 эти отклонения соответственно равны 25 и 64%.

Следует заметить, что результаты экспериментов при ступенчато меняющейся нагрузке нужно рассматривать как предварительные. В дальнейшем необходимо накопление новых экспериментальных материалов.

Институт гидродинамики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
23/IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Johnson, Creep Under Complex Stress Systems at High Temperatures. Aircraft Engineering, v. XXIV, January, 1952, pp. 6—16.
2. A. E. Johnson, The Creep of Nominally Isotropic Aluminium Alloy Under Combined Stress Systems at Elevated Temperatures. Metallurgia, July, 1949, pp. 125—140.
3. A. E. Johnson, The Creep of Nominally Isotropic Magnesium Alloy at Normal and Elevated Temperatures Under Complex Stress Systems. Metallurgia, October, 1950, pp. 249—262.
4. Nishihara, Tanaka, Shima, Creep Under Tension and Torsion. Proc. of the 5th Japan Nat. Congr. for Appl. Mech., 1955.
5. В. С. Наместников, О ползучести при постоянных нагрузках в условиях сложного напряженного состояния. Изв. АН СССР, ОТН, № 4, 1957.
6. A. E. Johnson, J. Henderson, V. D. Mathur, Complex Stress Creep Relaxation of Metallic Alloys at Elevated Temperatures. Aircraft Engineering, v. XXXI, №№ 361, 362, 1959.

В. Г. САВИЦКИЙ, К. В. ПОПОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ПРЕДЕЛА ТЕКУЧЕСТИ СТАЛИ ПРИ МАЛЫХ СКОРОСТЯХ НАГРУЖЕНИЯ

При данной скорости деформирования повышение температуры испытания должно приводить к снижению предела текучести металлов и сплавов, если изменение температуры не вызывает изменений структуры металла. Это снижение связано с тем, что при повышении температуры увеличивается вероятность возникновения энергетических флуктуаций, достаточных для преодоления дислокациями, осуществляющими скольжение, статических препятствий, постоянно присутствующих в данном металле.

В работах [1—3] предложены уравнения зависимости предела текучести от температуры, приводящие к близким результатам и хорошо совпадающие с экспериментом при достаточно больших скоростях нагружения.

Можно предвидеть, что для твердых растворов должна существовать область температур, в которой предложенные уравнения не будут описывать действительной температурной зависимости предела текучести. Такое отклонение должно возникнуть тогда, когда изменится структура твердого раствора. Нарушение температурной зависимости предела текучести будет тем более сильным, чем сильнее повлияет изменение структуры на характер торможения дислокаций.

В твердых растворах внедрения одним из эффективных источников дополнительного торможения движущихся дислокаций являются неподвижные дислокации, застопоренные облаками посторонних атомов. В феррите такие облака образуют в первую очередь углерод и азот [1, 4, 5].

Возможность образования статических препятствий этого типа ограничена некоторыми температурными пределами T_1 и T_2 . При температурах ниже T_1 диффузионные процессы идут настолько медленно, что нарушение концентрационной однородности твердого раствора и образование облаков у дислокаций при данной скорости деформирования так малы, что не сказываются на температурном ходе предела текучести. При температурах выше T_2 облака посторонних атомов у дислокаций становятся нестабильными и плотность застопоренных ими дислокаций уменьшается. Кроме того, при высоких температурах появляется возможность передвижения прежде застопоренных дислокаций вместе с окружающими их облаками посторонних атомов [5].

Температурные пределы T_1 и T_2 не могут быть константами и должны зависеть от скорости нагружения.

Температурная зависимость предела текучести для случая твердого раствора, упрочненного за счет дисперсных выделений второй фазы, предложена в работе [6]. Можно ожидать, что появление в температурном интервале $T_1—T_2$ застопоренных дислокаций приведет к тому же эффекту, что и дисперсионное твердение.

Рассмотрим температурную зависимость предела текучести при постоянной скорости нагружения на примере малоуглеродистой стали. Дополнительное торможение движущихся дислокаций на дислокациях, застопоренных облаками атомов примесей, учитывать пока не будем. Для этого случая предложено уравнение для энергии активации процесса скольжения [2]

$$W(\sigma) = -E_0 \ln \frac{\sigma}{\sigma_0}, \quad (1)$$

где E_0 — некоторая постоянная,

σ_0 — предел текучести при температуре абсолютного нуля,

σ — приложенное напряжение.

На основе этого выражения для энергии активации получена [2, 3] следующая зависимость предела текучести от температуры:

$$\dot{\epsilon}_T = \sigma_0 \left[\left(1 + \frac{E_0}{kT} \right) C \frac{\sigma}{\sigma_0} \right]^{\frac{1}{1 + \frac{E_0}{kT}}}, \quad (2)$$

где σ — постоянная скорость возрастания напряжений,

C — постоянный коэффициент,

k — постоянная Больцмана,

T — абсолютная температура.

Построение теоретической кривой для стали 20 при скорости нагружения $1 \cdot 10^{-2}$ кг/мм² сек проведено нами с использованием численных значений констант уравнения (2), полученных в работе [7], выполненной на стали аналогичного состава. Эта кривая представлена на рис. 1 (кривая 1). На этом рисунке (кривая 2) приведена также экспериментально наблюдавшаяся нами зависимость предела текучести стали 20 от температуры при той же скорости возрастания напряжений.

Предел текучести определялся при растяжении 10-кратных цилиндрических образцов диаметром 5 мм. Перед изготовлением образцов стальные заготовки отжигались в воздушной среде в течение 2 часов при 900—920° с последующим охлаждением до 200° со средней скоростью около 50 град/час. Готовые образцы отжигались в вакууме при 600° в течение 4 часов.

Испытание проводилось на специально оборудованной разрывной машине с записью диаграммы деформации. Предел текучести определялся как напряжение на площадке текучести, которая отчетливо наблюдалась при всех температурах испытания. Масштаб диаграммной записи и конструкция записывающего устройства обеспечивали определение предела текучести с точностью $\pm 0,3$ кг/мм². На каждую точку испытывалось по 2—3 образца. Разброс значений предела текучести ни при каких температурах не превышал 2 кг/мм². При построении кривых использованы средние значения.

Температура выше комнатной создавалась в специальной печи с автоматическим поддержанием заданной температуры с точностью $\pm 1^\circ$. Испытания при -30° и -80° проводились в жидкостной термостатируемой камере, соединенной с переоборудованным термостатом типа ТС-15. Эти температуры поддерживались с точностью $\pm 5^\circ$. Минимальная температура -196° обеспечивалась тем, что образец во все время испытания находился в жидком азоте.

До температуры T_1 ход экспериментальной и теоретической кривых (см. рис. 1) одинаков. Выше T_1 действительная скорость падения предела текучести резко замедляется по сравнению с предсказанием существовавшей теории. Начиная с T_2 , падение предела текучести снова уско-

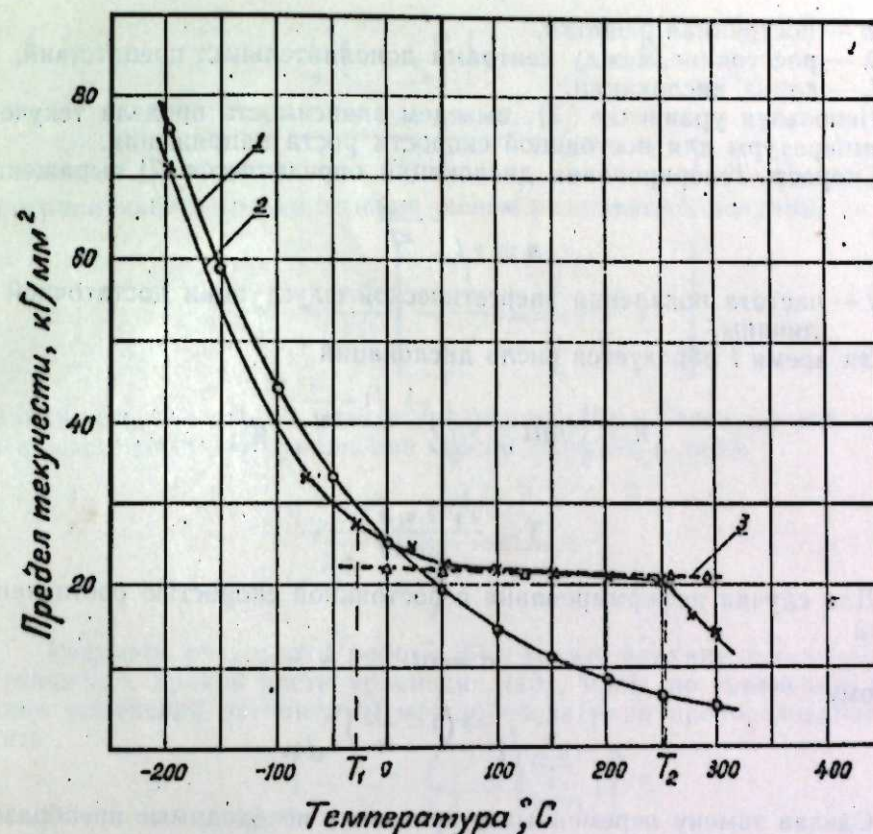


Рис. 1. Температурная зависимость предела текучести стали 20 для скорости нагружения $1 \cdot 10^{-2}$ кг/мм²сек.
1 — теоретическая, по [2, 3], 2 — экспериментальная, 3 — по предлагаемому уравнению (16).

рывается и идет примерно по тому же закону, что и при температурах ниже T_1 .

Такой ход экспериментальной кривой дает основание предположить, что в температурном интервале T_1 — T_2 возникают новые статические препятствия для движения осуществляющих скольжение дислокаций в виде дислокаций, застопоренных облаками посторонних атомов. Исходя из этого предположения, температурную зависимость предела текучести для интервала T_1 — T_2 следует рассматривать, основываясь на представлениях, изложенных в работе [6]. В нашем случае в отличие от случая, рассмотренного в работе [6], плотность дополнительных статических препятствий в интервале T_1 — T_2 изменяется с температурой. Для упрощения дальнейших выкладок предположим, что плотность застопоренных облаками посторонних атомов дислокаций ρ изменяется следующим образом:

$$\rho = 0 \text{ при } T < T_1 \text{ и } T > T_2, \\ \rho = \text{const при } T_1 \leq T \leq T_2.$$

В работе [6] дано уравнение для энергии активации процесса скольжения

$$W(\sigma) = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi} \cdot \sigma_1 a \lambda L \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_1} \right)^{3/2}, \quad (3)$$

где σ_1 — максимальные внутренние напряжения в металле,

a — постоянная решетки,
 λ — расстояние между центрами дополнительных препятствий,
 L — длина дислокации.
 Используя уравнение (3), выведем зависимость предела текучести от температуры для постоянной скорости роста напряжений.
 Скорость генерирования дислокаций определяется [7] выражением

$$\dot{n} = \nu l \cdot \frac{W(\sigma)}{kT} \quad (4)$$

где ν — частота появления энергетической флуктуации достаточной величины.
 За время t образуется число дислокаций

$$n = \int_0^t \dot{n} dt = \nu \int_0^t l \cdot \frac{W(\sigma)}{kT} dt, \quad (5)$$

где

$$\beta = \frac{2\sqrt{2} \sigma_l a \lambda L}{3\pi kT}$$

Для случая деформирования с постоянной скоростью роста напряжений

$$\sigma = \dot{\sigma} t,$$

поэтому

$$n = \frac{\nu}{\dot{\sigma}} \int_0^{\sigma} l \cdot \frac{W(\sigma)}{kT} d\sigma. \quad (6)$$

Сделав замену переменных и произведя необходимые преобразования, выражение (6) приводим к виду:

$$n = \frac{\nu \sigma_l}{\dot{\sigma} \beta^{3/2}} \left[\int_0^{\beta^{3/2} (1 - \frac{\sigma}{\sigma_l})} l^{-x^{3/2}} dx - \int_0^{\beta^{3/2}} l^{-x^{3/2}} dx \right]. \quad (7)$$

Интеграл уравнения (7) может быть представлен следующим образом [8]:

$$\int_0^{\beta^{3/2}} l^{-x^{3/2}} dx = \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) E_{3/2}(\beta^{3/2}), \quad (8)$$

где $E_{3/2}(\beta^{3/2})$ — функция, родственная интегралу вероятности.
 Подставив в уравнение (7) значение интегралов в виде (8), получим

$$n^* = \frac{\nu \sigma_l}{\dot{\sigma} \beta^{3/2}} \left\{ \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) E_{3/2}(\beta^{3/2}) - \frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right) E_{3/2} \left[\beta^{3/2} \left(1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l}\right) \right] \right\} \quad (9)$$

при условии, что при $n = n^*$, $\sigma = \sigma_T$, где n^* — критическое число дислокаций, при котором начинается макротекучесть, σ_T — предел текучести.

Согласно данным работы [6], величина β равна примерно $6 \cdot 10^3$, поэтому в интервале $T_1 - T_2$ выражение

$$\beta^{3/2} \left(1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l}\right) \sim 10. \quad (10)$$

Используя асимптотическое представление функции $E_n(x)$ для больших значений аргумента [8]

$$\frac{1}{n} \Gamma(E_n(x)) \approx \frac{1}{n} \Gamma\left[1 - \frac{n-1}{nx^n} + \frac{(n-1)(2n-1)}{(nx^n)^2} - \frac{(n-1)(2n-1)(3n-1)}{(nx^n)^3} + \dots\right] \quad (11)$$

и ограничиваясь только первым членом разложения, получим

$$n^* \approx \frac{2\nu \sigma_l}{3\dot{\sigma} \beta} \left[\frac{l^{-\beta \left(1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l}\right)^{3/2}}}{\sqrt{1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l}}} - l^{-\beta} \right]. \quad (12)$$

Ввиду того, что второй член в уравнении (12) исчезающе мал, по сравнению с первым, это уравнение можно записать в виде:

$$\frac{3n^* \dot{\sigma} \beta}{2\nu \sigma_l} = \frac{l^{-\beta \left(1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l}\right)^{3/2}}}{\sqrt{1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l}}}. \quad (13)$$

Учитывая результаты работы [6] и то, что влияние изменений члена, стоящего в правой части уравнения (13), мало, по сравнению с влиянием изменений экспоненты, можно после ряда преобразований записать:

$$1 - \frac{\sigma_T}{\sigma_l} = \left[\frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{10\nu \sigma_l}{3n^* \dot{\sigma} \beta} \right) \right]^{2/3}. \quad (14)$$

Подставив значение β в уравнение (14), получим окончательное выражение для предела текучести как функции температуры и скорости роста напряжений

$$\sigma_T = \sigma_l \left\{ 1 - \left[\frac{3\pi kT}{2\sqrt{2} \sigma_l a \lambda L} \cdot \ln \left(\frac{5\pi kT}{\sqrt{2} C \dot{\sigma} a \lambda L} \right) \right]^{2/3} \right\}, \quad (15)$$

где постоянная $C = \frac{n^*}{\nu}$.

Исходя из уравнения (15) и используя численные значения a , λ , L и C , взятые из работ [6, 7], мы построили температурную зависимость предела текучести для района температур $T_1 - T_2$ и скорости роста напряжений $\dot{\sigma} = 10^{-2}$ кг/мм² сек. Уровень внутренних напряжений $\sigma_l = 22,5$ кг/мм² определен путем подстановки в уравнение (15) данных эксперимента для стали 20 при температуре 400° К. Найденная зависимость представлена на рис. 1 штриховой линией 3.

Сопоставление зависимости предела текучести от температуры по экспериментальным данным (рис. 1, кривая 2) и по уравнению (15) (рис. 1, кривая 3) в пределах $T_1 - T_2$ показывает, что ход экспериментальной зависимости подобен ходу зависимости, выведенной нами теоретически.

При выводе уравнения (15) было сделано допущение, что плотность застопоренных дислокаций ρ в интервале $T_1 - T_2$ постоянна. При иной температурной зависимости ρ в этом интервале иной будет и температурная зависимость предела текучести, что, например, наблюдалось при исследовании [9], выполненном на сплавах алюминия.

Повышение скорости нагружения должно сдвигать точку T_1 в сторону более высоких температур. Этот сдвиг будет связан с уменьшением

плотности неподвижных дислокаций, застопоренных облаками посторонних атомов.

Можно представить такой случай, когда скорость нагружения настолько высока, что неподвижных дислокаций будет недостаточно для того, чтобы возник эффект дополнительного торможения движущихся дислокаций, и температурная зависимость примет «обычный» вид, теоретически найденный в работе [1].

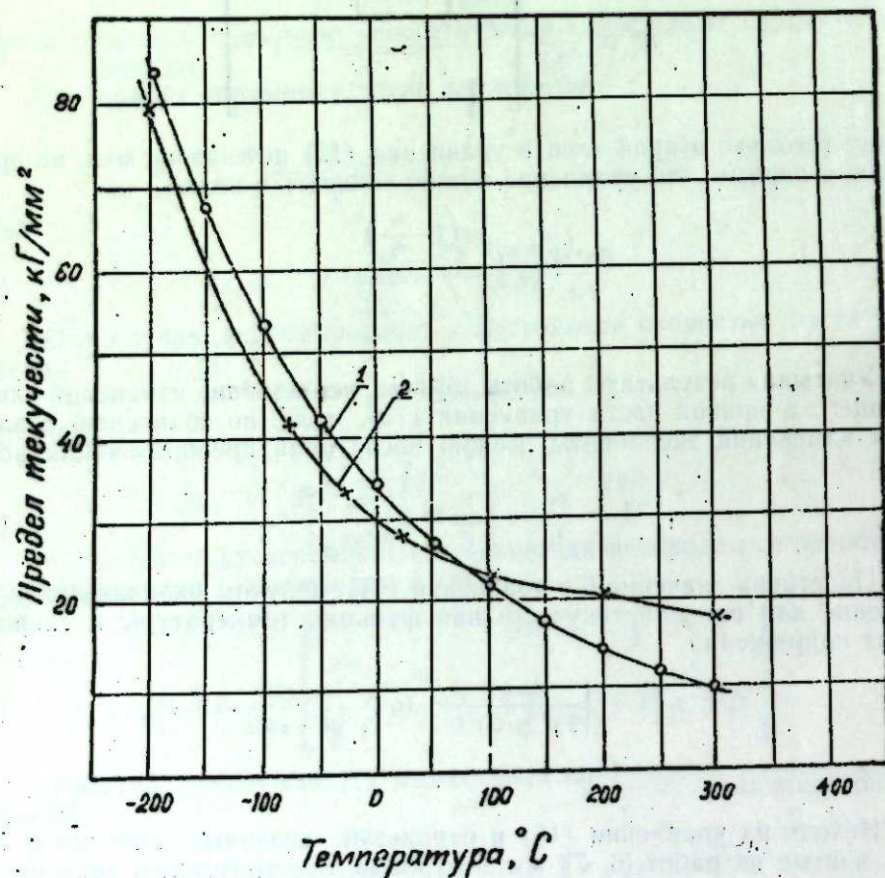


Рис. 2. Температурная зависимость предела текучести стали 20 для скорости нагружения $3,5 \text{ кг/мм}^2 \cdot \text{сек}$.
1 — теоретическая, по [2, 3]. 2 — экспериментальная.

На рис. 2 приведена полученная нами температурная зависимость предела текучести для той же стали 20, испытанной при скорости роста напряжений $3,5 \text{ кг/мм}^2 \cdot \text{сек}$. Кривая 1 построена по уравнению (2), а кривая 2 — по данным эксперимента. Сравнение рис. 1 и 2 дает основание заметить, что повышение скорости нагружения на два порядка изменило температурную зависимость предела текучести. При большой скорости нагружения эффект замедления падения предела текучести при температуре T_1 выражен гораздо слабее, чем при малой скорости нагружения. Точка T_1 при увеличении скорости нагружения на два порядка сдвинулась в сторону высоких температур приблизительно на 80° .

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Cottrell, Dislocation Theory of Yielding and Strain Ageing of Iron. Proc. Phys. Soc. LXII, part I-a, 349 A, 49—61 (1949).
2. I. D. Campbell, Dynamic Yielding of Mild Steel. Acta Metallurgica, 1, 706 (1953).
3. T. Yokobori, The Cottrell-Bilby Theory of Yielding of Iron. Phys. Rev., 88, Ser. 2, 1423 (1952).
4. А. Х. Коттрелл, Дислокации и пластическое течение в кристаллах. Metallurgizdat, М., 1958.
5. И. А. Одинг, Теория дислокаций в металлах и ее применение. Изд. АН СССР, М., 1959.
6. N. F. Mott, F. R. N. Nabarro, Dislocation Theory and Transient Creep, Report on the Strength of Solids. London Phys. Soc., 2 (1948).
7. I. A. Hendrickson, D. S. Wood, The Effect of Rate of Stress Application and Temperature on the Upper Yield Stress of Annealed Mild Steel. Trans. Amer. Soc. Met., 50, 498 (1958).
8. Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций с формулами и кривыми. Физматгиз, М., 1959.
9. А. В. Гринь, В. А. Павлов, И. А. Перетурин, Влияние статических искажений кристаллической решетки на механические свойства сплавов алюминия с магнием I. Зависимость предела текучести и временного сопротивления от температуры и скорости деформирования. Физика металлов и металловедение, 5, № 3, 493 (1957).

В. Г. ПАВЛЕНКО, А. М. ПОЛУНИН

ПРИБЛИЖЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ИНЕРЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СУДОВ
НА ПОДВОДНЫХ КРЫЛЬЯХ

Важнейшими характеристиками инерционных свойств судов на крыльях с эксплуатационной точки зрения являются путь и время выхода судна на крыльях (до отрыва корпуса от воды), а также путь и время торможения до полной остановки судна при застопоренных или работающих на задний ход винтах.

При движении судна на крыльях требуются много меньшие глубины, чем при стоянке. Путь выхода судна на крылья, а также путь торможения определяют необходимые размеры глубоководной части акватории остановочных пунктов.

Кроме того, при уменьшении пути и времени торможения опасность столкновения с другими судами и вероятность посадки судна на мель на лимитирующих участках реки снижаются.

В настоящей статье излагаются основы метода расчета пути и времени выхода судна на крылья и торможения судна; кроме того, приведены некоторые соображения, характеризующие эффективность применения закрылков для ускорения выхода на крылья.

Силы, действующие на движущееся судно
с подводными крыльями в период разгона и торможения

Рассмотрим судно с двумя плоскими подводными крыльями. При неустановившемся движении судна на его корпус и крыльевой аппарат действуют силы, изображенные на рис. 1.

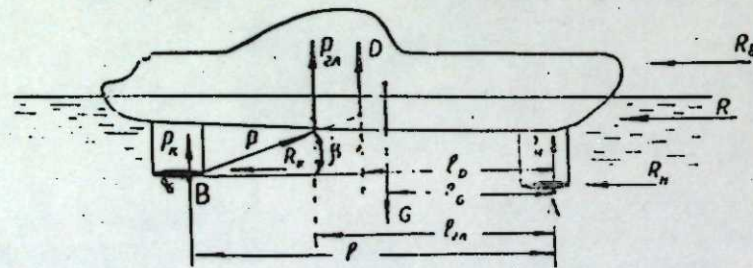


Рис. 1. Схема сил, действующих на судно.

- Здесь: G — полный вес судна;
 D — гидростатическая сила поддержания;
 P — упор винта;
 R — сопротивление воды движению корпуса судна;
 R_n — воздушное сопротивление;
 P_n — подъемная сила носового крыла;

P_k — подъемная сила кормового крыла;

R_n — сопротивление носового крыльевого аппарата (крыла и стоек);

R_k — сопротивление кормового крыльевого аппарата (крыла, стоек, а также гребного вала, кронштейна и руля);

$P_{гг}$ — гидродинамическая сила поддержания («сила глиссирования»);

A, B — точки приложения подъемных сил носового и кормового крыльев;

$l_G, l_D, l_{гг}$ — плечи сил веса, гидростатической и глиссирования относительно точки A .

Для определения каждой из указанных выше сил нами принимается допущение о квазистатичности рассматриваемых процессов. Иначе говоря, все силы вычисляются так же, как и при установившемся движении судна с данной скоростью при данной посадке.

Относительно подсчета величин действующих сил и их плеч могут быть сделаны следующие замечания.

Гидростатическая сила поддержания D и плечо l_D определяются посадкой судна и подсчитываются обычным способом по масштабу Бонжана.

Упор винта можно приближенно считать не зависящим от посадки. Упор при движении определяется поступью винта, т. е., в конечном счете, скоростью судна v .

Для определения суммарной силы сопротивления воды ($R + R_n + R_k$) удобнее всего воспользоваться результатами модельных испытаний, определяя сопротивления, в соответствии с ранее сделанным допущением, в функции скорости. Кроме того, в случае необходимости раздельного учета составляющих сопротивления можно воспользоваться существующими эмпирическими формулами и результатами продувок профилей крыльев, стоек и т. д.

Сопротивление корпуса без крыльев может быть выделено из общего сопротивления в предположении квадратичности сопротивления крыльев и стоек.

Для определения сил P_n и P_k необходимо располагать зависимостью коэффициентов подъемной силы крыльев c_y от угла атаки α и относительного состояния от свободной поверхности $t = \frac{T_l}{b_l}$, где b_l — хорда соответственного крыла.

Сила глиссирования $P_{гг}$ может быть ориентировочно определена как сила, действующая на прямоугольную плоскую пластину, равновеликую по площади первой теоретической ватерлинии судна. Эта сила и ее плечо $l_{гг}$ определяются в зависимости от посадки судна и его скорости.

При необходимости и по мере накопления данных вычисление действующих сил может быть произведено более точными приемами.

Составление уравнений движения

Рассматривая движение судна в процессе разгона или торможения как плоско-параллельное, можно описать это движение системой трех дифференциальных уравнений Лагранжа второго рода. Общий вид этих уравнений может быть записан следующим образом:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_i} = Q_i, \quad (i = 1, 2, 3), \quad (1)$$

где T — кинетическая энергия системы,

q_1 — обобщенные координаты,
 Q_1 — обобщенные силы.

В качестве обобщенных координат удобно принять следующие величины: $q_1 = x$ — перемещение судна в горизонтальном направлении; $q_2 = T_n$ — погружение точки A под свободной поверхностью; $q_3 = T_k$ — погружение точки B (см. рис. 1).

Поскольку рассматриваемая система сил не является консервативной, для определения обобщенных сил составим выражение элементарной работы, придавая вариации каждой из 3 выбранных обобщенных координат. При этом считаем размеры судна по высоте весьма малыми по сравнению с продольными; кроме того, пренебрегаем изменением угла наклона гребного вала к горизонтали от дифферента.

Тогда

$$\delta A = Q_1 \cdot \delta x + Q_2 \delta T_n + Q_3 \delta T_k = P \cos \beta \delta x - (R \delta x + R_n \delta x + R_k \delta x + R_b \delta x) + G \left(\frac{l_a}{l} \delta T_k + \frac{l-l_a}{l} \delta T_n \right) - D \left(\frac{l_D}{l} \delta T_k + \frac{l-l_D}{l} \delta T_n \right) - P_{гн} \left(\frac{l_{гн}}{l} \delta T_k + \frac{l-l_{гн}}{l} \delta T_n \right) - P_n \delta T_n - P_k \delta T_k - P \sin \beta \delta T_k. \quad (2)$$

Отсюда обобщенные силы:

$$Q_1 = P \cos \beta - (R + R_n + R_k + R_b), \quad (3)$$

$$Q_2 = G \frac{l-l_a}{l} - \left(D \frac{l-l_D}{l} + P_{гн} \frac{l-l_{гн}}{l} + P_n \right), \quad (4)$$

$$Q_3 = G \frac{l_a}{l} - \left(D \frac{l_D}{l} + P_{гн} \frac{l_{гн}}{l} + P_k + P \sin \beta \right). \quad (5)$$

При вычислении кинетической энергии считаем массу судна равномерно распределенной по его длине.

Обозначим полную скорость какой-либо точки судна через u . Тогда кинетическая энергия системы:

$$T = \int_{(L)} \frac{u^2 dm}{2} = \int_{(L)} \frac{x'^2 dm}{2} + \int_{(L)} \frac{y'^2 dm}{2}, \quad (6)$$

где x' — скорость в горизонтальном направлении,
 y' — скорость в вертикальном направлении.

Заметим, что вертикальные составляющие скорости и ускорения весьма малы по сравнению с горизонтальными составляющими, поскольку путь, проходимый судном в вертикальном направлении, в сотни раз меньше горизонтального пути, проходимого за то же время.

Следовательно, в данной задаче можно без особой погрешности принять:

$$T \cong \int_{(L)} \frac{x'^2 dm}{2} = \frac{G(1+k)}{2g} x'^2, \quad (7)$$

где k — коэффициент присоединенной массы при движении в горизонтальном направлении, который зависит от посадки судна, т. е. от обобщенных координат T_n и T_k . Однако в целях упрощения расчета этим обстоятельством мы пренебрегаем.

Подставляя выражения (3), (4), (5) и (7) в уравнения Лагранжа (1), получаем уравнения движения системы:

$$\frac{G(1+k)}{g} x'' = P \cos \beta - (R + R_n + R_k + R_b), \quad (8)$$

$$\frac{G(l-l_a)}{l} - \left(D \frac{l-l_D}{l} + P_{гн} \frac{l-l_{гн}}{l} + P_n \right) = 0, \quad (9)$$

$$G \frac{l_a}{l} - \left(D \frac{l_D}{l} + P_{гн} \frac{l_{гн}}{l} + P_k + P \sin \beta \right) = 0. \quad (10)$$

Решение уравнений движения судна

Полученная нами система из одного дифференциального и двух функциональных уравнений является нелинейной, поскольку входящие в уравнения силы и их плечи находятся в довольно сложной зависимости от посадки судна и его скорости. В силу этого нельзя рассчитывать на получение решения в замкнутом виде (в квадратурах).

Однако в данном случае система уравнений допускает некоторое упрощение, практически не снижающее точности расчета.

Действительно, все силы, входящие в левые части уравнений (9) и (10), имеют в общем случае тот же порядок, что и вес судна G , за исключением силы упора винта P , имеющей порядок сил сопротивления (т. е. при обычном значении качества $P < 0,1 G$). Угол наклона вала β не превышает обычно 15° . Поэтому можно положить

$$P \sin \beta \cong 0.$$

С учетом сделанного замечания система уравнений (8) — (10) может быть представлена в виде:

$$\frac{G(1+k)}{g} x'' = P \cos \beta - (R + R_n + R_k + R_b), \quad (11)$$

$$G \frac{l-l_a}{l} - \left(D \frac{l-l_D}{l} + P_{гн} \frac{l-l_{гн}}{l} + P_n \right), \quad (12)$$

$$G \frac{l_a}{l} - \left(D \frac{l_D}{l} + P_{гн} \frac{l_{гн}}{l} + P_k \right) = 0. \quad (13)$$

В уравнениях (12) и (13) силы и их плечи являются функциями обобщенных координат T_n и T_k и скорости продольного перемещения x' , которую мы в дальнейшем будем обозначать v .

Схематически уравнения (12) и (13) можно переписать следующим образом:

$$F_1(T_n, T_k, v) = 0, \quad (14)$$

$$F_2(T_n, T_k, v) = 0. \quad (15)$$

Из уравнений (14) и (15) видно, что каждому значению скорости v соответствует определенная посадка судна, определяемая величинами T_n и T_k , что вполне соответствует принятой ранее гипотезе квазистатичности неустановившегося движения судна.

Совместное решение уравнений (14) и (15), вообще говоря трансцендентных, дает возможность получить зависимости $T_n(v)$ и $T_k(v)$; характер таких зависимостей показан на рис. 2.

Кривые $T_n(v)$ и $T_k(v)$ являются основой решения различных динамических задач при движении судов на крыльях. Они сохраняют неизменный вид при постоянстве конструкции, нагрузки и крыльевого аппарата, и поэтому их целесообразно включить в паспортную документацию судна.

Для определения скорости, соответствующей выходу корпуса из воды, целесообразно построить кривую $T_k(T_n)$, на которой следует нанести шкалу скорости v (рис. 3). Такая кривая по аналогии с известной полярной крыла может быть названа полярной посадки судна на крыльях.

$$t = \frac{G(1+k)}{g} \int_0^v \frac{dv}{\Phi_1(v)} = f_1(v). \quad (25)$$

Функцию, обратную $f_1(v)$, обозначим аналогично предыдущему:

$$v = \varphi_1(t). \quad (26)$$

Тогда время и путь торможения определяются выражениями

$$t_{\text{торм}} = \frac{G(1+k)}{g} \int_0^{v_{\text{полн}}} \frac{dv}{\Phi_1(v)}, \quad (27)$$

$$l_{\text{торм}} = \int_0^{t_{\text{торм}}} v_1(t) dt, \quad (28)$$

где $v_{\text{полн}}$ — полная скорость судна (до торможения).

Отметим в заключение, что присоединенная масса воды при движении судна в горизонтальном направлении в состоянии «на плаву» обычно не превышает 3—5% от массы судна. Поэтому величина k может ориентировочно оценена, исходя из присоединенной массы трехосного эллипсоида, описанного вокруг подводной части судна. То обстоятельство, что k принимается постоянным в процессе расчета выхода на крылья и торможения, приводит к некоторому, весьма незначительному, завышению инерционных характеристик судна.

Данные эксплуатационных испытаний теплохода на подводных крыльях «Ракета», проводимых в 1957 г. на Волге, показали, что при торможении с застопоренным винтом время и путь торможения были соответственно равны 37 сек. и 130 м.

Расчет по приведенной выше методике времени и пути торможения, выполненный В. Г. Прохоровым для теплохода «Ракета» при скорости полного хода 65 км/час, дал следующие значения указанных характеристик:

Характеристика	Расчет	Патруа
Время торможения, $t_{\text{торм}}$	36,2 сек.	37 сек.
Путь торможения, $l_{\text{торм}}$	140 м	130 м

Отсюда видно, что данные приближенного расчета удовлетворительно согласуются с результатами опыта.

Об эффективности применения закрылков

Одним из возможных способов улучшения инерционных качеств судов на крыльях является применение устройств для изменения угла атаки крыльев.

Конструктивно изменение угла атаки крыльев может быть выполнено с помощью подвижных закрылков, устанавливаемых либо по всей длине крыльев, либо, в общем случае, на части их.

Эквивалентное изменение общего угла атаки крыла в неограниченном потоке при переключке закрылка на угол δ может быть выражено известной формулой:

$$\Delta\alpha = \frac{\delta}{\pi} \left[\arcsin \sqrt{\frac{b_2}{b}} + \sqrt{\frac{b_2}{b} \left(1 - \frac{b_2}{b}\right)} \right] \lambda_3 \delta, \quad (29)$$

где b — хорда крыла;

b_2 — ширина закрылка;

λ_3 — отношение суммарной длины закрылков к длине крыла.

Это же выражение (29) может быть использовано для грубо ориентировочной оценки эффективности закрылков для крыла, работающего вблизи свободной поверхности.

Увеличению угла атаки соответствует (при малых углах атаки) возрастание подъемной силы крыла, что может быть использовано для более раннего выхода судна на крылья.

По-видимому, поворот закрылков целесообразно делать при достижении судном некоторой скорости v_3 , меньшей скорости выхода при недеформированных крыльях, но не сильно от нее отличающейся. Поворот закрылков при малых скоростях судна приводит к нежелательному увеличению сопротивления.

Процесс выхода судна на крылья с использованием закрылков может быть разделен на три периода:

1 период. Разгон судна с неподвижными крыльями.

2 период. Период поворота закрылков до заданного угла.

3 период. Движение судна от момента окончания поворота закрылков до выхода на крылья.

При приближенном расчете можно принять допущение о мгновенном повороте закрылков. В этом случае процесс складывается только из двух периодов; движение судна в обоих периодах описывается одними и теми же уравнениями (11), (12) и (13), только во втором случае учитываются увеличение подъемной силы и сопротивление крыльев.

При этом кривые $T_u(v)$ и $T_k(v)$ будут иметь разрыв первого рода при скорости v_3 , соответствующей моменту поворота закрылков.

Нами произведен численный расчет эффективности применения закрылков при $v_3 = 0,75 v_{\text{полн}}$ для судна типа «Ракета». При этом были приняты следующие конструктивные элементы закрылков.

Конструктивные характеристики закрылков	Носовое крыло	Кормовое крыло
Относительная длина	0,594	0,570
Относительная ширина	0,336	0,331
Угол поворота	5°	5°

В результате расчета получены следующие значения инерционных характеристик: время выхода с закрылками $t_{\text{вых.з}} = 0,32 t_{\text{вых}}$; путь выхода с закрылками $l_{\text{вых.з}} = 0,24 l_{\text{вых}}$.

Таким образом, для судов на крыльях типа «Ракета» при применении закрылков можно ожидать уменьшения инерционных характеристик выхода на крылья в 3—4 раза.

При надлежащем устройстве закрылков последние могут быть использованы для быстрой остановки судна, а также для уменьшения крена при циркуляции (в качестве элеронов).

Для более точного суждения об эффективности применения закрылков необходимо провести специальные экспериментальные исследования.

Новосибирский институт
инженеров водного транспорта

Поступила в редакцию
16/IV 1959

К. С. ГУРКОВ

К ТЕОРИИ ВИБРАЦИОННЫХ РАБОЧИХ ОРГАНОВ
ПОГРУЗОЧНЫХ МАШИН

При внедрении ковша погрузочной машины в штабель породы возникает сопротивление, одной из причин которого является трение породы, попавшей в ковш, о его днище. Очевидно, что сила трения составляет лишь часть общего сопротивления внедрению. Однако доля ее, в зависимости от конструкции ковша и условий работы машины, может колебаться в широких пределах. В связи с этим теоретическое исследование влияния вибрации на величину сопротивления, при перемещении сыпучего тела по наклонной шероховатой плоскости, может представлять определенный интерес как один из разделов теории вибрационных рабочих органов погрузочных машин.

Штабель породы можно рассматривать, как совокупность частиц весьма сложных и разнообразных форм. Движение этих частиц по вибрирующей плоскости будет иметь сложный характер. Отдельные частицы в различные моменты времени могут либо скользить, либо перекачиваться в зависимости от их формы и некоторых других факторов. Поэтому решить задачу о сопротивлении при перемещении частиц по вибрирующей плоскости в общем виде, без конкретизации их формы, не представляется возможным. Вместе с тем среди многообразия различных форм частиц можно выделить такие, которые при отсутствии подбрасывания будут скользить на одной из граней по вибрирующей плоскости без перекачивания. Движение таких частиц с известным приближением можно рассматривать, как движение материальных точек.

Теоретически исследования движения частиц сыпучей массы по вибрирующей плоскости проводились многими авторами [1—9]. Наиболее общие и законченные результаты получены в работах И. И. Блехмана [10, 11]. Некоторые методические приемы его использованы в настоящем исследовании.

Необходимо отметить, что почти все работы в этой области проводились применительно к вибротранспортным и вибросепарационным машинам. Поэтому содержанием этих работ являлось, в основном, установление возможных режимов движения частицы по вибрирующей плоскости и определение средних скоростей этого движения.

Целью настоящего исследования является изучение качественного характера зависимостей сопротивления при перемещении частиц по вибрирующей плоскости от параметров вибрации, угла наклона плоскости и скорости перемещения. При этом не учитывается взаимное влияние частиц друг на друга и, как это обычно принято, рассматривается движение одной частицы.

Рассмотрим движение тела, лежащего на вибрирующей плоскости (амплитуда колебаний A и частота ω) в системе координат x и y , жестко связанной с плоскостью (рис. 1). Пусть на тело действуют следующие заданные силы: постоянная сила веса тела $P = mg$; действующая

сила F , направленная параллельно плоскости, сила инерции $I = mA\omega^2 \sin \omega t$, изменяющаяся по гармоническому закону. Тогда уравнения движения тела относительно осей координат x и y могут быть записаны в следующем виде:

$$m\ddot{x} = -mg \sin \alpha + mA \omega^2 \cos \beta \sin \omega t - fN + F, \quad (1)$$

$$m\ddot{y} = -mg \cos \alpha + mA \omega^2 \sin \beta \sin \omega t + N, \quad (2)$$

где α — угол наклона плоскости к горизонту,
 β — угол между направлением вибраций и плоскостью,
 N — нормальная реакция,
 f — коэффициент трения скольжения.

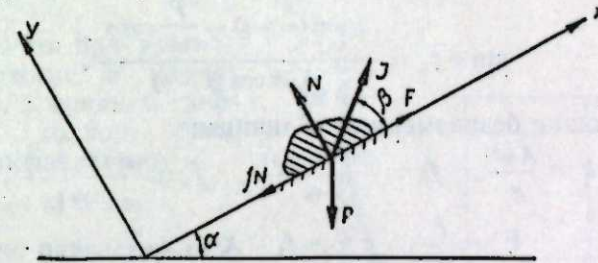


Рис. 1. Схема расположения сил.

Уравнение (2) при движении тела по вибрирующей плоскости без отрыва, т. е. когда $y \equiv 0$, определяет величину нормальной реакции:

$$N = mg \cos \alpha - mA \omega^2 \sin \beta \sin \omega t. \quad (3)$$

Подставив в (1) вместо N его значение (3), получим следующее уравнение движения тела по плоскости:

$$m\ddot{x} = -mg \sin \alpha + mA \omega^2 \cos \beta \sin \omega t - f(mg \cos \alpha - mA \omega^2 \sin \beta \sin \omega t) + F \quad (4)$$

или после преобразований:

$$m\ddot{x} = -mg \frac{\sin(\alpha + \rho)}{\cos \rho} + mA \omega^2 \sin \omega t \frac{\cos(\beta - \rho)}{\cos \rho} + F, \quad (5)$$

где $\rho = \arctg f$ — угол трения скольжения.

Условием движения тела без отрыва от плоскости является неравенство:

$$\frac{g \cos \alpha}{A \omega^2 \sin \beta} \geq 1. \quad (6)$$

Если же

$$\frac{g \cos \alpha}{A \omega^2 \sin \beta} < 1, \quad (7)$$

то тело будет двигаться с подбрасыванием, причем уравнения его движения в полете могут быть получены из уравнений (1) и (2), если положить, что $N = 0$:

$$m\ddot{x} = -mg \sin \alpha + mA \omega^2 \cos \beta \sin \omega t + F, \quad (8)$$

$$m\ddot{y} = -mg \cos \alpha + mA \omega^2 \sin \beta \sin \omega t. \quad (9)$$

Момент отрыва частицы от плоскости t^* может быть определен из уравнения

$$t^* = \frac{1}{\omega} \arcsin \frac{g \cos \alpha}{A \omega^2 \sin \beta}. \quad (10)$$

Принимаем в дальнейшем, что тело может двигаться только в сторону действия силы F без отрыва от плоскости. Тогда период вибрации можно разбить на два этапа. Первый этап характеризуется состоянием покоя тела. Для него обязательно должно выполняться неравенство:

$$F \leq mg \sin \alpha - mA\omega^2 \cos \beta \sin \omega t + fN. \quad (11)$$

Для начала движения тела в сторону действия силы F (второй этап) необходимо соблюдение следующего неравенства:

$$F > mg \sin \alpha - mA\omega^2 \cos \beta \sin \omega t + fN. \quad (12)$$

Обозначим момент времени, в который начинается движение, через t_0 . Тогда t_0 может быть определено из уравнения:

$$\sin \omega t_0 = \frac{g \sin (\alpha + \rho) - \frac{F}{m} \cos \rho}{A \omega^2 \cos (\beta - \rho)}. \quad (13)$$

Введем следующие безразмерные величины:

$$k = \frac{A \omega^2}{g}, \quad f_3 = \frac{\cos (\beta - \rho)}{\cos \rho}, \quad f_a = \frac{\sin (\alpha + \rho)}{\cos \rho},$$

$$F = \frac{F}{mg}, \quad \tau = \omega t, \quad X = x \frac{\omega^2}{g}. \quad (14)$$

Кроме того, обозначим

$$a = k \cdot f_3, \quad \psi = F - f_a. \quad (15)$$

Тогда уравнение (5) может быть записано в следующем виде:

$$\ddot{X} = a \sin \tau + \psi. \quad (16)$$

Здесь точки обозначают теперь дифференцирование по τ . Безразмерный момент времени, разграничивающий первый и второй этапы, обозначим через τ_0 .

Тогда τ_0 определится из (13)

$$\tau_0 = \arcsin \varphi, \quad (17)$$

где

$$\varphi = -\frac{\psi}{a}. \quad (18)$$

Движение тела по плоскости во время второго этапа описывается уравнением (16). Интегрируя это уравнение при начальных условиях $\tau = \tau_0, X(\tau_0) = 0, \dot{X}(\tau_0) = 0$, найдем скорость

$$\dot{X}(\tau) = \psi(\tau - \tau_0) - a(\cos \tau - \cos \tau_0) \quad (19)$$

и координату

$$X(\tau) = \frac{\psi}{2}(\tau - \tau_0)^2 + a \cos \tau_0(\tau - \tau_0) - a(\sin \tau - \sin \tau_0) \quad (20)$$

частицы при дальнейшем движении в течение второго этапа.

Момент остановки частицы τ_1 в конце этапа движения может быть определен из трансцендентного уравнения, получаемого приравняв нулю выражения (19) для скорости

$$\psi(\tau_1 - \tau_0) - a(\cos \tau_1 - \cos \tau_0) = 0. \quad (21)$$

Это выражение после преобразования и исключения ψ и a с помощью (17) и (18) принимает вид:

$$\cos \tau_0 - \cos \tau_1 - \sin \tau_0(\tau_1 - \tau_0) = 0. \quad (22)$$

Для вычисления функции $\tau_1 = \tau_1(\tau_0)$ введем новые переменные:

$$u = \frac{1}{2}(\tau_1 + \tau_0) \quad \text{и} \quad v = \frac{1}{2}(\tau_1 - \tau_0). \quad (23)$$

Тогда

$$\tau_0 = u - v \quad \text{и} \quad \tau_1 = u + v. \quad (24)$$

Подставив в уравнение (22) значения τ_0 и τ_1 из (24), получим в новых переменных:

$$\cos(u - v) - \cos(u + v) - 2v \sin(u - v) = 0 \quad (25)$$

или после преобразований

$$u = \operatorname{arccctg} \left(\operatorname{ctg} v - \frac{1}{v} \right). \quad (26)$$

Очевидно, что при установленном режиме в случае равномерного, в среднем, движения тела должно быть справедливо неравенство:

$$0 \leq \tau_1 - \tau_0 \leq 2\pi.$$

Тогда согласно равенству (23)

$$0 \leq v \leq \pi.$$

Придавая v различные значения в пределах от 0 до π , по формуле (26) можно определить соответствующие им значения u , а затем, используя равенство (24), значения τ_0 и τ_1 и построить график функции $\tau_1 = \tau_1(\tau_0)$ (рис. 2). На графике видно, что τ_1 имеет максимальное значение, равное 2π , при $\tau_0 = 0$, а затем с увеличением τ_0 оно уменьшается и достигает минимального значения, равного $\frac{\pi}{2}$, при $\tau_0 = \frac{\pi}{2}$.

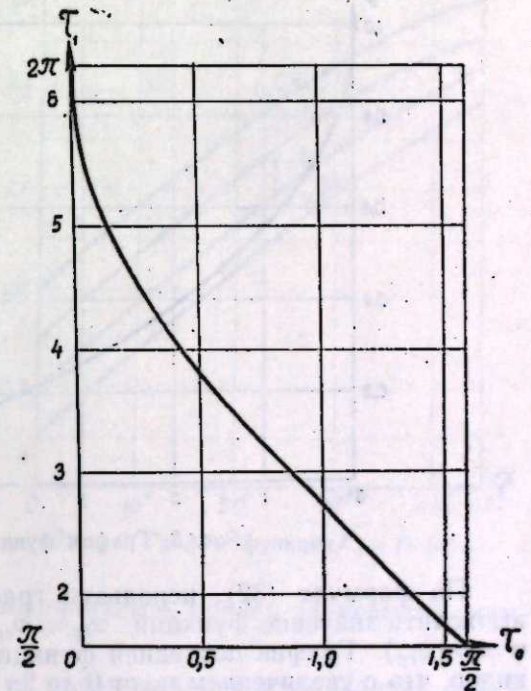


Рис. 2. График функции $\tau_1 = \tau_1(\tau_0)$.

При $\tau_1 \rightarrow \frac{\pi}{2} - 0$ длительность второго этапа стремится к нулю, а при $\tau_1 \rightarrow 2\pi + 0$ стремится к нулю длительность первого этапа.

Путь, проходимый частицей за этап движения, определится из уравнения (20), если положить, что $\tau = \tau_1$:

$$s = \frac{\psi}{2}(\tau_1 - \tau_0)^2 + a \cos \tau_0(\tau_1 - \tau_0) - a(\sin \tau_1 - \sin \tau_0) \quad (27)$$

и в размерных величинах

$$s' = \frac{g}{\omega^2} s = \frac{g}{\omega^2} \left[\frac{\psi}{2}(\tau_1 - \tau_0)^2 + a \cos \tau_0(\tau_1 - \tau_0) - a(\sin \tau_1 - \sin \tau_0) \right]. \quad (28)$$

Тогда выражение для размерной средней скорости имеет вид:

$$V_{\text{ср}} = \frac{g}{\omega^2} \cdot \frac{s'}{T} = \frac{g}{2\pi\omega} s, \quad (29)$$

где $T = \frac{2\pi}{\omega}$ — период колебаний.

Введем безразмерную скорость

$$v_{cp} = \frac{2\pi\omega}{ag} V_{cp} \quad (30)$$

После подстановки в (30) значения V_{cp} из (29) получим:

$$v_{cp} = -\frac{\varphi}{2} (\tau_1 - \tau_0)^2 + \cos \tau_0 (\tau_1 - \tau_0) - \sin \tau_1 + \sin \tau_0 \quad (31)$$

Исключив из (31) φ , с помощью равенства (17) получим:

$$v_{cp} = -\frac{1}{2} \sin \tau_0 (\tau_1 - \tau_0)^2 + \cos \tau_0 (\tau_1 - \tau_0) - \sin \tau_1 + \sin \tau_0 \quad (32)$$

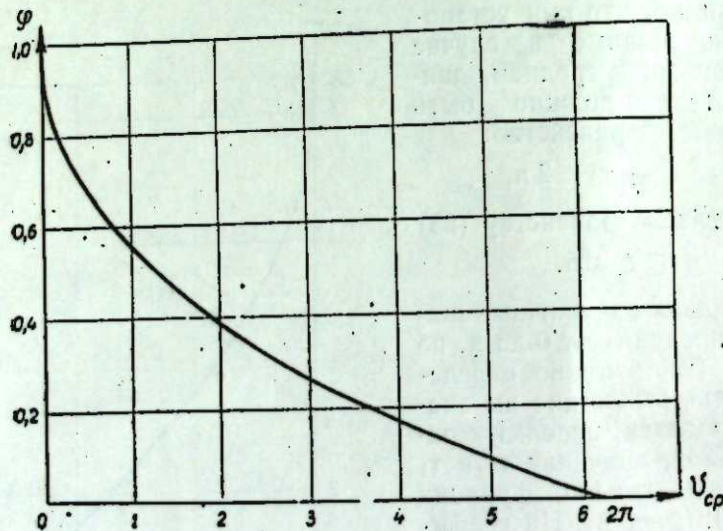


Рис. 3. График функции $\varphi = \varphi(v_{cp})$.

По формуле (32), используя график функции $\tau_1 = \tau_1(\tau_0)$, можно вычислить значение функций $v_{cp} = v_{cp}(\tau_0)$, $v_{cp} = v_{cp}(\sin \tau_0) = v_{cp}(\varphi)$ и $\varphi = \varphi(v_{cp})$. График последней функции показан на рис. 3. Из графика видно, что с увеличением v_{cp} от 0 до 2π φ уменьшается от 1 до 0. Максимальное значение скорости $v_{cp_{max}}$ равно 2π и имеет место при $\varphi = 0$. Соответственно максимальное значение размерной скорости равно:

$$V_{cp} = f_{\beta} \cdot A \cdot \omega \quad (33)$$

Введем новое обозначение:

$$v_{cp}^{(0)} = \frac{V_{cp}}{V_{cp_{max}}} = \frac{V_{cp}}{f_{\beta} \cdot A \cdot \omega} \quad (34)$$

где $v_{cp}^{(0)}$ — отношение действительной размерной средней скорости к максимально возможной для заданных параметров. Величина этого отношения может изменяться от 0 до 1. Тогда

$$v_{cp} = 2\pi v_{cp}^{(0)} \quad (35)$$

Согласно принятому выше обозначению (18)

$$\varphi = -\frac{\psi}{a} = \frac{1}{a} (f_{\alpha} - F) \quad (36)$$

откуда

$$F = f_{\alpha} - a\varphi = f_{\alpha} - kf_{\beta}\varphi \quad (37)$$

где F — сопротивление при перемещении тела по вибрирующей плоскости, отнесенное к единице веса тела,

k — отношение амплитуды ускорения вибраций к ускорению силы тяжести. Эту величину в технической литературе принято называть перегрузкой.

В размерных величинах формула (37) будет иметь вид:

$$F = mg \frac{\sin(\alpha + \rho)}{\cos \rho} - \frac{m A \omega^2 \cos(\beta - \rho)}{\cos \rho} \varphi (2\pi v_{cp}^{(0)}) \quad (38)$$

Формула (38) может служить для определения величины сопротивления при равномерном движении тела по вибрирующей плоскости без отрыва при заданных массе тела, амплитуде, частоте и направлении вибрации, угле наклона плоскости и коэффициенте трения скольжения.

Величина f_{α} , как это видно из ее выражения (14), зависит от угла наклона плоскости к горизонту α и от коэффициента трения скольжения f .

На рис. 4 показан график функции $f_{\alpha} = f_{\alpha}(\alpha)$ в пределах изменения α от 0 до $\frac{\pi}{4}$ для значений, равных 0,1; 0,2; 0,3 и 0,4. Из графика видно, что при α , равном нулю, f_{α} равно коэффициенту трения скольжения f .

С увеличением α от 0 до $\frac{\pi}{4}$ f_{α} увеличивается, причем зависимость между ними близка к линейной.

Величина f_{β} (14) определяется углом наклона направления вибрации к плоскости β и коэффициентом трения скольжения.

График функции $f_{\beta} = f_{\beta}(\beta)$ при изменении β от 0 до π для значений f , равных 0,1; 0,2; 0,4, показан на рис. 5. Из графика видно, что f_{β} для любого значения f при $\beta = 0$ равно 1. При увеличении β величина f_{β} вначале увеличивается и достигает максимального значения при $\beta = \rho$. С дальнейшим увеличением угла β величина f_{β} уменьшается и при $\beta = \frac{\pi}{2}$ становится равной коэффициенту трения скольжения f . При

$\beta = \frac{\pi}{2} + \rho$ она равна нулю. При $\beta = \pi$ $f_{\beta} = -1$.

На рис. 6 для примера показан график функции $F = F(v_{cp}^{(0)})$ для двух значений f_{α} , равных 0,4 и 0,72, и для двух значений $k \cdot f_{\beta}$, равных 0,2 и 0,5. Из этого графика видно, что сопротивление при перемещении тела по вибрирующей плоскости с увеличением скорости растет. Особенно резкий рост сопротивления наблюдается для значений $v_{cp}^{(0)}$ до 0,2—0,3, после чего зависимость между силой трения и скоростью становится близкой к линейной.

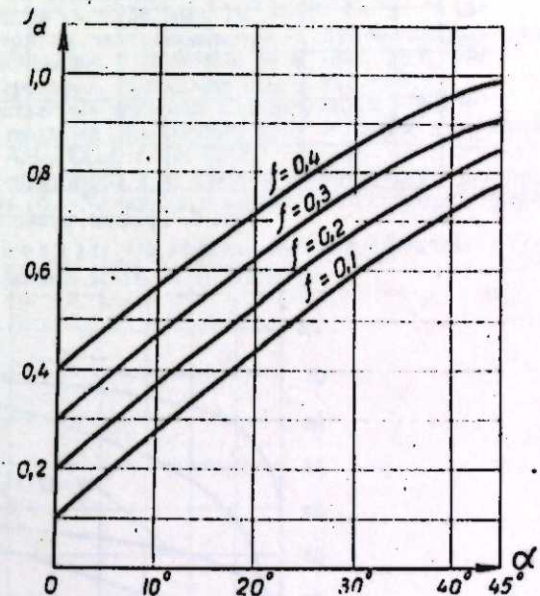
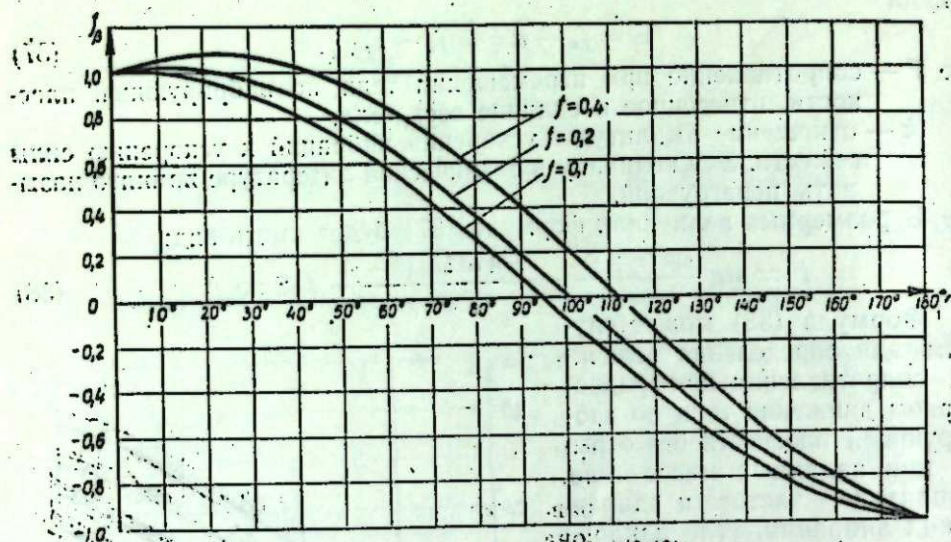
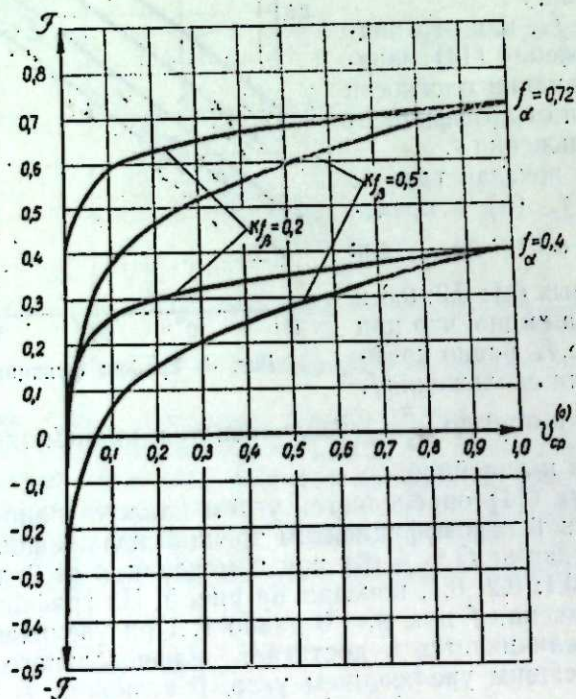


Рис. 4. График функции $f_{\alpha} = f_{\alpha}(\alpha)$.

Рис. 5. График функции $f_{\beta} = f_{\beta}(\beta)$.Рис. 6. График функции $F = (F v_{cp}^0)$.

При $v_{cp}^{(0)} = 1$ сопротивление F становится равным f_{α} , т. е. при $v_{cp} > v_{cp_{max}}$ вибрация не влияет на силу трения.

Кривые аналогичного характера могут быть получены и для других значений параметров f_{α} и $k \cdot f_{\beta}$.

Следует отметить, что полученные результаты вполне согласуются с соображениями, высказанными И. И. Блехманом и Г. Ю. Джанелидзе в работе [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Б. Левенсон, Машины для обогащения полезных ископаемых. Госмашметиздат, М., 1933.
2. Г. Ганфштеггел, Механизация транспорта массовых грузов. Госмашметиздат, М., 1934.
3. Б. А. Берг, Движение материальной точки при колеблющейся наклонной плоскости с трением. Теория, конструкция и производство сельскохозяйственных машин, т. 1, Сельхозгиз, М., 1935.
4. П. С. Козьмин, Машины непрерывного транспорта, т. III. ОНТИ, 1936.
5. Н. Р. Малкий, Об инерционных грохотах. Зап. Ленингр. горного ин-та, т. X, вып. 3, ОНТИ, Л., 1937.
6. Г. Д. Терсков, Движение тела на наклонной плоскости с продольными колебаниями. Изв. Томск. индустриального ин-та, т. 56, вып. IV, 1937.
7. Г. Д. Терсков, Движение материала на транспортере с гармоническими продольными колебаниями. Вестник инженеров и техников, № 4, 1940; № 5, 1941.
8. В. А. Олевский, Кинематика грохотов. Металлургиздат, М., 1941.
9. М. Н. Летошнев, Сельскохозяйственные машины. Сельхозгиз, М., 1949.
10. И. И. Блехман, Исследование процесса вибросепарации и вибротранспортировки. Инженерный сборник. Изд. АН СССР, т. 11, 1952.
11. И. И. Блехман, Теория вибросепараторов и ее связь с теорией некоторых других новых вибрационных машин. В сб. «Механика и расчет машин вибрационного типа», Изд. АН СССР, М., 1957.
12. И. И. Блехман, Г. Ю. Джанелидзе, Об эффективных коэффициентах трения при вибрациях. Известия АН СССР; ОТН, № 7, 1958.

А. Г. БАЮЛА, М. Я. ЯМПОЛЬСКАЯ, Р. Т. ЛЬВОВА

ФЛОТАЦИЯ ФЛЮОРИТА ИЗ СИЛИКАТНЫХ РУД
ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА*

Флюоритовые руды некоторых месторождений Дальнего Востока, в отличие от других типов руд (кварцево-, сульфидно- и кальцито- флюоритовых), характеризуются ассоциацией флюорита с силикатными минералами [1, 2]. В литературе приводится обширный материал по флотируемости флюорита [3—8], но условия извлечения его из силикатных разностей руд почти не освещены. Поэтому выяснение обогатимости таких руд имеет теоретический и практический интерес.

В настоящей статье приводятся результаты исследований условий флотации флюорита из силикатных руд месторождений Дальнего Востока.

Рассматриваемые руды представляют собой мелкозернистую серовато- или темно-фиолетовую породу, состоящую из флюорита и светлых слюд — мусковита или щелочных хрупких слюд типа эфесита. К распространенным минералам, содержащимся в рудах, относятся турмалин, топаз, фенакит; в меньших количествах присутствуют кварц, криолит, кризоберилл, селлант и др. В состав этих руд входят 25 различных минеральных видов. Сложные по составу руды характеризуются тонкой вкрапленностью основных и сопутствующих минералов, взаимным их проращиванием.

Ниже приводятся результаты минералогического анализа исследуемой руды (под микроскопом):

Минералы	Содержание, %
Флюорит	55,0
Слюда	35,0
Турмалин	3,0
Кварц	2,0
Топаз и др.	5,0

Результаты химического анализа руды следующие (в %):

CaF ₂	55,0	SiO ₂	12,8
B ₂ O ₃	0,33	Al ₂ O ₃	14,2
Sn	0,011	FeO	0,14
Pb	0,12	Fe ₂ O ₃	0,69
Zn	0,17		

В соответствии с минералогическим составом и структурными особенностями руд для их обогащения может быть применен только один метод — флотация. В проведенном исследовании была принята схема,

* В экспериментальной части работы принимали участие сотрудницы ДВФ СОАН СССР Г. Н. Павлова, М. Н. Сперанская и М. В. Баллак.

включающая основную флюоритовую флотацию, три контрольных операции хвостов и три очистных операции для грубого флюоритового концентрата. Схема и реагентный режим опытов флотации представлены на рис. 1. Опыты проводились в лабораторной флотационной конструкции Механобр емкостью 3 л. Исходная руда 1—0 мм измельчалась в шаровой мельнице при Т : Ж : Ш = 1 : 1 : 8,25. Все реагенты задавались в машину. Агитация пульпы проводилась без введения воздуха.

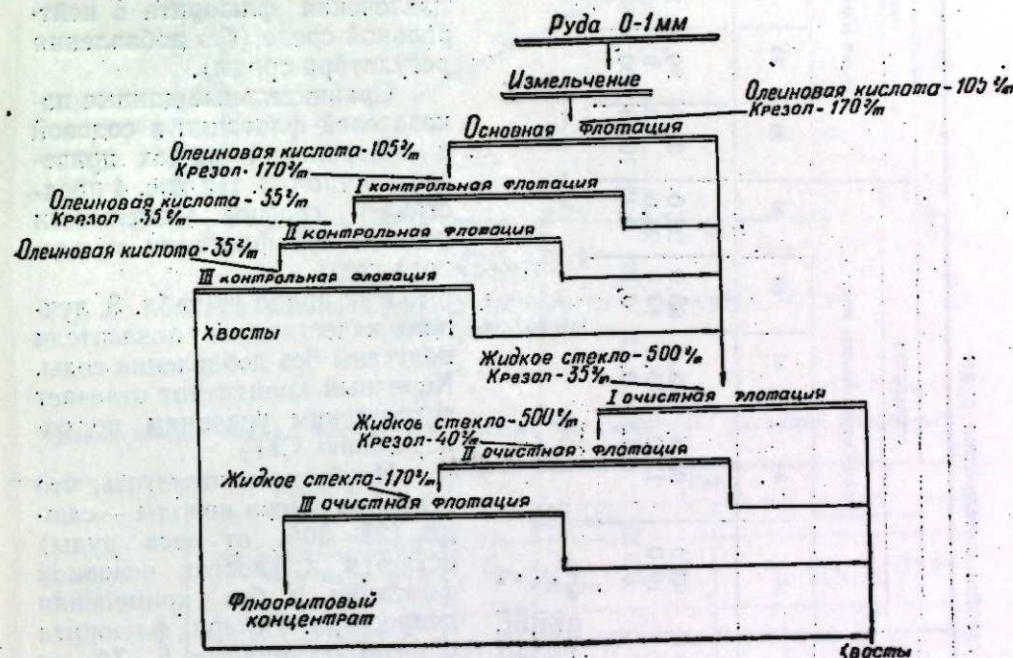


Рис. 1. Схема флотации флюорита из силикатной разности флюоритовых руд Дальнего Востока.

Для установления наиболее выгодной тонкости помола были проведены флотационные опыты с исходной рудой различного времени измельчения. Результаты опытов приведены в табл. 1 и на рис. 2.

Из табл. 1 видно, что наиболее полное раскрытие зерен флюорита происходит при измельчении исходной руды крупностью 1—0 мм до 92—95%. — 270 меш. Дальнейшие опыты проводились при таком режиме измельчения.

Установлено, что лучшие показатели флотации флюорита получены при плотности пульпы Т : Ж = 1 : 5. Время основной флотации в опытах составило 6 мин., очистных операций — по 10 мин., контрольных — по 5 мин. каждая. Температура пульпы поддерживалась постоянной (22—25° С).

В настоящей работе собирателем флюорита была принята олеиновая кислота. Опыты показали, что флотация флюорита с олеиновой кислотой проходит вполне удовлетворительно. В табл. 2 приведены результаты опытов по определению оптимального расхода олеиновой кислоты. На рис. 3 дан график зависимости показателей флотации от ее расхода. Реагентный режим такой же, как и в предыдущих опытах. Более высокие качественные показатели получены при расходе олеиновой кислоты 280 г/т. Увеличение расхода коллектора влечет за собой ухудшение качества флюоритового концентрата. Дополнительное введение олеиновой кислоты в очистные операции не улучшает результатов.

Таблица 1

Продукты флотации	Выход, %				время измельчения, мин				CaF ₂ , %						
	Установление степени измельчения руды				содержание				извлечение						
	время измельчения, мин				время измельчения, мин.				время измельчения, мин.						
Флюоритовый концентрат	20	30	45	60	90	20	30	45	60	90	20	30	45	60	90
	55,1	52,5	51,3	51,6	43,4	93,0	93,3	95,0	95,0	96,0	91,0	90,5	87,0	88,6	77,1
Хвосты	41,9	47,5	48,7	48,4	56,6	10,0	12,2	15,0	13,0	24,0	9,0	9,5	13,0	11,4	22,9
Руда	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	0,115	0,12	0,12	0,12	0,12	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Примечание. 20 мин. измельчения соответствуют крупности 70%-270 меш. 30 мин. 83%-270 > 45 мин. 92%-270 > 60 мин. 95%-270 > 90 мин. 100%-270 >

М. А. Эйгелесом [6] и его сотрудниками доказано, что флотуемость флюорита с оленовой кислотой улучшается с повышением pH пульпы.

Опыты на изучаемой руде показали хорошие результаты извлечения флюорита в нейтральной среде (без добавления регулятора среды).

Сравнительные данные показателей флотации в содовой и нейтральной средах приведены в табл. 3. На рис. 4 представлен график зависимости показателей флотации от расхода соды.

Как видно из табл. 3, лучшие качественные показатели получены без добавления соды. Конечный концентрат отвечает техническим условиям по содержанию CaF₂.

Необходимо отметить, что основная масса породы — слюды (25—30% от веса руды) остается в хвостах основной флотации и без применения депрессора. Потери флюорита с ними составляют 5—7% от руды (табл. 4). Поэтому чет необходимости вводить депрессор в основную флюоритовую флотацию. Для улучшения качества флюоритового концентрата депрессор вводился в очистные операции в виде 2% раствора жидкого стекла в количестве 1000—1200 г/т.

Результаты опытов даны в табл. 5. На рис. 5 показана зависимость показателей флотации флюорита от расхода жидкого стекла.

Жидкое стекло при расходе 1000—1200 г/т депрессирует кварц, турмалин, кальцит, топаз и другие минералы пустой породы и не подавляет флюорит (не учитывая сростков). Были проведены опыты для установления возможности применения других депрессоров (сернистого натрия, хлористого алюминия). Оказалось, что

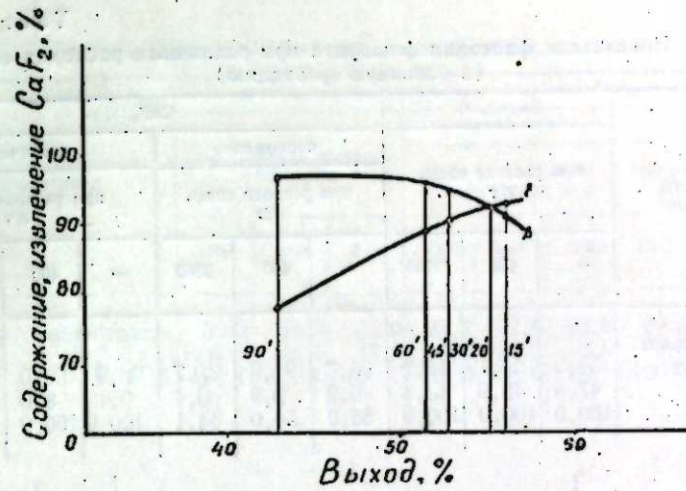


Рис. 2. Зависимость показателей флотации флюорита от степени измельчения.

Таблица 2
Сравнительные данные флотации флюорита при различных расходах оленовой кислоты

Продукты флотации	Выход, %				CaF ₂ , %							
	при расходе оленовой кислоты, г/т				содержание				извлечение			
	при расходе оленовой кислоты, г/т				при расходе оленовой кислоты, г/т				при расходе оленовой кислоты, г/т			
	210	280	315	350	210	280	315	350	210	280	315	350
Флюоритовый концентрат	53,8	51,2	55,4	56,0	93,0	95,2	92,5	93,3	91,0	88,6	92,4	95,1
Хвосты	46,2	48,8	44,6	44,0	10,7	12,8	11,2	11,8	9,0	11,4	7,6	4,9
Руда	100,0	100,0	100,0	100,0	55,0	55,0	55,4	51,8	100,0	100,0	100,0	100,0

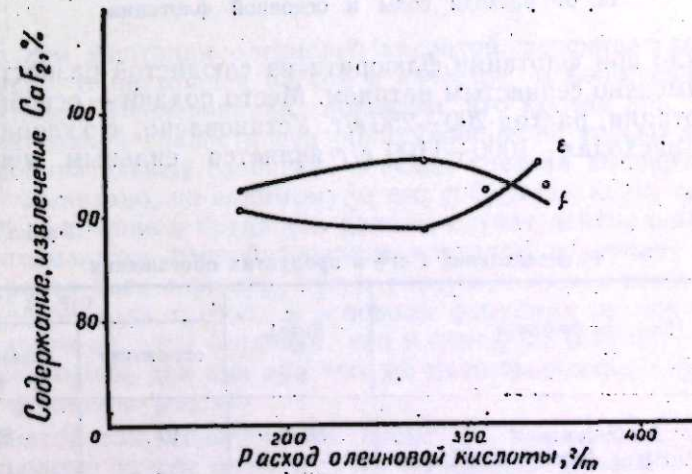


Рис. 3. Зависимость показателей флотации флюорита от расхода оленовой кислоты.

Таблица 3
Показатели флотации флюорита при различных расходах соды
(в основную флотацию)

Продукты флотации	Выход, %			CaF ₂ , %					
	при расходе соды, г/т			содержание			извлечение		
				при расходе соды, г/т			при расходе соды, г/т		
	—	460	2750	—	460	2750	—	460	2750
Флюоритовый концентрат	52,2	54,1	56,2	95,7	91,9	91,7	90,9	92,0	93,4
Хвосты	47,8	45,9	43,8	9,2	9,8	6,4	9,1	8,0	6,6
Руда	100,0	100,0	100,0	55,0	54,0	54,1	100,0	100,0	100,0

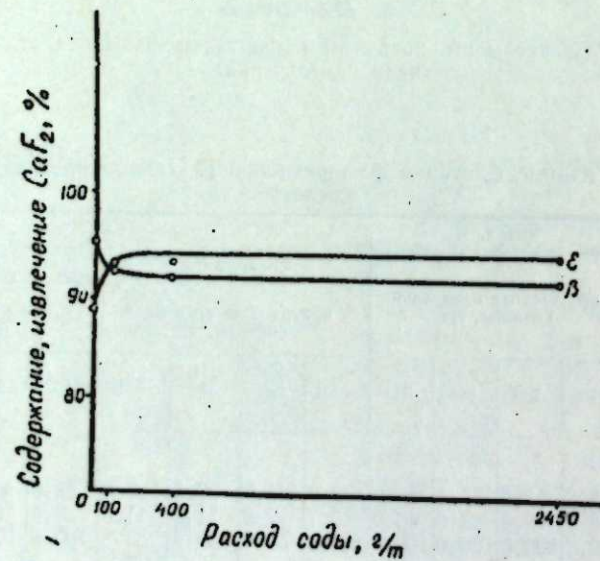


Рис. 4. Зависимость показателей флотации флюорита от расхода соды в основной флотации.

жидкое стекло при флотации флюорита из слюистой разности руд может быть заменено сернистым натрием. Место подачи — основная флюоритовая флотация, расход 200—250 г/т. Установлено, что хлористый алюминий при расходах 1000—1100 г/т является сильным депрессором флюорита.

Таблица 4
Распределение CaF₂ в продуктах обогащения

Продукты флотации	Выход, %	CaF ₂ , %	
		содержание	извлечение
Флюоритовый концентрат	50,4	97,2	89,3
Хвосты основной флюоритовой флотации	27,1	13,2	6,4
Хвосты очистных операций	22,5	10,3	4,3
Руда	100,0	54,9	100,0

Таблица 5
Показатели флотации при различных расходах жидкого стекла

Продукты флотации	Выход, %			CaF ₂ , %					
	при расходе жидкого стекла, г/т			содержание			извлечение		
				при расходе жидкого стекла, г/т			при расходе жидкого стекла, г/т		
	1100	1000	2000	1100	1000	2000	1100	1000	2000
Флюоритовый концентрат	52,2	54,5	55,0	95,3	92,0	92,0	90,5	91,1	92,0
Хвосты	47,8	45,5	45,0	11,0	10,7	10,5	9,5	8,9	8,0
	100,0	100,0	100,0	55,0	55,0	55,0	100,0	100,0	100,0

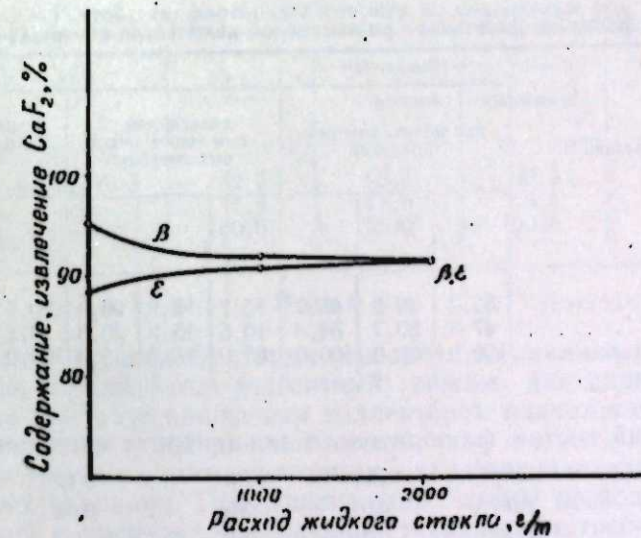


Рис. 5. Зависимость показателей флотации флюорита от расхода жидкого стекла в основной флотации.

Обычно при флотации олеиновой кислотой вспенивателем служит сосновое масло. В настоящей работе в качестве пенообразователя использован крезол. Исследования показали, что крезол при флотации флюорита из данной разности руд обнаруживает не только вспенивающие, но и собирательные свойства. Расход крезола высокий — 400 г/т (табл. 6), что связано, по-видимому, с его собирательными свойствами. Может иметь значение и среда (в данном случае нейтральная). Известно, что оптимальное пенообразование крезолом наступает в кислой среде [3]. Крезол дает хорошую, легко разрушающуюся пену.

Изменение расхода крезола в основной флотации не меняет качественных показателей, зато введение его в очистные операции является весьма желательным, так как при том же качестве выход концентрата и извлечение флюорита растут.

По принятой для исследования схеме (при трех очистках грубого пенного продукта) может быть получен кондиционный концентрат. Увеличение числа очистных операций до четырех улучшает качество концентрата, но снижает извлечение CaF₂ на 3—5% (табл. 7).

Таблица 6

Сравнительные данные флотации флюорита при различных расходах крезола

Продукты флотации	Выход, %			CaF ₂ , %					
	при расходе крезола, г/г			содержание			извлечение		
				при расходе крезола, г/г			при расходе крезола, г/г		
	310	380	480	310	380	480	310	380	480
Флюоритовый концентрат	53,0	51,2	57,0	94,1	95,2	89,2	90,6	88,6	95,0
Хвосты	47,0	48,8	43,0	10,9	12,8	9,7	9,4	11,4	5,0
Руда	100,0	100,0	100,0	55,0	55,0	55,0	100,0	100,0	100,0

Таблица 7

Показатели флотации флюорита при изменении количества очистных операций

Продукты флотации	Выход, %			CaF ₂ , %					
	при колич. очистных операций			содержание при колич. очистных операций			извлечение при колич. очистных операций		
				при колич. очистных операций			при колич. очистных операций		
	3	4	6	3	4	6	3	4	6
Флюоритовый концентрат	52,2	49,3	45,7	95,7	95,9	96,0	90,9	86,0	79,8
Хвосты	47,8	50,7	54,3	10,5	15,2	20,5	9,1	14,0	20,2
Руда	100,0	100,0	100,0	55,0	55,0	55,0	100,0	100,0	100,0

Химический состав флюоритового концентрата следующий (в %):

CaF ₂	95,8	Zn	0,17
Sn	0,014	Mn	0,06
B ₂ O ₃	0,3	SiO ₂ , FeO, Fe ₂ O ₃	
Pb	0,1	отсутствуют.	

Проведенное исследование дает основание принять следующий режим флотации флюорита из силикатных руд Дальнего Востока (измельчение руды — 95% — 270 меш; расход реагентов в г/т руды; время в минутах).

Основная флюоритовая флотация:

а) олеиновая кислота — 105, б) крезол — 160; время агитации — 12, время флотации — 6.

I контрольная флотация:

а) олеиновая кислота — 105, б) крезол — 160; время агитации — 6, время флотации — 5.

II контрольная флотация:

а) олеиновая кислота — 35, б) крезол — 35; время агитации — 6, время флотации — 5.

III контрольная флотация:

а) олеиновая кислота — 35; время агитации — 3, время флотации — 3.

I очистная флотация:

а) растворимое стекло — 500, б) крезол — 35; время агитации — 3, время флотации — 10.

II очистная флотация:

а) растворимое стекло — 500, б) крезол — 70; время агитации — 8, время флотации — 10.

III очистная флотация:

а) растворимое стекло — 170; время агитации — 3, время флотации — 10.

IV очистная флотация:

а) без реагентов, время флотации — 10.

Качественные показатели, полученные по этому режиму, приведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты флотации флюорита из силикатных руд

Продукты флотации	Выход, %	CaF ₂ , %		Содержание CaF ₂ , % по требованиям хим. промышленности
		содержание	извлечение	
Флюоритовый концентрат	52,2	95,3	90,5	95,0
Хвосты	47,8	11,0	9,5	—
Руда	100,0	55,0	100,0	—

Выводы

1. Изучены условия флотации флюорита из силикатных руд Дальнего Востока и разработан реагентный режим для данных руд. Установлено, что наиболее пригодным коллектором является олеиновая кислота при флотации в нейтральной среде.

2. Рекомендуется схема флотации, включающая одну основную и три очистных операции. Применение этой схемы позволяет получить флюоритовый концентрат, отвечающий техническим требованиям химической промышленности: содержание CaF₂ ≥ 95%, извлечение — 87—90%.

Дальневосточный филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
31/VII 1959

ЛИТЕРАТУРА

- И. Н. Говоров, Метасоматическая зональность десиликации при грейзенизации известняков. ДАН СССР, т. 119, № 3, 1958.
- И. Н. Говоров, Особенности минералогии и генезиса оловянно-бериллиево-флюоритовых месторождений Дальнего Востока. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 1958.
- С. И. Митрофанов, Селективная флотация. Металлургиздат, М., 1958.
- М. А. Эйгелес, Обогащение неметаллических полезных ископаемых. Промстройиздат, М., 1952.
- М. А. Эйгелес, Теоретические основы флотации несulfидных минералов. Metallurgizdat, М., 1950.
- М. А. Эйгелес, Плавленый шпат в СССР. ГОНТИ, 1937.
- Требования промышленности по качеству минерального сырья. Плавленый шпат. Вып. 8, Госгеолгиздат, М., 1946.
- Обогащение неметаллических полезных ископаемых. Труды ВИМС, вып. 155, Госгеолгиздат, М., 1941.

Ф. Г. КУСЕНКО, П. В. ГЕЛЬД

ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОКИСЛОВ И КАРБИДОВ НИОБИЯ

В связи с ростом производства ниобия и, в частности, с усилением интереса к карбо-термическому методу его получения все возрастающее значение приобретает знание термодинамических характеристик окислов и карбидов ниобия. Между тем в литературе приводятся лишь весьма ориентировочные данные о свойствах фаз, образующихся в системах Nb—O и Nb—C. Например, энтальпия образования пентоксида ниобия (по результатам калориметрических исследований) оценена Г. Беккером и В. Роттом [1] равной —463,1 ккал/моль, а согласно Г. Хэмфри [2] она составляет —455,2 ккал/моль. Теплота образования NbO₂ была определена П. Сюи [3], а также Грубе и Флэд (см. [4]) на основании данных о равновесии в системах Nb₂O₅—NbO₂—H₂(CO)—H₂O(CO₂). Среднее значение из установленных величин составляло примерно ΔH = —195 ккал/моль NbO₂. Теплота образования NbO, по-видимому, никем экспериментально не изучалась. Приводимое О. Кубашевским и Э. Эвансом [5] ориентировочное значение ΔH = (—116 ± 10) ккал/моль не внушает доверия. Еще меньше сведений в теплотах образования карбидов ниобия. Кубашевский и Эванс [5] без ссылки на источники рекомендуют оценивать энтальпию образования высшего карбида стехиометрического состава (NbC) величиной ΔH = (—19 ± 8) ккал/моль. В последнее время А. Мах и Б. Бойль [6] нашли, что для карбида состава NbC_{0,9445} ΔH = (—31,75 ± 0,8) ккал/моль. Линейно экстраполируя это значение на стехиометрический карбид NbC, они предложили для последнего ΔH = (—33,6 ± 0,8) ккал/моль. Теплота образования низшего карбида (Nb₂C), а также зависимость энтальпии образования карбидов от состава (несмотря на довольно широкие области их гомогенности [7]), никем не исследовались. Полностью отсутствуют сведения о температурной зависимости теплоемкостей карбидов и низших окислов. Скучность экспериментальных данных, а подчас и явная их ненадежность делали целесообразной постановку исследования термодинамических свойств окислов и карбидов ниобия. В настоящем сообщении приводятся данные о теплотах образования окислов и карбидов ниобия, а также одного препарата гидрида.

Материалы и методы

При проведении экспериментов использовались препараты окислов и карбидов ниобия, ранее применявшиеся в исследованиях, посвященных структурным особенностям фазовых составляющих бинарных систем Nb—C [7], [8] и Nb—O [8], [9]. Карбиды готовились из металлического ниобия и ацетиленовой сажи. При этом использовался ниобий, полученный из окисно-карбидной смеси [10], [11] и содержащий 98,52% Nb; 0,3% Ta; 0,1% Ti; 0,05% C; 0,028% N; следы Fe, Si, Mg, Ca, остальное кислород. Контрольный химический анализ препаратов кар-

бидов осуществлялся по методике, описанной в работе М. А. Гуревича и Б. Ф. Ормонта [12].

Низшие окислы готовились из пентоксида ниобия (полученной сжиганием карбида) и металлического ниобия.

Рентгенофазовый анализ показал, что в препарате двуокиси присутствует лишь фаза NbO₂ с параметрами решетки $a = 4,82$ кХ, $c = 2,99$ кХ. Анализ на ниобий (выполнявшийся по привесу продукта окисления) установил, что препарат содержит 74,42% Nb (теоретически 74,38% Nb). Аналогичным способом готовился препарат NbO, по составу также очень близкий к стехиометрическому (85,30% Nb). Параметр его кубической решетки типа каменной соли составлял $a = 4,201$ кХ. Кроме того, был использован один двухфазный препарат, полученный при 1580°C по карбидной схеме. Он содержал 81,87% Nb и 0,29% C, т. е. характеризовался брутто формулой NbO_{1,273} · C_{0,027}. Гидрид ниобия готовился из порошка металлического ниобия при температуре 295°C и $P_{H_2} = 1$ атм. Рентгеноструктурное исследование препарата, полученного после 8-часового гидрирования, позволило установить линии интерференции лишь от фазы гидрида ниобия, обладающей объемно-центрированной решеткой с параметром $a = 3,42$ V₍₂₎кХ.

Эта характеристика гидрида близка к ранее установленной Я. С. Уманским [13]. Следует, однако, отметить, что в препарате, изученном Уманским, содержалось около 44 атом. % водорода, в то время как в полученном нами — 43,2 атом. % водорода (или 0,81 вес. %). Брутто состав образца описывается формулой NbH_{0,761}. Для расчета теплот образования карбидов, а также дополнительного контроля установки исследовались теплоты горения чистейшего графита и ацетиленовой сажи.

Для определения теплот образования перечисленных соединений использовался классический метод сжигания*. Для повышения точности измерений температура помещения, в котором проводились исследования, поддерживалась равной 20,5 ± 0,1°C. Температура калориметра измерялась калиброванным метастатическим термометром. Каждый раз она подбиралась такой, чтобы ход температуры в начальном и конечном периодах был мал и не обуславливал значительных поправок на теплообмен. Начальный период обычно составлял 10 мин., главный — 10–14 мин. и конечный не превышал 20 мин. Поправка на теплообмен рассчитывалась методом весового интегрирования, описанного, например, М. М. Поповым [14].

Тепловое значение калориметра определялось по бензойной кислоте, изготовленной во Всесоюзном институте метрологии (Ленинград). Оно оказалось равным 2303,2 ± 2,3 кал/град. Сжигание всех препаратов проводилось при давлении кислорода 30 атм. По данным В. И. Смирновой и Б. Ф. Ормонта [15], которые изучали теплоты образования карбидов тантала, при таких давлениях наблюдалось неполное сгорание. В связи с этим проводились контрольные сжигания при больших и меньших давлениях, которые не установили (применительно к рассматриваемой системе и методам исследования) отклонений, выходящих за пределы точности опытов.

Образцы сжигались в алундовых тиглях на подложках из плавленной пентоксида ниобия. Для достижения полноты сгорания они помещались в мешочки из фильтровальной бумаги (одинакового веса и происхождения), которые приготавливались сразу в большом количестве

* Авторы приносят благодарность Ю. М. Гертману за помощь в разработке методики экспериментирования.

и хранились в условиях постоянной влажности. Для каждой партии мешочков определялась своя теплота горения.

Поскольку при недожигании препаратов возникали большие затруднения в оценке вида соединения углерода и ниобия, к расчету принимались результаты только таких опытов, в которых образовывавшаяся пентокись ниобия давала прозрачные корольки или белый порошок. Остатки от сжигания тонко измельчались и дожигались в токе кислорода при 1000—1100° С. Выходящие газы контролировались на присутствие в них CO₂ с помощью баритовой воды. Минимальная степень сжигания в учтенных опытах 99,85%. Для многих опытов она была еще выше — ни углерода, ни низших окислов принятыми методами обнаружить не удалось.

Контрольные исследования проводились на другой калориметрической установке и подтвердили надежность выполненных измерений.

Результаты измерений

Теплоты горения изученных образцов, измеренные указанным выше методом, сведены в табл. 1 и 2. Они послужили основой для расчета теплот образования химических соединений. При этом пересчет данных, полученных при 293° К, на 298° К не проводился в силу незначительности поправок и отсутствия сведений о теплоемкостях ряда соединений.

Таблица 1
Теплоты образования окислов ниобия и гидрида

Вариант	Исходные препараты		Теплота горения, — ккал/г	Энтальпии образования	
	брутто-состав	фазовый состав		— ккал/г-атом Nb	— ккал/г-атом комп.
I	Nb	Nb	2416,0 ± 2,0	—	—
	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	—	226,7 ± 0,2	64,8 ± 0,1
	NbO ₂	NbO ₂	301,1 ± 3,3	189,1 ± 0,4	63,0 ± 0,2
	NbO _{1,273} C _{0,027}	NbO + NbO ₂	944,5 ± 8,0	122,3 ± 0,9	53,8 ± 0,4
	NbO	NbO	1208,5 ± 4,3	95,1 ± 0,5	47,6 ± 0,3
	NbH _{0,761}	NbH _{0,761}	2509,4 ± 8,6	17,6 ± 0,9	10,0 ± 0,5
II	Nb	Nb	2416,0 ± 2,0	—	—
	Nb ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	—	231,9 ± 0,2	66,3 ± 0,1
	NbO ₂	NbO ₂	301,1 ± 3,3	194,3 ± 0,4	64,8 ± 0,2
	NbO _{1,273} C _{0,027}	NbO + NbO ₂	944,5 ± 8,0	127,4 ± 0,9	56,0 ± 0,4
	NbO	NbO	1208,5 ± 4,3	100,3 ± 0,5	50,1 ± 0,3
	NbH _{0,761}	NbH _{0,761}	2509,4 ± 8,6	22,8 ± 0,9	12,9 ± 0,5

Теплоты образования окислов.

Как видно из табл. 1, теплота горения изученного образца ниобия составляла (— 2416,0 ± 2,0) ккал/г. Учитывая присутствие в металле примесей углерода, тантала и титана (см. выше), а также предполагая, что кислород не образует с ниобием соединений, находим для горения ниобия величину — 2439,6 ккал/г Nb. Из нее следует, что молярная теплота образования пентокиси ниобия составляет (— 453,4 ± 0,4) ккал/моль*.

Используя эту величину, а также теплоты горения трех препаратов низших окислов, нетрудно было рассчитать теплоты их образования

* Здесь, а также ниже, использовались следующие значения атомных весов [16]: A_O = 16,00; A_C = 12,01; A_{Nb} = 92,91.

Таблица 2

Теплоты образования карбидов ниобия

Вариант	Исходные препараты		Теплота горения, — ккал/г	Энтальпии образования	
	брутто-состав	фазовый состав		— ккал/г-атом Nb	— ккал/г-атом комп.
I	NbC _{1,422}	NbC _{1,00} + C _{своб.}	2992,4 ± 10,0	32,2 ± 1,1	16,1 ± 0,6
	NbC _{1,029}	NbC _{0,990} + C _{своб.}	2771,4 ± 10,1	31,7 ± 1,1	15,9 ± 0,6
	NbC _{0,936}	NbC _{0,936}	2719,3 ± 9,1	31,4 ± 1,0	16,2 ± 0,5
	NbC _{0,877}	NbC _{0,877}	2693,8 ± 2,0	30,5 ± 0,2	16,2 ± 0,2
	NbC _{0,749}	NbC _{0,749}	2643,7 ± 2,2	27,7 ± 0,3	15,8 ± 0,2
	NbC _{0,600}	NbC _{0,72} + NbC _{0,51}	2594,0 ± 6,9	23,4 ± 0,7	14,6 ± 0,4
	NbC _{0,530}	NbC _{0,72} + NbC _{0,51}	2571,2 ± 2,0	21,2 ± 0,2	13,8 ± 0,2
	NbC _{0,342}	NbC _{0,39} + Nb	2528,2 ± 9,0	13,6 ± 1,0	10,2 ± 0,8
	NbC _{0,147}	NbC _{0,39} + Nb	2503,0 ± 2,0	5,9 ± 0,2	5,1 ± 0,2
		C графит	C кристалл.	7830,4 ± 1,0	—
	C сажа	C аморф.	7996,7 ± 17,2	—	—
II	NbC _{1,422}	NbC _{1,00} + C _{своб.}	2992,4 ± 10,0	37,4 ± 1,1	18,7 ± 0,6
	NbC _{1,029}	NbC _{0,990} + C _{своб.}	2771,4 ± 10,1	37,0 ± 1,1	18,6 ± 0,6
	NbC _{0,936}	NbC _{0,936}	2719,3 ± 9,1	36,7 ± 1,0	18,9 ± 0,5
	NbC _{0,877}	NbC _{0,877}	2693,8 ± 2,0	35,7 ± 0,2	19,0 ± 0,2
	NbC _{0,749}	NbC _{0,749}	2643,7 ± 2,2	32,9 ± 0,3	18,8 ± 0,2
	NbC _{0,600}	NbC _{0,72} + NbC _{0,51}	2594,0 ± 6,9	28,6 ± 0,7	17,9 ± 0,4
	NbC _{0,530}	NbC _{0,72} + NbC _{0,51}	2571,2 ± 2,0	26,5 ± 0,2	17,3 ± 0,2
	NbC _{0,342}	NbC _{0,39} + Nb	2528,2 ± 9,0	18,8 ± 1,0	14,0 ± 0,8
	NbC _{0,147}	NbC _{0,39} + Nb	2503,0 ± 2,0	11,2 ± 0,2	9,7 ± 0,2

из элементов. В частности, для двуокиси и моноокиси ниобия были найдены следующие величины: $\Delta H'_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = (-189,1 \pm 0,4)$ ккал/моль; $\Delta H'_{\text{NbO}} = (-95,1 \pm 0,5)$ ккал/моль. Эти величины, которые мы именуем величинами первого варианта, по-видимому, несколько занижены. Имеется основание полагать, что присутствующий в металле кислород образует с ним моноокись. Точный учет возникающей в связи с этим погрешности затруднителен ввиду отсутствия надежных методов прямого определения кислорода. Как отмечалось выше, его содержание оценивалось по разности $\Delta O = 100 - \% \text{Nb} - \% \text{Ti} - \% \text{Ta} - \% \text{C}$.

Вряд ли, однако, этот метод обеспечивает достаточную точность, поскольку определение ниобия, осуществлявшееся методом сжигания, вносило достаточно ощутимые погрешности. Полагая, что в препарате использованного ниобия присутствует 6,8% NbO (т. е. 1,00 вес. % связанного кислорода), находим большие теплоты образования (второй вариант):

$$\Delta H'_{\text{Nb}_2\text{O}_5} = (-463,8 \pm 0,4) \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H'_{\text{NbO}_2} = (-194,3 \pm 0,4) \text{ ккал/моль,}$$

$$\Delta H'_{\text{NbO}} = (-100,3 \pm 0,5) \text{ ккал/моль.}$$

Авторы склонны считать, учитывая точность анализов, а также возможность образования растворов кислорода в ниобии [17], что нац-

большого доверия заслуживают средние величины. В пользу этого, в частности, говорит следующее. Как показали прецизионные рентгенографические исследования (Cu, K_{α} -излучение, камера типа КРОС), параметры решетки ниобия ($a = 3,3020 \text{ \AA}$), в соответствии с данными А. Сейболта [17], указывали на содержание в ниобии около 0,5 вес. % растворенного кислорода. Таким образом, наиболее вероятными значениями теплот образования оксидов ниобия являются следующие:

$$\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{298,16} = (-458,6 \pm 5,0) \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_4}^{298,16} = (-191,7 \pm 2,6) \text{ ккал/моль},$$

$$\Delta H_{\text{NbO}}^{298,16} = (-97,7 \pm 2,6) \text{ ккал/моль}.$$

Найденная нами величина $\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{298,96}$ немногим отличается от ранее установленного значения (правда, для повышенных температур [3]), согласно которому теплота образования составляет -195 ккал/моль . Резкое различие наблюдается для теплоты образования монооксида ниобия, по нашим данным и по данным литературным [5]. То обстоятельство, что рекомендованное О. Кубашевским и Э. Эвансом значение $\Delta H = (-116 \pm 10) \text{ ккал/моль}$ существенно завышено, было отмечено в работе Г. П. Швейкина [18]. В действительности использование этого значения привело к тому, что расчетно равновесное давление СО в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{Nb}_2\text{O}_4 - \text{CO} - \text{C}$ оказывалось меньшим, чем в системе $\text{Nb}_2\text{O}_4 - \text{NbO} - \text{CO} - \text{C}$. В связи с этим Швейкин предположил, что $\Delta H_{\text{NbO}} = 106 \text{ ккал/моль}$. Судя по нашим данным, и это значение несколько завышено. Результаты, полученные для теплот образования оксидов (в первом и втором вариантах), представлены на рис. 1. Рисунок показывает, что теплота образования оксидов ниобия, отнесенная к 1 г-атому входящих в него элементов, наивысшая для Nb_2O_5 . Это несколько необычно и требует специального обсуждения.

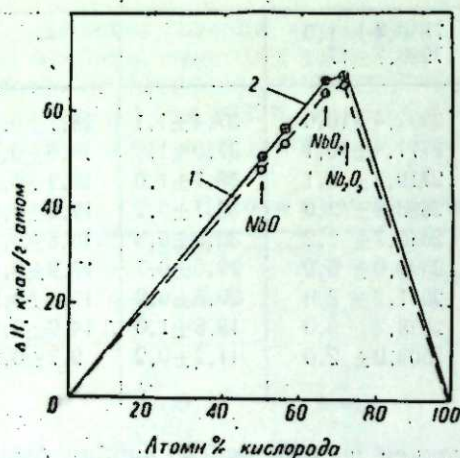


Рис. 1. Теплоты образования оксидов ниобия; отнесенные к г-атому компонентов.

1 — первый вариант, 2 — второй вариант.

Теплота образования карбидов ниобия

В связи с тем, что в высших карбидах ниобия (брутто-состава $\text{NbC}_{1,422}$ и $\text{NbC}_{1,029}$) присутствовал свободный углерод, помимо теплот горения карбидов исследовались аналогичные характеристики использованной для их синтеза ацетиленовой сажи, а также графита. Полученные при этом данные представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, для чистейшего графита была найдена теплота горения $-7830,4 \pm 1,0 \text{ ккал/гC}$, или $(-94,04 \pm 0,02) \text{ ккал/г-атом.C}$, хорошо согласующаяся с установленной в Бюро стандартов [19]. Соответствующее значение для ацетиленовой сажи оказалось равным $(-7996,7 \pm 17,2) \text{ ккал/гC}$, или $(-96,04 \pm 0,2) \text{ ккал/г-атом.C}$. Следует отметить, что последняя величина удовлетворительно согласуется с данными, относящимися к «аморфным» сортам углерода [20—23]. Расчет теплоты образования

карбидов из графита и ниобия осуществлялся аналогично описанному выше. При этом учитывалось, что избыточный (свободный) углерод находится в форме сажи. Далее вычисления осуществлялись в двух вариантах (первом и втором) с использованием соответствующих теплот образования пятиоксида ниобия: $\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_5}^{\circ}$ и $\Delta H_{\text{Nb}_2\text{O}_4}^{\circ}$. Полученные результаты представлены в табл. 2. Для стехиометрического высшего карбида NbC было найдено, что $\Delta H_{\text{NbC}}^{\circ} = (-32,2 \pm 1,1) \text{ ккал/моль}$ и $\Delta H_{\text{NbC}}^{\circ} = (-37,4 \pm 1,1) \text{ ккал/моль}$. Среднее $\Delta H_{\text{NbC}}^{298,16} = (-34,8 \pm 2,6) \text{ ккал/моль}$. Это значение вдвое превышает предложенное Кубашевским и Эвансом [5] и мало отличается от результатов исследования Маха и Бойля [6], согласно которым $\Delta H_{\text{NbC}} = (-33,6 \pm 0,8) \text{ ккал/моль}$.

Следует, однако, отметить, что Мах и Бойль нашли теплоту образования стехиометрического карбида NbC линейной экстраполяцией результатов, полученных при исследовании препарата $\text{NbC}_{0,9445}$, что является принципиально неверным (см. рис. 2). Правда, обусловленная этим ошибка (из-за близости состава изученного образца к NbC), была сравнительно небольшой. Обращает на себя внимание то, что теплота образования фазы переменного состава высшего карбида (область гомогенности $\text{NbC}_{1,00} - \text{Nb}_{0,72}$ [7]), отнесенная к г-атому компонентов, практически не зависит от концентрации компонентов и равна $\Delta H_{\text{NbC}}^{298,16} = -17,5 \text{ ккал/г-атом}$. Для низшего карбида (область гомогенности $\text{NbC}_{0,51} - \text{Nb}_{0,39}$ [7]) теплота образования составляет заметно меньшую величину $\Delta H_{\text{Nb}_2\text{C}}^{298,16} = -14,5 \text{ ккал/г-атом}$.

Естественно, что в противоположность теплоте образования, отнесенной к 1 г-атому компонентов, теплота образования, отнесенная к 1 г-атому углерода, увеличивается с ростом содержания в системе ниобия. Как видно на рис. 2, теплота образования карбида NbC_x плавно убывает с ростом x (по абсолютной величине).

В первом приближении эту зависимость можно описать уравнениями:

$$-\Delta H_{\text{NbC}_x}^{\circ} = (48,1x - 15,9x^2) \text{ ккал/моль},$$

$$-\Delta H_{\text{Nb}_2\text{C}_x}^{\circ} = (63,98x - 26,58x^2) \text{ ккал/моль},$$

которые обеспечивают получение достаточно точных результатов.

Исследование препарата гидроксида ниобия привело к теплоте образования

$$\Delta H_{\text{Nb}_{10,761}}^{298,16} = (-20,2 \pm 2,6) \text{ ккал/г-атом}.$$

Это значение следует рассматривать как оценочное, поскольку не совсем ясно структурное состояние исследованного препарата. В связи с этим желательна постановка дополнительных исследований с более широкой вариацией содержания в образцах водорода.

В заключение необходимо подчеркнуть, что для карбидов и оксидов

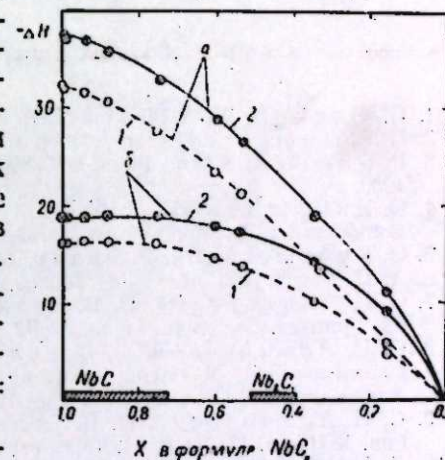


Рис. 2. Теплоты образования карбидов ниобия, отнесенные к грамму (а) и к грамму-атому (б).

1 — первый вариант, 2 — второй вариант.

ниобия, как и для карбидов тантала, точность нахождения энтальпии образования не определяется точностью калориметрических измерений, а зависит главным образом от надежности установления их состава, на что ранее обратили внимание В. И. Смирнова и Б. Ф. Ормонт [15]. По-видимому, это обстоятельство может обуславливать ошибки, достигающие 2-3 ккал/моль.

Выводы

1. Определены теплоты горения для препаратов окислов, карбидов и гидрида ниобия, а также металлического ниобия, графита и ацетиленовой сажи.

2. По полученным данным рассчитаны теплоты образования окислов, карбидов и гидрида ниобия (состава $NbH_{0,761}$) из элементов.

Уральский филиал
АН СССР

Поступила в редакцию
30/VI 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Becker, W. A. Roth, Zeit. Phys. Chem. (A) 167, 16, 1933.
2. G. L. Humphrey, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 978, 1954.
3. P. Sue, Journ. Chem. Phys., 36, 280, 1939; Compt. Rend. Acad. Sci., Paris, 208, 1088, 1939.
4. O. Kubaschewski, J. A. Catterall, Thermochemical data of Alloys, 166, Pergamon press; London — New York, 1956.
5. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
6. A. D. Mah, B. J. Boyle, Journ. Amer. Chem. Soc. 77, 6512, 1955.
7. С. И. Алямовский, П. В. Гельд, Г. П. Швейкии, О карбидах ниобия. Сб. тр. Уральск. политехи. ин-та, № 92, 1959.
8. С. И. Алямовский, П. В. Гельд, Г. П. Швейкии, Некоторые особенности систем ниобий — кислород, ниобий — углерод. Доклад II совещ. по использ. вакуума в металлургии. Ин-т металлургии АН СССР, М., 1958.
9. С. И. Алямовский, П. В. Гельд, Г. П. Швейкии, О низших окислах ниобия, ЖНХ, т. III, вып. 11, 1958, стр. 2437.
10. Г. П. Швейкии, О промежуточных продуктах при восстановлении Nb_2O_5 углеродом. Сб. тр. ин-та химии УФАИ СССР, № 2, 1958, стр. 57.
11. Г. П. Швейкии, П. В. Гельд, Кинетика восстановления пентаоксида ниобия углеродом. Докл. II совещ. по использованию вакуума в металлургии, Ин-т металлургии АН СССР, М., 1958.
12. М. А. Гуревич, Б. Ф. Ормонт. ЖНХ, 2, вып. 7, 1566, 1957.
13. Я. С. Уманский. ЖФХ, 14, 332, 1940.
14. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия. Изд. МГУ, 1954.
15. В. И. Смирнова, Б. Ф. Ормонт. ЖФХ, 80, 1338, 1956.
16. E. Wichers, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 2447, 1952.
17. A. U. Seybolt, Journ. Metals, 6, 641, 774, 1954.
18. Г. П. Швейкии, Термодинамический анализ равновесия в системе ниобий — кислород — углерод. Сб. № 2, Ин-та химии УФАИ СССР, 1958, стр. 45.
19. D. D. Wagman, J. E. Kilpatrick, W. J. Taylor, K. S. Pittner, F. D. Rossini, Journ. Research, 34, 143, 1945.
20. О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. 1, Металлургиздат, М., 1950.
21. P. H. Dewey, D. R. Harper, Journ. Research, 21, 457, 1938.
22. R. S. Jessup, Journ. Research, 21, 475, 1938.
23. F. D. Rossini, R. S. Jessup, Journ. Research, 21, 491, 1938.

И. С. ЛЕВИН

О РАЗДЕЛЕНИИ ИНДИЯ И ОЛОВА

Отсутствие простых, сравнительно быстрых, методов разделения макро- и микроколичеств индия и олова, по-видимому, объясняется тем, что главным источником получения индия, судя по литературным данным [1—4], являются отходы цинковых предприятий. Естественно поэтому, что технологи и аналитическому определению индия в присутствии Fe, Zn, Cd, Pb, As, Sb, Cu, Al, небольших количеств Sn и других элементов посвящено большое количество работ [5—30]. Что касается технологии извлечения индия из оловосодержащих материалов и методов их разделения, то, на наш взгляд, усилия, прилагаемые в этом направлении, явно не соответствуют все возрастающим требованиям. Вопросу разделения индия и олова уделяется пока слишком мало внимания. Даже А. И. Бусев [5] и С. В. Блешинский [6]* в фундаментальных монографиях не заостряют внимания на этом вопросе. Предлагаемый краткий обзор в какой-то мере восполняет существующий в литературе пробел.

Ассоциация индий — олово

Известно, что индий и олово весьма близки по химическим свойствам. Это обусловлено близостью их атомных и ионных радиусов [6, стр. 6—7]. Н. М. Прокопенко указывает, что индий вообще в природе более тесно связан с оловом, чем с элементами III группы — алюминием, галлием и таллием (см. [6, стр. 6—7]) вследствие близости кристаллохимических свойств. Генетической связи индия и олова посвящена работа Е. Истмана [31], который предполагал, что ассоциация Sn—In обусловлена ядерным превращением $Sn^{115} \rightarrow In^{115}$. Однако, как отмечает Д. М. Шоу [32], нет никаких данных, подтверждающих подобное превращение. Более того, Мартелл и Либби (см. [32, стр. 285]) показали, что естественный распад происходит, но в обратном направлении — $In^{115} \rightarrow Sn^{115}$ с большим периодом полураспада ($6 \pm 2 \cdot 10^{14}$ лет). Большой интерес к ассоциации Sn—In возник благодаря работам Д. Оттемана [33], Л. А. Аренса и В. Р. Либенберга [34], которые показали, что различные минералы, богатые оловом, обогащены индием, и, наоборот, образцы слюды, богатые индием, содержат олово. И тем не менее Шоу [32] ставит под сомнение утверждения различных авторов (Гольдшмидта, Эряметса, Прокопенко, Боровика и Готман, Ициксона и Русанова, Аренса и др.), согласно которым индий систематически сопутствует олову. Сомнения Шоу отчасти рассеиваются данными Дж. Андерсона [35], однако и последний отмечает, что для окончательного решения вопроса имеющихся данных недостаточно. Справедливость выводов Андерсона и многих других исследователей относительно совместного нахождения

* В монографиях А. И. Бусева, С. В. Блешинского рассмотрена литература до 1956 г. включительно. Поэтому во избежание повторения и перегрузки этой небольшой статьи литературным списком читатель отсылается к вышеупомянутым источникам.

индия и олова, по нашему мнению, убедительно подтверждается большим материалом, собранным сотрудниками ЦНИИолово О. М. Полуниной и Л. В. Власкиной [36], который, к сожалению, еще не опубликован.

Методы разделения.

О влиянии олова при количественном определении индия

О трудности разделения индия и олова можно судить по следующему краткому обзору. Сероводородом осуществить полное разделение этих элементов не удается, так как сульфид индия склонен к соосаждению с сульфидами ряда элементов, в том числе и с сульфидами двух- и четырехвалентного олова [6, стр. 178; 37]. Например, при осаждении In даже из 0,5 N HCl 31% его соосаждается с Sn^{IV}. Осадить количественно индий избытком щелочи при нагревании также не удается, так как в осадке оказывается до 1% гидроокиси олова, содержание которой снизить переосаждением невозможно [5, стр. 34—35]. Как указывает Бусев, этот метод пригоден только для получения обогащенных индием препаратов, а не для их количественного разделения. Доказательством сказанного является существующая технологическая схема выделения индия из оловосодержащих материалов. Опыт работы индиевой установки показывает, что после 3—4-кратного пересаживания щелочью в индиевом концентрате содержится до 10% Sn. Даже при спекании оловосодержащих материалов при температуре 650° с двухкратным количеством щелочи (из четырех опробованных щелочных методов переработки сырья спекание со щелочью дало наилучшие результаты) в кек после водного выщелачивания, наряду со 100% In, Fe, Cu, Bi, переходит до 70% Pb, 50—60% Zn, до 60% Sb и до 3% Sn [38].

Сопоставляя данные многочисленных работ, посвященных экстракции индия [5, стр. 70—80; 6, стр. 204—213] и олова [39, 40 стр. 229—290; 41, стр. 125—153] из азотнокислых, селенокислых, бромистых, йодистых и роданистоводородных растворов, можно сделать вывод, что добиться полного разделения не удается. Данные относительно экстракции олова из фтористоводородных растворов резко расходятся между собой: так, по Китахара (см. [41, стр. 269; 42]), двух- и четырехвалентное олово количественно экстрагируется диэтиловым эфиром соответственно из 1 N и 5 N плавиковой кислоты.

По более поздним данным Р. Бока [42], как Sn⁺², так и Sn^{+IV} экстрагируются плохо в широком интервале концентраций плавиковой кислоты (0,6—20 N). Индий из фтористоводородных растворов экстрагируется менее чем на 0,05% [42]. Попытка разделения элементов в виде 8-оксихинолинов и дитизонатов в широком интервале pH также не увенчалась успехом [43].

Отделение индия от ряда элементов, в том числе и от олова, с помощью диэтилдитиокарбамата натрия в присутствии цианида, по-видимому, является удовлетворительным, однако В. Патровский [44] указывает на целесообразность предварительного отделения мешающих элементов, причем олово рекомендуется опять-таки отогнать в виде тетра-хлорида. Разделение при помощи комплекса III [45], основанное на большей устойчивости комплекса двухвалентного олова к 10% раствору щелочи, также не является полным в связи с тем, что после сплавления оловосодержащих материалов с Na₂O₂ (во избежание потери индия, связанного с касситеритом) [46] образуется четырехвалентное олово, которое частично соосаждается с гидроокисью индия.

Соосаждение очень малых количеств индия (0,1—0,2γ) с метиловым фиолетовым в присутствии Hg, Bi, Sb, Zn, Cu, Sn дает хорошие ре-

зультаты [47]. Однако было бы интересно и целесообразно проверить поведение малых количеств In в присутствии больших количеств олова.

Купферон, как известно, количественно осаждает ряд элементов, в том числе олово [48; 6, стр. 190]. Купферонат индия при таких условиях не осаждается. Поведение этих элементов при их совместном присутствии, по-видимому, не изучено.

Описания разделения индия и олова с использованием других органических реагентов нами не найдены*.

Судя по литературным данным [5, стр. 81—93; 6, стр. 191—196], с помощью ионообменных смол также не удается количественно отделить In от Sn. О разделении этих элементов было сообщено лишь в работах [37, 49, 50]. В. Н. Рыбаковым и И. И. Стронским [50] получен чистый изотоп In^{113m} без носителя из облученного олова на сильноосновном анионите АСД-2, а Д. Сандерманом и др. [37] индий, не содержащий олова, получен при пропускании раствора хлорида индия в 6 N HCl через колонку с хлор-формой анионита Ag-2XB. Данные, изложенные в работе [49], представляют большой интерес, но требуют, по-видимому, тщательной проверки.

Общепринятым и часто рекомендуемым методом отделения как макро-, так и микроколичеств олова является отгонка его в виде тетра-хлорида или тетрабромиды. Метод отнимает довольно много времени [43]. Повышать температуру для ускорения отгонки олова не рекомендуется, ибо это сопровождается потерей индия (отгонка производится при температуре 200—220°). Кроме того, при анализе материалов, содержание олова которых колеблется в широких пределах, никогда нет твердой уверенности в том, что олово полностью улетучилось, а большинство общепринятых методов определения индия чувствительно даже к очень малым его количествам.

Отделение олова в виде метаоловянной кислоты рекомендуется значительно реже (по-видимому, из-за соосаждения индия), несмотря на то, что этот метод был с успехом применен для разделения изотопов In^{113m} и Sn¹¹³ [51, 52].

Описан также метод разделения изотопов In^{113m} и Sn¹¹³ [51], основанный на различной устойчивости тетрафенилолова и трифенилхлорида олова и соответствующих производных индия к 0,1 N соляной кислоте.

В работах Н. А. Руденко, З. В. Пастуховой [43, 53] описан частный метод разделения In^{113m} и Sn¹¹³. Облученное олово переводится в 8-оксихинолинат и его насыщенный раствор в хлороформе подвергают действию электрического поля в 3000 в/см². При этих условиях индий количественно выделяется на аноде, причем олово соосаждается всего на 0,2—0,7%.

Весьма интересной является работа Нуссис с сотрудниками [55]. Разделение основано на том, что безводное хлорное олово очень слабо экстрагируется концентрированной серной кислотой ($d=1,84$). Из облученного олова, в котором образуется Sn¹¹³ получают безводное хлорное олово. В результате K-захвата Sn¹¹³ распадается и дает In¹¹³. При экстракции концентрированной серной кислотой 98—99% активности In переходит в кислотную фазу.

Олово почти всегда мешает определению индия. Так, отмечается [5, стр. 184—194; 6, стр. 243—256; 12; 19; 56], что из-за близости потенциалов полуволн при полярографировании индия предварительно не-

* В автореферате И. Стары [54] указывается, что радиоактивные изотопы In и Sn (олово маскируется щавелевой кислотой) могут быть разделены на 99,9% β-дикетонами.

обходимо отделить олово (обычно рекомендуется отогнать его в виде SnCl_4 или SnBr_4), даже при определении индия в чистом олове. Правда, в некоторых работах указывается, что небольшие количества двухвалентного олова не мешают полярографическому определению индия на фоне соляной кислоты и хлорида калия и что небольшие количества четырехвалентного олова не мешают определению индия на фоне винной кислоты [57].

Олово мешает флуоресцентному определению индия с широкоприменимыми реагентами — моринном [58] и 8-оксихинолином [59, 60], но не мешает определению с 8-оксихинальдином, с роламином ЗВ [61] и викторией голубой [62]. Однако разработанных методов определения индия в оловосодержащих материалах с последними, по-видимому, еще нет.

Поведение олова при определении индия в некоторых случаях остается малоизученным. Чаще всего олово мешает определению индия, например, методами обычного и внутреннего электролиза [5, стр. 197—201; 6, стр. 256—258], методом потенциометрического титрования ферроцианидом [6, стр. 259], фотометрическими методами [63—69], титриметрическими методами с использованием комплексонов [6, стр. 97—111; 70; 6, стр. 235—238] (при титровании щелочного тартратного раствора в присутствии эриохром-черного Sn^{IV} не мешает), методом амперометрического титрования [6, стр. 256] (по сообщению В. М. Владимиров [71], небольшие количества Sn не мешают в присутствии винной кислоты), большинством методов радиоактивационного анализа [6, стр. 221—224; 72; 6, стр. 239—243]. Исключением является изрядный, и, судя по литературным данным, чрезвычайно точный метод Г. Ирвинга [73], сущность которого заключается в облучении образца потоком нейтронов 10^{12} см²/сек в течение одной секунды с последующим «охлаждением» в течение 30 мин. Для некоторых изотопов этого времени недостаточно, чтобы они стали активными, активность других быстро исчезает. Активность образца обуславливается в основном β - и γ -излучением изомера In^{110} с периодом полураспада 54 мин., которая и измеряется (небольшая активность Sb вычитается). Естественно, что этот метод пока не может получить широкого распространения.

Индий количественно можно отделить от ряда элементов, образующих тиосоли, с помощью сульфида натрия, что, однако, не удается осуществить в присутствии олова [74, 75]. Предложенный недавно И. А. Каковским и В. А. Степановым [76] технологический метод выделения индия применительно к цинковому сырью с помощью этилкаднатогената также не осуществим в присутствии олова. Разделение не удается провести цементацией элементов, стоящих в ряду напряжения выше таллия [77].

Весьма перспективны методы электролиза при контролируемом потенциале [78], амальгамные, в частности, электролиз растворов солей индия с ртутным электродом [79—82, 24], обработка растворов солей индия цинковой амальгамой [83] и др. В этом направлении ведутся интенсивные исследования, однако, до сих пор еще, по-видимому, отсутствуют достаточно хорошо разработанные методы, пригодные для выделения индия из оловосодержащего сырья (в описанных методах, как правило, речь идет о весьма малых количествах олова).

Сказанное достаточно ясно показывает необходимость постановки широких исследований для решения актуальной проблемы разделения макроколичеств этих элементов. Большую пользу могут оказать при этом соображения, высказанные В. И. Кузнецовым [84].

Наиболее перспективными методами, по нашему мнению, являются ионообменный, с помощью которого уже получены радиохимически

чистые изотопы [37, 50], а также экстракционный, возможности и преимущества которого неоднократно подчеркивались [40, 41, 85—87]. О полученных нами результатах по разделению In и Sn экстракцией фосфорорганическими соединениями будет сообщено отдельно.

Химико-металлургический институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
17/IX 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Indium Compiled by M. T. Ludwick, New York, Indium Corporation of Amer., 1950.
2. I. L. O'Neil, Indium, Mine and Quarry Engineering, 10, № 3, p. 99—97, 1953.
3. Редкие металлы капиталистических стран. Центр. ин-т инф., Изд. цветн. метал., М., 1958.
4. Metallurgie et applications du Cadmium et de l'Indium. Usine belge, 35, № 1010, 7—9, (1958).
5. А. И. Вусев, Аналитическая химия индия. Изд. АН СССР, М., 1958.
6. С. В. Владиславский, В. Ф. Абрамова, Химия индия. Изд. АН Кирг. ССР, Фрунзе, 1958.
7. W. Schrepper, Gewinnung von Indium aus Freiburger Zinkblende Freiburger Forschungshefte, 23, 132—137 (1957).
8. О. А. Шубина, Л. И. Чечулина, Попутное извлечение индия из дарасунских руд. Цветные металлы, № 9, 14—18 (1957).
9. Я. Э. Малакин, В. Я. Сергиенко, Н. В. Волгуца, Н. Г. Юделевич, Извлечение теллура и индия из сурьмянистых шлаков. Цветные металлы, № 8, 34—39 (1958).
10. Н. А. Гуревич, Д. М. Чижилов, Г. М. Денисова, Гидролиз растворов сернистой кислоты индия. Тр. ин-та мет. АН СССР, вып. 2, 78—80, 1957.
11. С. П. Вухман, П. И. Заботин, К полярографии индия. Изв. АН Каз. ССР, сер. хим., вып. 2 (12), 58—62 (1957).
12. С. П. Вухман, М. В. Носек, М. Т. Коаловский, Ускоренный метод полярографического определения индия. Заводская лабор., 24, № 4, 392—395 (1958).
13. M. Oataneck, Polarographic determination of indium in zinc concentrates containing high per cent of iron Repts. «J. Stefan» Inst., 4, 147—149 (1957) РЖХ, № 7, 23041, 1959.
14. G. P. Reynolds, H. I. Shal'govsky, The polarographic determination of indium in zinc-base alloys, Analyt. Chim. Acta, 18, № 6, 607—615 (1958).
15. G. P. Reynolds, H. I. Shal'govsky, The polarographic determination of indium in zinc-base alloys. Determination of indium in mazak alloys, Analyt. Chim. Acta, 10, № 2, 190—194 (1958).
16. Л. Трейндль, Полярографическое и осциллографическое определение индия в присутствии кадмия. Сб. Чехослов. хим. работ, 22, № 5, 1574—1578 (1957).
17. J. Dolezal, Die Anwendung Aminoverbindungen in der polarographischen Anorganischen Stoffe. Col. Czechoslov. Chem. Com., 23, № 2, 253—256 (1958).
18. А. И. Вусев, Полярографирование индия на фоне хлоридов. Научн. докл. выш. школы. Химия и хим. технол., № 1, 79—82 (1958).
19. Т. Мацумаэ, Н. Нака, Полярографическое изучение индия. Определение индия в образцах, содержащих цинк, кадмий и свинец. Реф. журн. метал., № 6, 13907, 1958.
20. В. С. Цыбина, В. М. Владимировна, Определение индия в сфалеритовых концентратах амперометрическим титрованием комплексонов. Заводская лабор., 24, № 3, 278—280 (1958).
21. Э. И. Дейчман, П. В. Тапанаси, Определение малых количеств индия титриметрическим и фотометрическим методом ЖХХ, 13, вып. 2, 192—198 (1958).
22. П. К. Агасян, Определение малых количеств индия в присутствии цинка. Научн. докл. выш. школы. Химия и хим. технол., № 2, 308—313 (1958).
23. Э. И. Дейчман, Изучение свойств гидроокиси индия и отделение индия от цинка. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, № 3, 257—265 (1958).
24. М. Г. Саян, П. П. Цыб, К. Х. Лахтер, Отделение индия от цинка электролизом с ртутным электродом. Заводская лабор., 24, № 12, 1436—1439 (1958).
25. Н. С. Полуэктов, Л. И. Конопенко, Р. С. Лазур, Экстракционно-колориметрический метод определения тантала, бора, индия и рения. ЖХХ, 13, № 4, 396—401 (1958).
26. П. П. Цыб, А. И. Рябинин, А. А. Левина, Извлечение индия и германия из свинцовых концентратов. Рудный Алтай, Совн. Вост.-Каз. экон. адм. р-он, № 3—4, 41—42 (1958).

27. F. A. Pohl, W. Bonsels, Polarographic determination of impurities in purest indium. *Z. Analyt. Chem.*, 161, 108—114, (1958).
28. А. Н. Григорович, Е. Л. Шалавина, Н. А. Мипюткина, Е. Г. Свирчевская, Т. Д. Горина, Комплексное извлечение Cd, In, Tl, Zn из пылей свинцовой плавки. Тр. ин-та мет. и обогащ. АН Каз. ССР, 1, 65—75 (1959).
29. D. Weiss, Polarographic determination of indium. *Hutt. Listy*, 13, № 7, 641—643, (1958).
30. S. W. C. Milner, J. W. Edwards, The analysis of Th—In alloys. A. E. R. E. Report, C/R 2613, 1958.
31. E. D. Eastman, Indication of a Genetic Relation Between Indium and Tin. *Phys. Rev.*, 52, 1226—1227 (1937).
32. Д. М. Шоу, Геохимия индия. В кн. «Геохимия редких металлов», ИЛ, М., 1959.
33. J. Ottemann, *Z. ang. min.*, № 3, 142—169 (1940).
34. Л. А. Аренис, В. Р. Либенберг, Олово и индий в слюдах по данным спектроскопических определений. В кн. «Редкие элементы в изверженных горных породах», М., 1952, 78—84.
35. Дж. С. Андерсон, Геохимия индия. В кн. «Геохимия редких элементов», ИЛ, М., 1959, 305—332.
36. О. М. Полунина, Л. В. Власкина, Изучение вещественного состава оловосодержащего сырья, продуктов обогащения и металлургического передела с целью выявления распределения спутников. Отчет, Новосибирск, ЦНИИОлово, 1956.
37. D. N. Sundermann, I. B. Ackermann, W. W. Meinke, Radiochemical separations of indium. *Analyt. Chem.*, 31, № 1, 40—44 (1959).
38. Н. Б. Плетнева, Г. А. Кузнецова, Т. В. Глоба, Электрическое рафинирование черного олова и методы переработки анодного шлама. Бюлл. Центр. ин-та инф. 12 (113), 1958.
39. М. И. Троицкая, Е. Н. Артемьева, Разделение олова и сурьмы. Центр. ин-т инф. Анот. научн. иссл. раб. в Гинцветмете, 1958.
40. И. П. Алимари, В. Н. Полянский, Применение экстракции органическими растворителями в химическом анализе. Научн. тр. Моск. полиграф. ин-та, № 5—6, 229—263, 1957.
41. S. H. Morrison, H. Freiser, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, New-York, 1957.
42. R. Bock, M. Hergman, Ferteilung anorganischer Fluoride zwischen wäßrigen HF-Lösungen und organischen Lösungsmitteln. *Z. anorg. und allg. Chem.*, 284, 4—6, 299—301 (1956).
43. Н. П. Руденко, З. В. Пастухова, Методы выделения радиоактивных изотопов без носителя. *ЖНХ*, 1, № 9, 2164—2170 (1956).
44. В. Патровский, Выделение и определение малых количеств индия при помощи дитиокарбамата натрия. *Coll. of Czechoslov. chem. Com.*, 20, 1, 261—262 (1955).
45. А. А. Розбианская, Применение трилона Б для отделения индия от меди, цинка, кадмия, свинца и олова. *Вопр. мин. геох. и генезиса месторождений ред. элем.*, вып. 1, 171—177, ин-т мин., геох. и крист. редких элем. АН СССР, 1957.
46. Л. Е. Новоросова, Об определении индия в рудах, содержащих олово. Материалы I совещ. мин. цветн. мет. по методам-опр. рассеянных элем., 1956.
47. В. И. Кузнецов, Г. В. Мясоедова, Органические соосадители (коллекторы). Соосаждение индия. В сб. «Применение меченых атомов в аналит. химии». ГЕОХИ, Изд. АН СССР, М., 1955, 24—28.
48. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, М., 1957, 135.
49. Р. Б. Гинзбург, Э. П. Шкробот, Применение ионнообменных методов при определении галлия и индия в продуктах переработки руд цветных металлов. Заводская лабор., 21, 11, 1289—1294, (1955).
50. В. Н. Рыбаков, И. И. Стронский, Получение Sb^{125} и In^{113m} без носителя. Атомная энергия, 6, 2, 208—210 (1959).
51. В. Д. Нефедов, Г. П. Лепнев, Е. Н. Синогова, М. А. Торопова, Получение In^{113m} без носителя из облученного нейтронами олова при помощи металлоорганических соединений. *ЖФХ*, XXXI, 2, 354—362 (1957).
52. R. P. Metcalf, *Radiochem. Studies the fission products*, Nucl. Energy, Ser. div. IV, Book 2, 905—909 (1951).
53. Н. П. Руденко, Методы выделения радиоактивных изотопов с использованием явления комплексобразования. *ЖНХ*, 1, 5, 1091—1102 (1956).
54. И. Стари, Экстракция радиоактивных изотопов в виде комплексов с β -дикетонами. Автореф. канд. дисс., МГУ, 1958.
55. Нуссис, Пансса-Кампа, Риччи, Метод экстракции активного индия из олова. Мирное использование атомной энергии, 7, 220 (1955).
56. С. П. Бухман, М. В. Носек, Полярографический метод определения In. Тр. ин-та хим. АН Каз. ССР, 3, 39—44 (1958).

57. Н. В. Аксельруд, В. Б. Спиваковский, Полярографическое определение индия. *ЖАХ*, 12, 1, 78 (1957).
58. V. Patrovsky, Определение индия с помощью морина. *Chem. Listy*, 47, 5, 676—679 (1953).
59. R. Bock, G. Hackstein, Die Bestimmung sehr kleine Mengen von Indium. *Z. analyt. Chem.*, 138, 5, 337—339 (1953).
60. С. Д. Гурьев, Л. Б. Гинзбург, А. П. Шибаренкова, Определение галлия и индия в пылях свинцового, цинкового и медного производства флуоресцентным методом. Сб. научн. тр. Гинцветмета, № 10, 387—397, 1955.
61. Д. П. Щербов, Флуоресцентный анализ неорганических веществ. Заводская лабор., 24, № 10, 1203—1213 (1958).
62. И. А. Блюм, Т. К. Душина, Новый флуорометрический метод определения индия. Заводская лабор., 25, № 2, 137—139 (1959).
63. W. Geilman, E. Steuer, *Glastechnische. Ber.*, 19, 2, 40—43 (1941).
64. T. Moeller, The chemistry of indium. *Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed.*, 15, 270—272 (1943).
65. T. Moeller, A. J. Choen, Relationships among the ultraviolet Absorption Spectra of the 8-Quinalinol chelates of the Group III-B Elements. *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 3546—3548 (1950).
66. T. Moeller, F. L. Punsack, A. J. Choen, Relationship among the absorption spectra of the 5, 7-Dihalo-8-Quinololin Chelates of Gallium III and indium. *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 10, 2615—2618 (1954).
67. H. Bode, Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthylthiocarbamate in der Analyse. *Z. Analyt. Chem.*, 144, 3, 165 (1955).
68. I. May, J. Hoffman, *Wasch. Acad. of Sci.*, 38, 10, 329—336 (1948).
69. J. E. Johnson, Spectrophotometric determination of microgram Quantities of indium. *Analyt. Chem.*, 30, № 12, 3055—3056 (1958).
70. А. И. Бусев, Н. А. Канаев, Прямое комплексометрическое титрование индия с использованием α -(2,4-диоксифенилазо)-пиридина в качестве индикатора. Научн. докл. высш. школы. Химия и хим. технол., № 2, 299—301 (1959).
71. В. М. Владимирова, Амперометрическое титрование индия комплексом. Заводская лабор., 23, 11, (1957).
72. A. A. Smiles, J. Smit, H. Yrving, Determination of indium in rocks and minerals by radioaktivation. *Analyst*, 82, 977, 539—549 (1957).
73. Г. Ирвинг, Определение индия радиоактивным методом. Тр. ком. по анал. химии, IX(XII), 249—263, 1958.
74. S. B. S. Salaria, Separation involving Sulphides. Separation of Bi, Cd, In from various other elements they form thiosalts. *Anal. Chim. Acta*, 18, № 6, 520—523 (1958); *ibid*, 20, 68—69 (1959).
75. Т. Тапакка, Extraction of indium. *Chem. Abs.*, 51, 8634 (1957).
76. И. А. Каковский, Б. А. Степанов, Выделение индия органическими сульфгидрильными реагентами из бедных промышленных руд. Тр. ин-та «Унипромедь», вып. 3, 188—197, 1958.
77. Y. E. Lebedeff, W. Klein, Stonej, Process of purifying indium Using a galvanic precipitant. *Amer. Smelting and Refining Pat. США*, 2695228, 23/11—54 (РЖХ; 35375, 1954).
78. B. Alfonsi, Determination of Cu, Pb, Sn, by Controlled potential electrolysis. *Analyt. Chim. Acta*, 19, 3, 276—283 (1958); *ibid* 19, 4, 389—394 (1958); *ibid* 19, 6, 569—575 (1958).
79. П. П. Цыб, Электролиз солей некоторых металлов с применением ртутного электрода. Диссертация, Алма-Ата, 1948.
80. М. Т. Козловский, Получение металлов амальгамными методами. *Хим. наука и пром.*, № 4, 439—443 (1958).
81. М. Г. Саюи, Электролиз растворов солей индия с ртутным электродом. В кн. «Обогащение и металлургия цветных металлов», М., 1958, 235—247.
82. М. Г. Саюи, П. П. Цыб, Электролитическое отделение индия, галлия, цинка и кадмия и их определение из одной навески. Заводская лабор., 25, № 7, 793—795 (1959).
83. А. Т. Нижник, Н. С. Чаус, К вопросу о полярографическом определении индия. *ЖАХ*, XIV, вып. 1, 37—40 (1959).
84. В. И. Кузнецов, О рациональном ассортименте аналитических методов. Заводская лабор., 24, № 11, 1359 (1958).
85. В. И. Кузнецов, Химические теоретические основы экстракционного извлечения элементов. *Усп. хим.*, 23, 6, 655—688 (1954).
86. А. В. Николаев, Экстракция неорганических веществ органическими растворителями. *Хим. наука и пром.*, 1, № 5, 548—554 (1956).
87. А. К. Бабко, Ф. Г. Жаровский, Применение экстрагирования в неорганическом анализе. Заводская лабор., 25, № 1, 42—49 (1959).

Н. Ф. КАЗАРИНОВА, Н. И. ЛАТОШ, И. Я. ПОСТОВСКИЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОНОВ
ПРОИЗВОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ

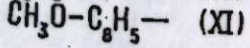
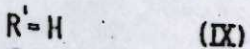
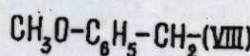
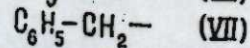
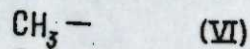
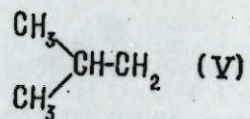
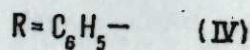
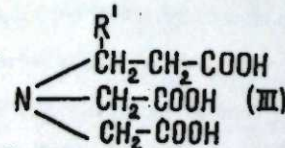
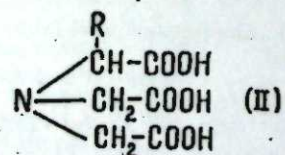
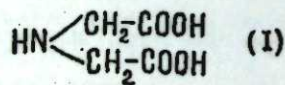
В ряду органических соединений, образующих внутрикомплексные соединения с металлами, особое место занимают так называемые «комплексоны», к которым относится группа иминопольных кислот [1]. Простейшим представителем этих соединений является иминодиуксусная кислота (I):

Благодаря своей способности образовывать с металлами устойчивые водорастворимые комплексы иминопольные кислоты, в частности нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная и циклогександиаминтетрауксусная, нашли в последнее время широкое практическое использование во многих областях химии, медицины и биологии [2—6].

Настоящая работа посвящена исследованию комплексонов, полученных на основе аминокислот, изучению зависимости между их строением и комплексообразующей способностью.

N-диуксусные аминокислоты еще сравнительно мало изучены и могут представлять особый интерес для выведения тяжелых металлов из организма человека и животных, поскольку аминокислоты являются составной частью белковых веществ и сами обладают способностью образовывать комплексы.

В работе были синтезированы и исследованы замещенные нитрилотриуксусной кислоты общей формулы (II), где один атом водорода метиленовой группы замещен на различные R, и соединения общей формулы (III), где α-водород в остатке пропионовой кислоты замещен на R', а именно следующие кислоты: фенилглицин-N-диуксусная (IV);

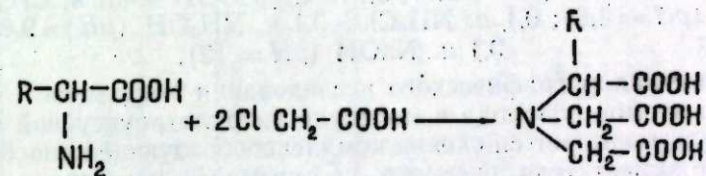


лейцин-N-диуксусная (V); α-аланин-N-диуксусная (VI); β-фенил-α-аланин-N-диуксусная (VII); β-(п-метоксифенил)-α-аланин-N-диуксусная (VIII); β-аланин-N-диуксусная (IX); β-фенил-β-аланин-N-диуксусная (X); β-(п-метоксифенил)-β-аланин-N-диуксусная (XI).

В качестве эталона для сравнения комплексообразующей способности была взята незамещенная нитрилотриуксусная кислота (XII), где R = H.

Все эти N-диуксусные аминокислоты, за исключением нитрилотриуксусной [1] и β-аланин-N-диуксусной [7], получены впервые.

Синтез названных выше кислот осуществлялся с хорошими выходами по общему методу получения комплексонов путем конденсации соответственных аминокислот с монохлоруксусной кислотой согласно схеме:

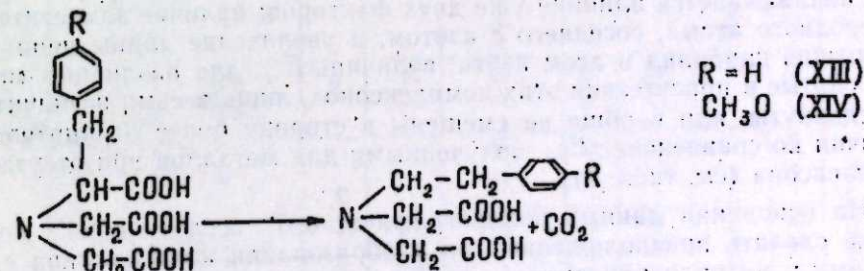


Исходными продуктами для синтеза комплексонов служили следующие аминокислоты: глицин; фенилглицин; лейцин; α- и β-аланины, β-фенил-α-аланин; β-(п-метоксифенил)-α-аланин; β-фенил-β-аланин; β-(п-метоксифенил)-β-аланин.

Фенилглицин, а также замещенные α- и β-аланины были синтезированы нами в процессе работы*, остальные аминокислоты представляли собой продажные продукты.

Интересно отметить, что α-аланин-N-диуксусная кислота (VI) и ее фенильные аналоги (VII) и (VIII) очень легко декарбоксилируются при нагревании. При перекристаллизации β-фенил- и β-(п-метоксифенил)-α-аланин-N-диуксусных кислот получены β-фенил- и β-(п-метоксифенил) этиламин-N-диуксусные кислоты (XIII) (XIV), а α-аланин-N-диуксусная кислота разлагается уже при температуре ~100°.

Декарбоксилирование идет по схеме:



Для проверки этого предположения использовался метод исследования при помощи меченых атомов. Меченую β-фенил-α-аланин-N-диуксусную кислоту синтезировали, исходя из монохлоруксусной кислоты, меченой по первому углеродному атому — ClCH₂C¹⁴OOH. Эту кислоту подвергали декарбоксилированию и определяли наличие углерода C¹⁴

* Синтез фенилглицина осуществлялся по методу Н. Д. Зелинского [8], β-фенил-β-аланины — по методу В. Родионова [9], β-фенил-α-аланины получены через соответственные азлактоны [10, 11].

как в декарбоксилированном продукте, так и в выделяющемся CO_2 . При этом выяснилось, что выделяющийся CO_2 не содержит меченого углерода, в оставшемся же продукте декарбоксилирования он был найден в количестве, хорошо совпадающем с теоретически необходимым для декарбоксилированной β -фенил- α -аланин-N-диуксусной кислоты. Эти данные подтверждают высказанное выше предположение о строении продукта декарбоксилирования.

Сравнительная комплексообразующая способность синтезированных N-диуксусных аминокислот изучалась с помощью полярографического метода на полярографе системы Гейровского ($\Delta E_{1/2} = \pm 0,005 \text{ в}$).

Для исследования использовались водные растворы комплексонов с концентрацией $0,01 \text{ м}$ и водные растворы различных металлов с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$. В качестве фонов служили буферные растворы: $0,1 \text{ н. CH}_3\text{COOH}$ ($\text{pH} = 2,4$); $0,1 \text{ н. CH}_3\text{COOH} + 0,1 \text{ н. CH}_3\text{COONa}$ ($\text{pH} = 4,6$); $0,1 \text{ н. NH}_4\text{Cl} + 0,1 \text{ н. NH}_4\text{OH}$ ($\text{pH} = 9,6$); $0,1 \text{ н. NaOH}$ ($\text{pH} = 12$).

Данные полярографического исследования показывают, что замена одного из атомов водорода в молекуле нитрилтриуксусной кислоты на заместитель вызывает снижение комплексообразующей способности, характер же заместителя, очевидно, не оказывает существенного влияния на комплексообразование: величины $E_{1/2}$ для одних и тех же металлов, снятые в присутствии различных α -комплексонов (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), по величине очень близки между собой, но для большинства металлов сдвинуты в сторону менее отрицательных величин, по сравнению с незамещенной нитрилтриуксусной кислотой (табл. 1 и 2); вероятно, заместитель создает пространственные затруднения для образования комплексов с металлами.

Замена одного остатка уксусной кислоты в молекуле нитрилтриуксусной остатком пропионовой кислоты вызывает тот же эффект, что и введение заместителя в α -положение: способность к комплексообразованию для β -аланин-N-диуксусной кислоты (IX) почти равна таковой для α -комплексонов (см. табл. 1—3).

Еще большее снижение комплексообразующей способности наблюдается для замещенных β -аланин- β -диуксусной кислоты: β -фенил- и β -(*p*-метоксифенил)- α -аланин-N-диуксусных кислот (X), (XI), для которых накладывается влияние уже двух факторов: наличие заместителя у углеродного атома, соседнего с азотом, и увеличение длины цепи, разделяющей карбонил и атом азота; величины $E_{1/2}$ для различных металлов, снятые в присутствии этих комплексонов, лишь весьма незначительно сдвинуты или вообще не смещены в сторону более отрицательных величин по сравнению с $E_{1/2}$ полученными для металлов при отсутствии комплексона (см. табл. 3).

На основании данных полярографического исследования можно также сделать предположение, что в образовании комплексонов с металлами у нитрилтриуксусной кислоты и ее аналогов принимают участие все три карбоксильные группы, ибо соединения, имеющие только два остатка уксусной кислоты, — иминодиуксусная и β -фенилэтиламин-N-диуксусная кислоты (XIII), комплексуют значительно слабее, чем нитрилтриуксусная (XII) и β -фенил- α -аланин-N-диуксусная кислоты (табл. 4).

Описанные в работе соединения переданы в лабораторию биофизики УФАИ СССР для проверки их способности к выведению некоторых радиоактивных металлов из организма животных. Результаты этих испытаний будут опубликованы в отдельной статье.

Таблица 1
Потенциалы полувольт катионов в присутствии нитрилтриуксусной (XII), фенилглицин-N-диуксусной (IV) и лейцин-N-диуксусной (V) кислот
 $E_{1/2}$ в относительно н.к.э.

Ионы	$\text{pH} = 2,4$				$\text{pH} = 4,6$				$\text{pH} = 9,6$				$\text{pH} = 12,6$			
	без комплексона		с добавкой комплексона		без комплексона		с добавкой комплексона		без комплексона		с добавкой комплексона		без комплексона		с добавкой комплексона	
	XII	IV	XII	IV	XII	IV	XII	IV	XII	IV	XII	IV	XII	IV	XII	IV
Ni^{2+}	-0,99	волны нет	-1,02	волны нет	-0,83	волны нет	-1,55	волны нет	осадок	волны нет	осадок	волны нет	осадка нет	волны нет	осадка нет	волны нет
Co^{2+}	-1,15	волны нет	-1,23	волны нет	-1,09	волны нет	-1,55	волны нет	осадок	волны нет	осадок	волны нет	осадка нет	волны нет	осадка нет	волны нет
Cd^{2+}	-0,59	-0,64	-0,59	-0,60	-0,59	-0,60	-0,59	-0,60	-0,60	-0,60	-0,60	-0,60	-0,60	-0,60	-0,60	-0,60
Pb^{2+}	-0,38	-0,68	-0,45	-0,43	-0,41	-0,45	-0,43	-0,43	осадок	-0,69	-0,62	-0,63	-0,67	-0,62	-0,62	-0,62
Zn^{2+}	-0,94	волны нет	-0,99	-0,98	-1,1	волны нет	-1,48	-1,55	волны нет	-1,48	-1,55	волны нет	-1,36	-1,36	-1,36	-1,37
Mn^{2+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	-1,41	не воспроизводится	-1,23	волны нет	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок
Cu^{2+}	-0,02	-0,05	-0,19	-0,11	-0,02	-0,12	-0,17	-0,31	-0,44	-0,44	-0,31	-0,29	-0,98	-0,98	-0,35	-0,33
Fe^{3+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	осадок	не воспроизводится	-0,29	-0,22	-0,22	-0,29	-0,22	-0,22	осадок	осадок	осадок	осадок
Cr^{3+}	не воспроизводится	не воспроизводится	-1,0	-0,91	-0,90	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадка нет	волны нет	осадок	осадок

Таблица 2

Потенциалы полуволи катионов в присутствии α -аланин-N-диуксусной (V), β -фенил- α -аланин-N-диуксусной (VII); β - β -метоксифенил- α -аланин-N-диуксусной (VIII) кислот

$E_{1/2}$ в в относительно н.к.э.

Ионы	$pH = 2,4$			$pH = 4,6$			$pH = 9,6$			$pH = 12,6$					
	без комплексообразования	с добавкой комплекса		без комплексообразования	с добавкой комплекса		без комплексообразования	с добавкой комплекса		без комплексообразования	с добавкой комплекса				
		VI	VII		VIII	VI		VII	VIII		VI	VII	VIII		
Ni^{2+}	-0,99	волны нет	-1,02	волны нет	-0,83	волны нет	осадок	осадок	волны нет	осадок	волны нет	осадка нет волны нет			
Co^{2+}	-1,15	волны нет	-1,23	волны нет	-1,69	волны нет	осадок	осадок	волны нет	осадок	волны нет	осадка нет волны нет			
Cd^{2+}	-0,59	-0,57	-0,59	-0,59	-0,60	0,61	-0,60	-0,98	-0,80	-0,87	-0,80	-1,00	-0,79	-0,85	
Pb^{2+}	-0,38	-0,40	-0,42	-0,41	-0,51	0,48	осадок	-0,68	-0,60	-0,61	-0,63	-0,63	-0,62	-0,64	
Zn^{2+}	-0,94	-0,97	-0,98	-0,98	волны нет	волны нет	-1,10	волны нет	волны нет	волны нет	-1,34	-1,34	-1,36	-1,38	
Mn^{2+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	-1,41	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	
Cu^{2+}	+0,02	-0,03	-0,09	-0,15	-0,02	-0,17	-0,09	-0,16	-0,03	-0,31	-0,33	-0,37	-0,02	-0,36	-0,39
Fe^{3+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	осадок	-0,22	-0,25	-0,26	осадок	осадок	осадок	осадок	
Cr^{3+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	-1,00	-1,00	-1,06	-1,05	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	

Таблица 3

Потенциалы полуволи катионов в присутствии β -аланин-N-диуксусной (IX), β -фенил- β -аланин-N-диуксусной (X) и β - β -метоксифенил- β -аланин-N-диуксусной (XI) кислот

$E_{1/2}$ в в относительно н.к.э.

Ионы	$pH = 2,4$			$pH = 4,6$			$pH = 9,6$			$pH = 12,6$					
	без комплексообразования	с добавкой комплекса		без комплексообразования	с добавкой комплекса		без комплексообразования	с добавкой комплекса		без комплексообразования	с добавкой комплекса				
		IX	X		XI	IX		X	XI		IX	X	XI		
Ni^{2+}	-0,99	волны нет	-0,92	волны нет	-1,02	волны нет	-1,00	-0,95	-0,83	волны нет	-1,00	осадок	осадка нет волны нет		
Co^{2+}	-1,15	волны нет	-1,12	волны нет	-1,23	волны нет	-1,22	-1,38	-1,09	волны нет	-1,22	-1,20	осадка нет волны нет		
Cd^{2+}	-0,59	-0,60	-0,57	-0,55	-0,59	-0,59	-0,59	-0,59	-0,60	-0,82	-0,63	-0,62	осадок		
Pb^{2+}	-0,38	-0,42	-0,38	-0,39	-0,41	-0,41	-0,41	-0,41	осадок	-0,59	осадок	-0,62	-0,80	-0,61	
Zn^{2+}	-0,94	-1,00	-0,95	-0,98	-0,98	-0,98	-1,00	волны нет	-1,09	волны нет	-1,09	-1,08	-1,36	-1,35	
Mn^{2+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	-1,41	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	
Cu^{2+}	+0,02	-0,09	-0,10	-0,11	0,02	-0,15	-0,12	-0,12	-0,03	-0,30	-0,22	-0,22	-0,02	-0,32	-0,25
Fe^{3+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	осадок	-0,20	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	
Cr^{3+}	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	не воспроизводится	-1,00	-0,99	-0,87	-0,85	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	осадок	

Таблица 4
Потенциалы полуовли катионов в присутствии нитратодисульфидной (XII), -аминодисульфидной (I), β-фенил-α-аланин-N-диуксусной (VII) и β-фенилэтиламин-N-диуксусной (XIII) кислот

$E_{1/2}$ в в. относительно н.к.э.

Ионы	$pH = 2,4$			$pH = 4,6$			$pH = 9,6$			$pH = 12,6$		
	с добавкой комплексона			с добавкой комплексона			с добавкой комплексона			с добавкой комплексона		
	без комплексона	XII	XIII	без комплексона	XII	XIII	без комплексона	XII	XIII	без комплексона	XII	XIII
Ni^{2+}	-0,99 нет	волны нет	-0,98 нет	волны нет	-1,10 нет	волны нет	-0,99 нет	волны нет	-1,17 нет	волны нет	осадка нет	осадка нет
Co^{2+}	-1,15 нет	волны нет	-1,14 нет	волны нет	-1,24 нет	волны нет	-1,09 нет	волны нет	-1,36 нет	волны нет	осадка нет	осадка нет
Cd^{2+}	-0,59 нет	-0,64 нет	-0,57 нет	-0,59 нет	-0,87 нет	-0,60 нет	-0,60 нет	-1,06 нет	-0,60 нет	-0,85 нет	осадка нет	осадка нет
Pb^{2+}	-0,38 нет	-0,68 нет	-0,42 нет	-0,39 нет	-0,68 нет	-0,40 нет	-0,41 нет	-0,69 нет	-0,46 нет	0,53 нет	-0,67 нет	-0,63 нет
Zn^{2+}	-0,94 нет	-0,94 нет	-0,98 нет	-0,97 нет	волны нет	-0,90 нет	-0,98 нет	-1,10 нет	-1,48 нет	волны нет	-1,20 нет	-1,34 нет
Mn^{2+}	не воспроизводятся											
Cu^{2+}	+0,02 нет	-0,05 нет	-0,09 нет	-0,06 нет	-0,16 нет	-0,10 нет	-0,03 нет	0,44 нет	-0,44 нет	-0,33 нет	-0,24 нет	-0,02 нет
Fe^{3+}	не воспроизводятся											
Cr^{3+}	не воспроизводятся											
	осадок			осадок			осадок			осадок		

Экспериментальная часть

1. Получение N-диуксусных аминокислот

а) Получение α-аланин-N-диуксусной кислоты.
10 г (0,1 м) α-аланина нейтрализовались раствором 4 г (0,1 м) NaOH в 20 мл воды, 18 г (0,25 м) монохлоруксусной кислоты нейтрализовались 10 г (0,25 м) NaOH в 35 мл воды. Оба раствора смешивались pH полученного раствора равнялся приблизительно 8. Затем реакционная масса нагревалась на водяной бане в течение 5 часов. pH среды во время нагревания поддерживался в пределах 8—9 добавлением 20% раствора натровой щелочи. По окончании нагревания реакционная смесь охлаждалась и подкислялась 20% раствором соляной кислоты до кислой реакции (pH ~ 2) и затем упаривалась на водяной бане приблизительно до 1/2 первоначального объема. Выпавший при этом осадок поваренной соли отфильтровывался, а из маточного раствора после непродолжительного отстаивания (на холоде) выпадал бесцветный осадок (мелкие иглы) α-аланин-N-диуксусной кислоты.

Осадок отфильтровывался, промывался сначала ледяной водой, а затем спиртом и эфиром. Выход составил 6,6 г. Из маточного раствора после многочасовой выдержки было выделено еще 2 г α-аланин-N-диуксусной кислоты. Общий выход — 8,6 г (42% от теории).

б) Синтез всех описанных в работе N-диуксусных аминокислот был осуществлен в полной аналогии с синтезом α-аланин-N-диуксусной кислоты, с той лишь разницей, что в остальных случаях не было необходимости прибегать к упариванию реакционной массы для выделения продукта, так как все комплексоны, за исключением α-аланин-N-диуксусной кислоты, плохо растворялись в воде и выпадали тотчас же при подкислении щелочного раствора.

Выходы, свойства и анализы описанных в работе N-диуксусных аминокислот приведены в табл. 5.

2. Опыты по декарбоксилированию β-фенил- и β-(п-метоксифенил)-α-аланин-N-диуксусных кислот: получение β-фенил- и β-(п-метоксифенил) этиламин-N-диуксусных кислот

1 г (0,0035 м) β-фенил-α-аланин-N-диуксусной кислоты кипятился в воде в течение получаса, при этом осадок полностью растворялся (при кипячении наблюдалось обильное выделение пузырьков газа), при охлаждении раствора выпали мелкие бесцветные иглы β-фенилэтиламин-N-диуксусной кислоты. Выход 75% от теории; т. разлож. 178—180°. Найдено, %: N — 6,15; O — 26,38*; $C_{11}H_{15}O_4N$. Вычислено, %: N — 5,88; O — 26,89.

Аналогичным путем из β-(п-метоксифенил)-α-аланин-N-диуксусной кислоты получена β-(п-метоксифенил) этиламин-N-диуксусная кислота в виде мелких бесцветных игл с т. разлож. 166—170°. Найдено, %: N — 4,96; O — 29,49; $C_{12}H_{17}O_4N$. Вычислено, %: N — 5,20; O — 29,73.

* Кислород определялся по микрометоду М. О. Коршун, Е. А. Бондаревской [12].

Таблица 5

Свойства и анализ исследованных веществ

№ вещества (как в тексте)	Исходная аминокислота	Полученное соединение	Выход, %	Вид кристаллов	Температура разложения, °C	брутто формула	Содержание, %							
							найд.	вычисл.	найд.	вычисл.	найд.	вычисл.		
I	глицин	нитрилтриуксусная кислота	75	бесцветные иглы		$C_6H_9O_8N$	7,33	7,02						
IV	фенилглицин	фенилглицин-N-диуксусная кислота	65		220—223	$C_{12}H_{13}O_6N$	5,13 5,10	5,24	53,87 53,80	5,00 4,92	4,89	35,67	35,92	
V	лейцин	лейцин-N-диуксусная кислота	73		175—178	$C_{10}H_{17}O_6N$	5,53	5,66	48,17	48,58	6,61	6,88	38,47	38,80
VI	α-аланин	α-аланин-N-диуксусная кислота	42		100—105	$C_7H_{11}O_6N$	6,53	6,8	40,62	40,87	5,25	5,37	46,28	46,71
VII	β-фенил-α-аланин	β-фенил-α-аланин-N-диуксусная кислота	66	мелкокристаллический порошок	178—180	$C_{13}H_{15}O_6N$	4,98	4,68	51,96	51,63	5,33	5,02	34,16	33,95
VIII	β-(п-метокси-фенил)-α-аланин	β-(п-метоксифенил)-α-аланин-N-диуксусная кислота	64		166—171	$C_{14}H_{17}O_7N$	4,50	4,26	58,94	58,68	5,97	5,60	35,87	36,01
IX	β-аланин	β-аланин-N-диуксусная кислота	71	бесцветные иглы	200—205	$C_7H_{11}O_6N$	6,48	6,81	40,55	40,87	5,30	5,37	46,32	46,71
X	β-фенил-β-аланин	β-фенил-β-аланин-N-диуксусная кислота	68		214—216	$C_{13}H_{15}O_6N$	5,00 4,99	4,68	51,89	51,63	5,27	5,02	33,56	33,95
XI	β-(п-метокси-фенил)-β-аланин	β-(п-метоксифенил)-β-аланин-N-диуксусная кислота	65		196—197	$C_{14}H_{17}O_7N$	4,42	4,26	58,91	58,68	5,82	5,60	35,94	36,01

3. Декарбокислирование меченой β-фенил-α-аланин-N-диуксусной кислоты

Синтез меченой β-фенил-α-аланин-N-диуксусной кислоты осуществлялся аналогично синтезу обычной β-фенил-α-аланин-N-диуксусной кислоты (см. выше). В реакцию было взято 2,3 г β-фенил-α-аланина и 3 г монохлоруксусной кислоты в смеси с меченой $C^{14}OON$ в количестве 1гс. Выход меченой N-диуксусной кислоты составил 67%.

В полученном комплексе определялось наличие меченого углерода, после чего комплексон декарбокислировался в условиях, описанных выше, выделяющийся при декарбокислировании CO_2 улавливался раствором натровой щелочи. Из раствора натровой щелочи, а также из продукта декарбокислирования брались пробы для определения меченого атома углерода.

Содержание меченого углерода определялось физическим методом — по активности (т. е. по числу распадов в минуту) с помощью радиометра Б-2 с торцовой трубкой и толщиной слюдяного окошечка $1,5 \text{ мг/см}^2$.

При подсчете активности взятой в реакцию меченой монохлоруксусной кислоты оказалось, что 1гс на этой трубке равен 240 000 расп./мин.

Для определения активности бралась навеска вещества 100 мг и растворялась в 50 мл воды, из этого объема отбиралось 0,5 мл раствора (что соответствует 1 мг вещества) на алюминиевую тарелочку и упаривалось досуха при температуре 45—50°, после чего производился подсчет количества распадов в минуту.

Опыты показали, что выделяющийся при декарбокислировании CO_2 меченого углерода не содержит. Результаты измерения числа распадов в минуту для β-фенил-α-аланин-N-диуксусной кислоты до и после декарбокислирования приведены в табл. 6.

Таблица 6

Данные по декарбокислированию

Вещество	Опытные данные		Расчет теоретического количества распадов в мин. на 1 мг		
	количество распадов в мин. на 1 г		мол. вес продукта	теоретический выход продукта, мг	теоретическое количество распадов, мин.
	без учета фона	за вычетом фона			
β-фенил-α-аланин-N-диуксусная кислота	90,8	64,0	281	3920	61,3
Продукт декарбокислирования (β-фенил-этиламин-N-диуксусная кислота)	103	76,2	280	3300	73,7

Выводы

1. Исходя из α- и β-аминокислот, синтезированы девять N-диуксусных аминокислот — замещенных нитрилтриуксусной кислоты, среди которых восемь являются новыми соединениями.

2. С помощью полярографического метода исследования полученных соединений установлено, что замена одного из водородов в молекуле нитрилтриуксусной кислоты на заместитель, а также замена остат-

* Фон этой трубки в свинцовом домике составлял 26,8 расп./мин.

ка уксусной кислоты остатком пропионовой вызывают снижение комплексообразующей способности.

3. Показано, что N-диуксусные аминокислоты, полученные на основе α-аланина и его фенильных аналогов, легко декарбоксилируются. Методом меченых атомов установлено строение продукта декарбоксилирования.

Уральский филиал
АН СССР

Поступила в редакцию
29/Х 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schwarzenbach, E. Kampitsch, R. Stiner, Komplexe I. Über die Salzbildung der Nitrilotriessigsäure. *Helv. chim. Acta*, 28, 828 (1945).
2. M. R. Verma, K. J. Theratil, Complexones: A bibliography of analytical, biological and industrial applications. *J. Sci. Ind. Research*, 15 A, 424 (1956).
3. J. Schubert, Einige medizinische und biologische Anwendungen von Chelatkomplexen. *Chimia*, 2, 113 (1957).
4. Д. И. Семенов, И. П. Трегубенко, Влияние комплексонов на поведение металлов и излучателей в организме. II. Этилендиаминтетраацетат. Сб. работ лаб. биофизики, № 1, Тр. Ин-та биологии УФАИ СССР, вып. 9, 20, Свердловск, 1957.
5. H. Foreman, H. Hardy, T. Schirman, E. Belknap, Use of calcium ethylenediaminetetraacetate in cases of lead intoxication. *Arch. Ind. Hyg. and Occup. Med.*, 7, 148 (1953).
6. H. Hardy, Use of calcium ethylenediaminetetraacetate in treating heavy-metals poisoning. *Arch. Ind. Hyg. and Occup. Med.*, 7, 137 (1953).
7. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, P. Ruckstuhl, Komplexe XV. Neue Derivate der Iminodiessigsäure und Erdkalikomplexe. Beziehungen zwischen Acidität und Komplexbildung. *Helv. chim. Acta*, 32, 1185 (1949).
8. Н. Д. Зелинский, Г. Стадников, О простом общем методе синтеза α-аминокислот. *ЖРФХО*, 38, 725, (1906).
9. W. M. Rodionow, E. T. Malewinskaja, Zur Darstellung von Aryl-β-amino-fettsäure. *Ber.*, 59, 2952 (1926).
10. Синтезы органических препаратов. Сборник, ИЛ, 2, 496 (1949).
11. Органические реактивы. Сборник, ИЛ, 3, 208, 1951.
12. М. О. Коршун, Е. А. Бондаревская, Одновременное определение кислорода и галогенов. *ДАН СССР*, 110, 222 (1956).

М. И. БАРДАМОВА

О КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ ГАЛОГЕНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ С КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Реакциям комплексообразования галогеноорганических соединений химик до последнего времени не уделяли достаточного внимания. В полной мере это относится и к комплексообразованию галогенопроизводных с другими, тоже органическими веществами. В литературе описано лишь небольшое число комплексных соединений такого типа, например: $\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ [1]; $2\text{CHCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ [2]; $2\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (диоксан); $2\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [3]; $\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; $\text{C}_2\text{I}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$; $\text{C}_2\text{I}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ [4]; $2\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (камфора); $2\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$; $\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ [5]; $\text{CHCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин); $\text{CHBr}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{CHBr}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{CHI}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $2\text{CCl}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{CBr}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{CBr}_4 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$; $\text{CBr}_4 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ [6]; $\text{CHCl}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ (2,6-лутидин); $\text{CHBr}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$; $\text{CHI}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$; $\text{CBr}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$ [7].

О строении найденных комплексных соединений имеются лишь отдельные указания. Так, отмечается [6], что комплекс хлороформа с пиридином образуется благодаря возникновению водородной связи: $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} + \text{H} - \text{CCl}_3 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \dots \text{H} - \text{CCl}_3$.

Между тем, отдельные реакции галогеноорганических соединений и теоретические соображения электронной химии заставляют думать, что в процессах комплексообразования могут участвовать и атомы галогенов.

Так, если галоген связан с углеродом бензольного кольца, то последнее несколько оттягивает к себе неподеленные электронные пары атома галогена. Благодаря этому электронная плотность на атоме галогена уменьшается, т. е. он приобретает положительный заряд. Отсюда возникает возможность притяжения галогена к отрицательно заряженному атому какой-нибудь другой молекулы, например, к аминному азоту или к кислороду спиртов, эфиров, карбонильных соединений и т. д. Такой способностью к комплексообразованию особенно должны отличаться йодистые производные ароматических углеводородов, так как йод поляризуется легче других галогенов [8].

Предметом настоящей работы было физико-химическое исследование большого числа двойных систем, в состав которых входили с одной стороны галогенопроизводные, с другой — представители других классов органических соединений.

Исследование велось двумя методами: методом термического анализа и электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева.

Экспериментальная часть

Изучение комплексообразования методом термического анализа

Прибор для проведения анализа состоял из внутренней пробирки, снабженной электромагнитной мешалкой и карманом для термометра,

и стеклянных рубашек. При нагревании прибор помещался в баню с серной кислотой, при охлаждении — в сосуд Дьюара с жидким азотом или твердым угольным ангидридом. Температура измерялась медь-константановой термопарой, присоединенной к зеркальному гальванометру с магазином сопротивлений.

Таблица 1

Системы	Результаты опытов	Состав обнаруженного комплекса
Хлороформ Бромоформ Четыреххлористый углерод Бромбензол Йодбензол Хлористый бензил	Перегиб кривой — > — Эвтектика Выгиб кривой — > — Эвтектика	1:1 1:1
Хлороформ Бромоформ Четыреххлористый углерод Бромбензол Йодбензол Хлористый бензил	Выгиб кривой Эвтектика Перегиб кривой Эвтектика — > — — > —	1:1
П-дихлорбензол П-дибромбензол П-диодбензол	Перегиб кривой — > — — > —	1:1 1:1 1:1
Йодистый метилен Хлороформ Бромоформ Четыреххлористый углерод Бромбензол Йодбензол Хлористый бензил П-дихлорбензол П-дибромбензол П-диодбензол	Выгиб кривой Перегиб кривой Эвтектика Перегиб кривой Выгиб кривой — > — Эвтектика Перегиб кривой — > — Выгиб кривой	1:1 1:1 1:1 1:1 1:1 1:1
П-дихлорбензол П-дибромбензол П-диодбензол	Перегиб кривой Эвтектика — > —	1:1
П-дихлорбензол П-дибромбензол П-диодбензол	Выгиб кривой Эвтектика — > —	
Йодистый метилен Хлороформ Бромоформ Четыреххлористый углерод Бромбензол Хлористый бензил	Эвтектика Максимум на кривой — > — — > — Перегиб кривой Эвтектика	2:1 1:1 2:1 2:1
Йодистый метилен Хлороформ Бромоформ Четыреххлористый углерод Бромбензол Йодбензол Хлористый бензил	Выгиб кривой Максимум на кривой Перегиб кривой Максимум на кривой Эвтектика Максимум на кривой Эвтектика	1:1 1:1 1:1 1:1

* Система йодбензол-диоксан не анализировалась из-за взаимной не растворимости этих соединений.

В табл. 1 приведены результаты опытов с несколькими кислородсодержащими органическими веществами.

Изучение комплексобразования электрохимическим методом Тронева-Кулева

Метод основан на измерении силы тока в замкнутой цепи, источником энергии в которой является реакция изучаемого соединения или смеси с металлом одного из электродов [9].

Электродами служили натрий и платина; измерительным прибором — гальванометр типа С-III Физического института при Ленинградском университете, с сопротивлением 198 ом и шкалой на 100 делений. Температура 15—20° С. При некоторых системах применялся растворитель — бензол.

В табл. 2 даны результаты опытов со спиртами, карбоновыми кислотами и сложными эфирами.

Таблица 2

Системы	Концентрация в молях	Отклонение стрелки гальван. для комплекса	Состав обнаруженного комплекса
Хлористый метилен — метиловый спирт	1	6,0	1:2
Хлороформ — метиловый спирт	1	4,0	1:9
Бромоформ — метиловый спирт	1	75	1:9
Четыреххлористый углерод — метиловый спирт	1	4,0	1:4
Дихлорэтан — метиловый спирт	1	3,0	1:4
Бромистый этил — метиловый спирт	1	47,0	1:4
Хлористый бензил — метиловый спирт	1	6,0	1:4
Хлорбензол — метиловый спирт	1	3,0	1:4
Бромбензол — метиловый спирт	1	8,0	1:4
Йодбензол — метиловый спирт	1	36,0	1:4
α-бромнафталин — метиловый спирт	1	8,0	1:4
Хлористый бензил — этиловый спирт	2	0,8	1:9
Бромбензол — этиловый спирт	2	0,8	1:9
Йодбензол — этиловый спирт	2	3,5	1:9
Йодбензол — изопропиловый спирт	2	—	—
Йодбензол — изопропиловый спирт	4	73	1:9

В опытах с этилацетатом максимальные отклонения стрелки гальванометра наблюдались при следующем составе систем (первая цифра обозначает число молекул галогенопроизводного): хлороформ 1 : 1 и 4 : 1; бромоформ 4 : 1; дихлорэтан 1 : 1; бромистый этил 1 : 1; йодбензол 1 : 9. С бензилацетатом получено: хлористый метилен 1 : 1; йодистый метилен 1 : 2; дихлорэтан 2 : 1; бромистый этил 1 : 9; хлористый бензил 1 : 2; хлорбензол 1 : 1; бромбензол 1 : 1; α-бромнафталин 1 : 2; йодбензол с масляной кислотой 1 : 9, йодбензол с изовалерьяновой кислотой 1 : 9.

Обсуждение результатов

Из пара-дигалогенопроизводных бензола, исследованных только методом термического анализа, по отношению к аминам [8] наибольшую активность показал диодбензол, наименьшую — дихлорбензол. В опытах с бензойной кислотой и фенолом получен обратный результат, что можно объяснить иным строением возникающих комплексов. По-видимому, здесь галогеноорганическое соединение проявляет электронодонорную функцию, а кислородсодержащий компонент действует как электроноакцептор. С этим вполне согласуется большая активность бензойной кислоты по сравнению с фенолами.

Исследование систем с диоксаном, анизолом и спиртами подтвердило сделанный ранее вывод [8], что галоген в органических соединениях вполне может играть при реакциях комплексообразования роль электроноакцептора, а другой компонент действует неподделенными электронными парами кислородного атома.

Интересно, что малую активность в наших опытах показал хлористый бензил, который при действии обычных реагентов, отрывающих галоген, проявляет чрезвычайно большую реакционную способность. Очевидно, это связано с тем, что у хлористого бензила галоген отрывается в виде отрицательного иона, в нашем случае хлор (а может быть, водород группы CH_2) функционирует как электроноакцептор.

Еще один вопрос возникает при сравнении различных спиртов. Электронодонорные свойства должны быть более резко выражены у вторичных спиртов, чем у первичных. Таким образом, изопропиловый спирт должен давать, например, с йодбензолом, более стойкий комплекс, чем спирты этиловый и метиловый. Между тем, отклонение стрелки гальванометра в опытах с изопропиловым спиртом было меньшим (при равных концентрациях). Такое отступление от общего правила можно объяснить тем, что, хотя концентрация комплекса, например, с йодбензолом, у метилового спирта меньше, чем у изопропилового, но активность гидроксильного водорода по отношению к метилам все-таки остается большей. Первичные спирты изобутиловый и изоамиловый в комплексах с йодбензолом показали значительно меньшую активность, чем изопропиловый, хотя в свободном виде (в бензольном растворе) изобутиловый спирт дал большее отклонение стрелки гальванометра [10].

Систем с карбоновыми кислотами и их эфирами изучено пока мало. Комплексообразование с галогеноорганическими соединениями и здесь доказано, но в ряде случаев еще трудно судить о строении возникающих комплексных соединений.

Комплексы, обнаруженные во многих изученных в настоящей работе системах, содержали большой избыток одного из компонентов (со- став 1 : 9 при проведении измерений через 10 мол. %), т. е. имели характер сверхкомплексных соединений. При кислородсодержащих соединениях такие комплексы найдены в 13 из взятых систем.

Выводы

1. Изучено большое число систем, составленных из галогеноорганических соединений с другими органическими веществами. Исследование велось методом термического анализа и электрохимическим методом Б. В. Тронова и Л. П. Кулева.

2. Почти во всех взятых системах обнаружено образование нестойких комплексных соединений. Некоторые из этих комплексов имеют определенный состав, другие содержат на одну молекулу галогенопроизводного много молекул реагирующего с ним вещества и должны быть отнесены к сверхкомплексным соединениям.

3. Высказаны соображения о строении найденных комплексов. В частности, сделан вывод, что во многих случаях комплексная связь возникает благодаря притяжению между положительно заряженным галогеном и отрицательно заряженным атомом кислорода другой молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Socek, Evidence of a complex between nitrobenzene and carbon tetrachloride. Collection Czechoslov. chem. comm., 10, 459, 1938.
2. E. Fischer, Dielektrische Relaxationzeit und Assoziation I. Z. Naturforsch., 8a, 168 (1953).
3. S. Kennard, McCusker, Some systems of carbon halides with dioxane, pyridine and cyclohexane. J. Am. Ch. Soc., 70, 3375 (1948).
4. H. Reinholdt, A. Zuyken, Dioxan und organische Jodide. III Mitt. Ober Molekülverbindungen des Dioxans. J. prakt. Chem., 133, 284 (1932).
5. J. Parian, Propriétés physiques des solutions de camphre. Bull. Soc. Chim. France, Mem., 17, 103 (1950).
6. A. W. Davidson, C. A. Vander-Werf, Compound Formation between Pyridine and Polyhalogenated Methanes. J. Am. Ch. Soc., 69, 3045 (1947).
7. C. A. Vander-Werf, A. W. Davidson, Compound Formation between 2,6-Lutidine and Polyhalogenated Methanes. J. Am. Ch. Soc. 70, 908 (1948).
8. Б. В. Тронов, М. И. Бардамова, О комплексообразовании галогеноорганических соединений с аминами. Изв. Вузов МВО СССР «Химия и хим. технол.», II, 34 (1959).
9. Б. В. Тронов, Л. П. Кулев, Новый электрохимический метод исследования органических соединений и их смесей. Изв. Томск. политехн. ин-та, 64, 3 (1948).
10. Б. В. Тронов, Л. П. Кулев, Определение активности водорода в органических соединениях по электродвижущей силе реакции с натрием. ЖОХ, 4, 197 (1934).

В. Ф. АЛЬТЕРГОТ, В. Е. КИСЕЛЕВ

О ПОДВИЖНОСТИ КАЛЬЦИЯ В СВЯЗИ С ОЦЕНКОЙ ЕГО ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ РОЛИ И АКТИВНОСТИ В РАСТЕНИИ

Одним из показателей, на основании которого можно косвенно судить о физиологической инертности или активности элемента в растительном организме, является его подвижность, то есть способность к проникновению, быстрота перемещения, закономерности распределения по побегу, возможность повторного использования этого элемента молодыми, вновь возникающими органами.

В оценке физиологической роли кальция в растении до сих пор существует явное несоответствие. С одной стороны, среди фитофизиологов преобладает мнение о кальции, как об инертном, малоподвижном элементе, слабо участвующем в круговороте минеральных веществ в наземных органах растений, не подвергающемся повторному использованию [1—5]. С другой — все большее число исследователей склоняется к признанию многостороннего участия кальция в жизненных процессах растения [6—14]. Еще Прянишниковым (1895) было показано, что недостаток кальция в прорастающих семенах затрудняет использование запасов питательных веществ и проростки погибают от истощения при неиспользованных резервах. У взрослого растения недостаток кальция тормозит процесс восстановления нитратов до аммиака. Некоторые авторы считают, что кальций входит в состав пектиновых веществ (кальций — пектаты). Особенно чувствителен к недостатку кальция корень растения. Наконец, не менее важно его значение как фактора, обуславливающего определенную структуру клеточных коллоидов, физиологическую уравновешенность среды [10—14].

Мнения о подвижности кальция, даже в новейшей литературе, также продолжают быть весьма противоречивыми. Одни исследователи [15—17] считают, что кальций может поглощаться листьями и плодами из наружного раствора, но не передвигается при этом из места поглощения в соседние органы растения. Другие [18—23] приводят факты большой подвижности кальция. Даже на одной и той же культуре (томаты) получены противоположные данные о подвижности этого элемента [19, 24]. Нам думается, что дело здесь в отсутствии учета физиологического состояния растения, его обеспеченности этим элементом, возраста и окружающих условий. В наших полевых опытах 1958 г. по внекорневому питанию сахарной свеклы была ясно замечена зависимость подвижности радиоактивного фосфора от окружающей температуры. При температуре воздуха $+25$ — $+30^\circ\text{C}$ меченый фосфор передвигался как в соседние листья, так и в корень. При резком понижении температуры воздуха (до $+5^\circ\text{C}$) общее поступление в ткани листа от нанесенного количества было почти таким же, но передвижение радиоактивного фосфора в соседние органы отсутствовало. Аналогичную зависимость передвижения меченого фосфора от температуры обнару-

жили в своих опытах Г. В. Баринов и Е. И. Ратнер [25]. И, наконец, в свете современных данных о взаимозависимости физиологических процессов в растении, о физиологическом взаимодействии отдельных органов его, вряд ли будет правильным деление элементов, участвующих в жизненных процессах в растении, на «подвижные» и «неподвижные». Можно говорить о состоянии (возрастном; стадийном), условиях обеспеченности тем или иным элементом, внешних условиях, при которых обнаруживается вся гамма переходов от неподвижности до исключительно большой подвижности. Эти представления и легли в основу нашего исследования.

В понимании кальциевого обмена в растении нам казалось существенным выяснение вопросов поступления, передвижения, распределения и, что особенно важно, повторного использования этого элемента. Мы считаем, что явление повторного использования не может быть изучено без учета общего физиологического состояния растения, обеспеченности его соответствующим элементом в питательной среде. Если растение не испытывает недостатка в каком-либо элементе и он беспрепятственно поступает из окружающей среды через корневую систему, то повторного использования его из более старых по возрасту органов может и не быть. В крайнем случае, при голодании растения, возникает биологическая необходимость повторного использования недостающего элемента из отживающих органов и тканей; идет перераспределение, перекачка соединений, содержащих необходимый элемент, из органов, где преобладают процессы распада, в органы молодые с высоким синтетическим потенциалом. Эта закономерность должна быть общей, биологической, в которой и кальций не составляет исключения. В отличие от проводившихся ранее исследований подобного рода, мы считаем, что о повторном использовании элемента можно говорить только тогда, когда он обнаруживается во вновь возникающем органе, и источником его могли быть только продукты распада стареющих и отживающих органов и тканей.

Методика

Опыты проведены в 1957—1959 гг. на огурцах, томатах, шалфее, бегонии, легустреме, конских бобах (почвенные культуры); огурцах, томатах, фасоли, горохе (водные культуры на питательной смеси Кнопа). Применена методика учета передвижения кальция с помощью его радиоактивного изотопа — Ca^{45} .

В первой серии опытов по изучению передвижения кальция из одного органа в другой, раствор, содержащий $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$, при помощи механической пипетки наносился на лист второго яруса (считая сверху) в количестве 0,1 мл. Общая радиоактивность нанесенного количества — 5μCi. После 3-суточной выдержки срезался опытный лист и не поступившая в ткань листа часть $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ отмывалась в проточной воде в течение 10 минут. Затем производился анализ всех соседних с опытным листом частей растения на содержание $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$.

Во второй серии опытов по выявлению количественного распределения кальция по растению $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ вносился в питательную среду (почва, раствор) в фазы — до цветения, цветения, плодоношения в количестве 20μCi на растение. О распределении кальция судили по содержанию Ca^{45} в листьях основного побега по ярусам. У томатов, огурцов и гороха эти определения были проведены во всех трех фазах, у остальных растений — только до цветения. Конечное определение по ярусам производилось спустя 10 суток после внесения метки.

В третьей серии опытов, где выяснялась возможность повторного использования кальция из органов, ассимилировавших его ранее; выращенная в песчаной культуре рассада томатов (сорт «Лучший из всех») в фазе трех листьев пересаживалась на раствор Кнопа, в сосуды емкостью в 1 л. Затем все растения разбивались на три группы:

1. Растения после пересадки постоянно росли на полной смеси Кнопа (полная, постоянная обеспеченность кальцием).

2. Растения росли на растворе Кнопа 30 дней. За 10 дней до внесения метки они переведены на раствор Кнопа с исключенным кальцием (временная необеспеченность кальцием).

3. Растения пересажены на раствор Кнопа без кальция (кальциевое голодание).

На сороковой день после пересадки растений на раствор Кнопа в питательную жидкость всех трех групп растений вводился радиоактивный кальций ($\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$), по $20\mu\text{Ci}$ на сосуд. Через 3 дня после внесения метки — период распространения Ca^{45} по побегу — растения трех групп пересаживались на свежеприготовленные растворы Кнопа, но без Ca^{45} , при предварительном тщательном обмывании корневой системы в проточной водопроводной воде.

О повторном использовании кальция судили по содержанию радиоактивного кальция в молодых побегах, сформировавшихся уже после исключения метки из питательной среды. Учет содержания радиоактивного кальция во всех трех сериях опытов производился в высушенном материале, в навеске в 10 мг, на радиометрической установке Б-2 с применением торцевого счетчика типа МСТ-17. Параллельно с некоторыми объектами получены радиоавтографы.

Экспериментальные данные

Результаты первой серии опытов представлены в табл. 1, из которой видно, что поступивший в опытный лист Ca^{45} передвигается в соседние органы и в восходящем направлении в 4—10 раз больше, чем в нисходящем. Величина оттока из места поглощения (опытный лист) колеблется от 1 до 13%. У фасоли передвижка Ca^{45} из опытного в соседние листья, и даже из одной дольки листа в другую, нам обнаружить не удалось (см. рис. 4А). Аналогичны наблюдения Тьюки и др. [16].

Ниже приводятся результаты второй серии опытов по изучению закономерностей количественного распределения Ca^{45} при введении его через корни.

Д. А. Сабинин [1, 2], исходя из представлений о малой подвижности кальция в растении и данных С. Кауэлла [26] считает, что концентрация кальция у всех растений увеличивается от верхушки побега к его основанию. И. В. Мосолов [17, 24] приходит к противоположным выводам: при внесении $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$ в питательную среду через корень он обнаруживается во всех органах растения, причем наибольшая радиоактивность отмечена в верхних, молодых листьях. Особенно большие различия в содержании Ca^{45} по ярусам листьев отмечены у томатов, подсолнечника и хлопчатника.

М. Г. Абуталыбов [27] различает три формы соединений кальция, неодинаково распределяющиеся по растению. Воднорастворимые и адсорбированные формы соединений, по его мнению, концентрируются в верхушке побега, а кислотнорастворимые — в основании.

В наших опытах намечались следующие закономерности распределения кальция по побегу: 1) у огурцов и томатов в водной и почвенной

Таблица 1
Перемещение радиоактивного кальция из опытного листа в соседние (в имп/мин),
на 2 сухого вещества)

Исследуемый орган	Объекты исследования											
	шалфей			бегония			легустром			горох		
	1*	2*	3*	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Опытный лист	370700	323700	100	311000	28305	100	28090	27730	100	213940	212240	100
1-ый лист выше опытного	—	36700	9,9	—	25380	8,16	—	360	1,28	—	1210	0,56
1-ый лист ниже опытного	—	10000	2,7	—	2570	0,82	—	следы	—	—	290	0,13
2-ой лист ниже опытного	—	300	0,08	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3-ий лист ниже опытного	—	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
корень	—	0	0	—	—	—	—	—	—	—	200	0,09

1* — Поступление Ca^{45} в опытный лист через трое суток после нанесения раствора.
2* — Распределение Ca^{45} по опытному и соседним листьям через трое суток после нанесения раствора на опытный лист.
3* — то же, что и 2*, но в процентах к поступившему через опытный лист.

культурах, а у шалфея и бегонии — в почвенной, содержание радиоактивного кальция увеличивалось от основания к верхушке, т. е. от старых листьев к молодым; 2) у фасоли и конских бобов (в водной культуре) радиоактивного кальция больше всего обнаружено в листьях среднего яруса однако общая направленность в изменении концентрации та же, что и у растений первой группы; 3) у гороха во всех трех фазах содержание кальция в листьях по ярусам уменьшалось от основания к верхушке. На рис. 1—4 (Б, В) приведены некоторые результаты первой и второй серий опытов. Они показывают, что при введении Ca^{45} в питательную среду его распределение неодинаково у различных растений и что, очевидно, выводы Сабинина [1, 2] об увеличении концентрации кальция в листьях от верхушки к основанию побега, у всех растений нельзя считать общей биологической закономерностью. Природа отмеченных различий у отдельных групп растений детальнее нами не анализировалась.

Результаты третьей серии опытов о повторном использовании кальция представлены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что у растения томата наблюдается повторное использование кальция. Это видно из того, что Ca^{45} обнаруживается в молодом побеге, возникшем после исключения метки из питательной среды. Следовательно, Ca^{45} мог быть получен только из усвоившего его ранее органа. Поглощение опытным растением Ca^{45} из питательной среды и повторное его использование зависят от первоначальной обеспеченности этого растения кальцием. Так, у растений второго варианта поглощено значительно больше Ca^{45} . Это связано с частичным дефицитом кальция в растении, созданным искусственно путем исключения

Таблица 2

Содержание Ca^{45} во всем растении томата (сорт «Лучший из всех») и в молодых побегах, образовавшихся после исключения метки из питательной среды

Варианты	Повторности	Число импульсов в минуту на 1 г сухого вещества:		Повторное использование Ca^{45} молодыми побегами в процентах от радиоактив. всего растения
		всего растения	молодого побега	
Растения выращены на полной пит. смеси Кнопа	раст. 1	81050	6395	7,89
	раст. 2	99268	9809	9,88
То же, но с исключением кальция за 10 суток до внесения метки	раст. 1	116010	11085	10,44
	раст. 2	123344	1187	9,63
То же, но с исключением кальция с момента пересадки на пит. смесь Кнопа	раст. 1	109249	52598	48,14
	раст. 2	93596	44789	47,85

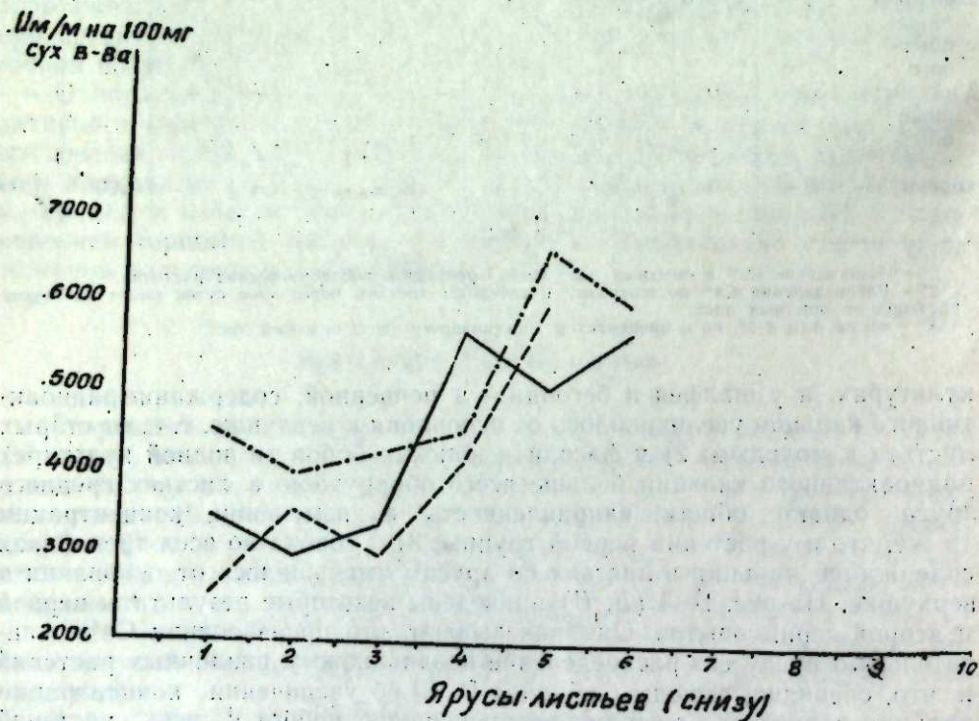


Рис. 1. Количественное распределение Ca^{45} по ярусам листьев у томатов (почвенная культура).
 - - - до цветения, — цветение, - · - · цветение и плодоношение.

кальция из питательной среды на 10 дней. Уменьшение общего поглощения у растений третьего варианта по сравнению со вторым объясняется, очевидно, некоторой угнетенностью, вызванной полным отсутствием кальция в питательной среде с начала опыта. Повторное использование в этом варианте наибольшее. Подтверждается высказанное предположение о том, что величины поступления и повторного использования зависят от физиологического состояния растения.

Полученный нами экспериментальный материал согласуется с опубликованными за последнее время данными 18, 19, 22, 23, 27 о большей, чем это было принято считать раньше, физиологической активности

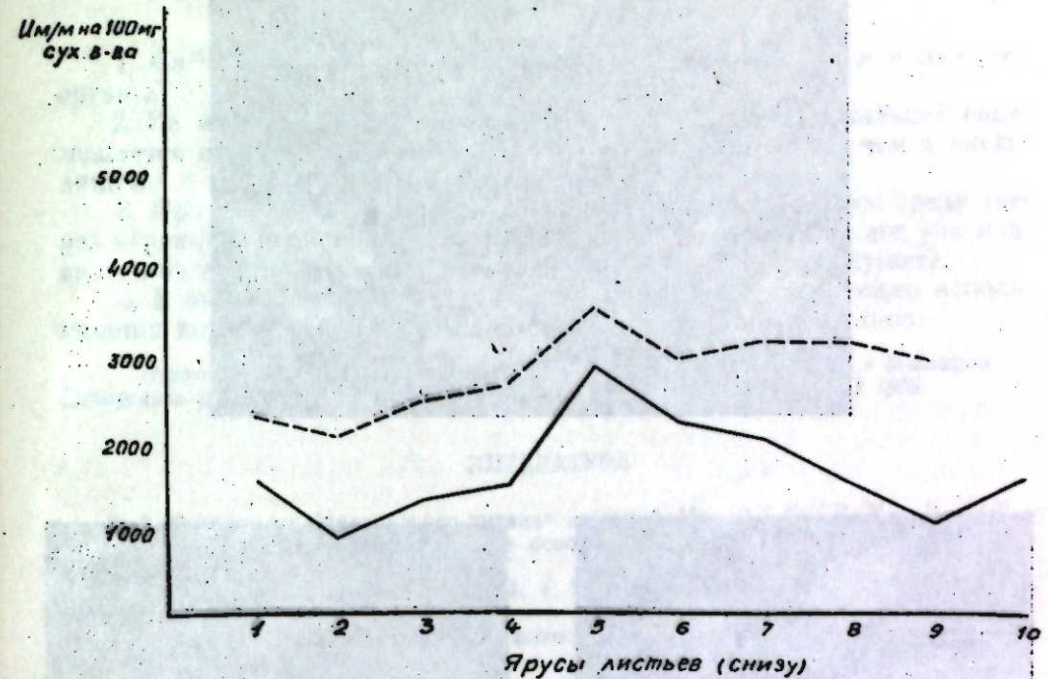


Рис. 2. Количественное распределение Ca^{45} по ярусам листьев у фасоли и конских бобов (водная культура).
 - - - конский боб; — фасоль.

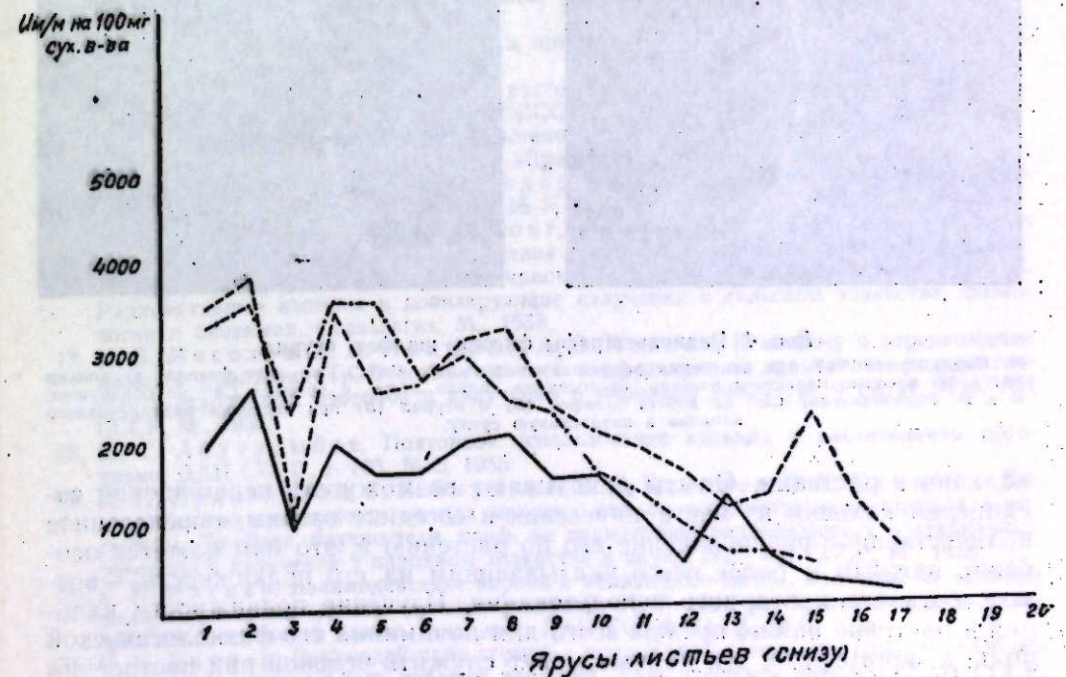


Рис. 3. Количественное распределение Ca^{45} по ярусам листьев у гороха (водная культура).
 - - - до цветения, — цветение, - · - · цветение и плодоношение.

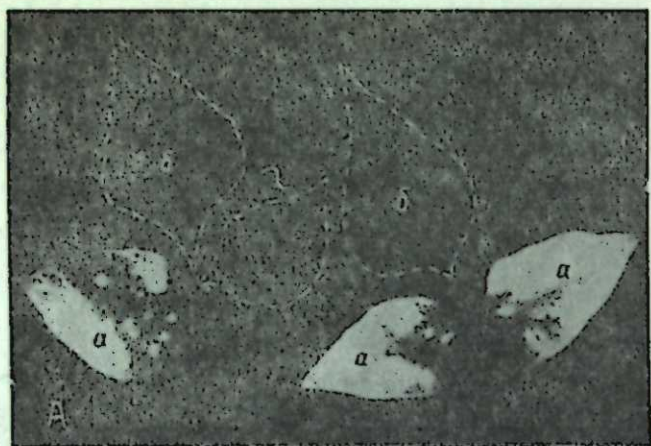


Рис. 4. Радиоавтографы фасоли, шалфея, огурца.

А. Перемещение Ca^{45} при нанесении раствора, содержащего $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$, на лист фасоли; а) дольки листа, на которые наносился раствор, б) соседние дольки листа, в которых Ca^{45} не обнаружен. Б и В. Распределение Ca^{45} по побегу шалфея (Б) и огурца (В) при внесении радиоактивного кальция в питательную среду.

кальция в растении. Опыты доказывают возможность перемещения соединений кальция из места нанесения в соседние органы, определенное количественное распределение его по растению и, что нам кажется особенно важным и более всего указывающим на его подвижность, — возможность его повторного использования. Изучение подвижности кальция в растении важно прежде всего для понимания его физиологической роли, и, кроме того, эти данные могут служить основой при построении приемов агротехники — определении потребности растения в этом элементе, внекорневом питании, введении кальция с целью повышения устойчивости и т. д.

Выводы

1. $\text{Ca}^{45}\text{Cl}_2$, нанесенный на лист растений, перемещается в соседние органы.
2. Из места введения (опытный лист) радиоактивный кальций перемещается в восходящем направлении в 4—10 раз больше, чем в нисходящем.
3. При введении радиоактивного кальция в питательную среду (через корень) у большинства опытных растений содержание его увеличилось от старых листьев к молодым (от основания к верхушке).
4. В опытах с томатами доказана возможность повторного использования кальция молодыми побегами из более старых органов.

Институт биологии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
18/VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Сабинин, Минеральное питание растений. Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
2. Д. А. Сабинин, Физиологические основы питания растений. Изд. АН СССР, М., 1955.
3. Б. А. Рубин, Физиология растений, т. 2, Изд. «Советская наука», М., 1956, стр. 60—61.
4. Н. А. Максимов, Краткий курс физиологии растений. Сельхозгиз, М., 1958.
5. С. С. Рубин, Удобрение плодовых и ягодных культур. Сельхозгиз, М., 1958.
6. Д. Н. Прянишников, О распаде белковых веществ при прорастании. Магистерская дисс., 1895.
7. Д. Н. Прянишников, Агротехника. 3-е изд. М., 1940.
8. А. П. Виноградов, Геохимия живого вещества. Л., 1932.
9. К. К. Гедройц, Почвенный поглощающий комплекс. Растение и удобрение. М.—Л., 1935.
10. Е. И. Ратнер, Минеральное питание растений и поглощательная способность почв. Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
11. Е. И. Ратнер, Питание растений и применение удобрений. Изд. АН СССР, М., 1955.
12. П. А. Генкель, Солеустойчивость растений и пути ее направленного повышения. 12-е Тимирязевское чтение. Изд. АН СССР, М., 1956.
13. А. А. Шахов, Солеустойчивость растений. Изд. АН СССР, М., 1956.
14. L. V. Heilbrunn, Grundzüge der allgemeinen Physiologie. Berlin, 1958.
15. А. В. Петербургский, Н. К. Сидорова, О передвижении кальция и фосфора в растениях. ДАН СССР, т. 105, № 5, 1955.
16. Тьюки, Уитвер, Тьюбнер, Лонг, Использование радиоактивных изотопов для изучения эффективности поглощения питательных веществ листьями растений. Матер. Международной Конф. по мирному использованию атомной энергии, т. 12. Радиоактивные изотопы и ионизирующие излучения в сельском хозяйстве, физиологии и биохимии. Сельхозгиз, М., 1958.
17. И. В. Мосолов, А. Н. Лапшина, А. В. Панова, К вопросу о передвижении кальция в растении. Тр. Всес. научно-техн. конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изд. АН СССР, М., 1958.
18. М. Г. Абуталыбов, Повторное использование кальция в растительном организме. ДАН СССР, т. 105, № 5, 1955.
19. Н. П. Красинский, Г. В. Баринюв, В. Е. Киселев, О. К. Севрова, Демонстрация метода меченых атомов реутилизуемости кальция в растениях. Тр. Всес. научно-техн. конф. по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке. Изд. АН СССР, М., 1958.
20. Е. И. Ратнер, Взаимодействие корней с коллоидами почвы, как одна из проблем физиологии минерального питания растений. II. Возрастные изменения в удерживающей способности плазмы растения. ДАН СССР, XLIII, № 3, 1944.
21. Е. И. Ратнер, Взаимодействие корней с коллоидами почвы как одна из проблем физиологии минерального питания растений. Роль корневой системы. ДАН СССР, XLVIII, № 1, 1945.
22. С. С. Шани, В. М. Кашманова, М. А. Мельникова, А. В. Мотова, Совместное использование радиоактивного фосфора и кальция кормовыми растениями. Докл. ВАСХНИЛ, вып. 1, 1957.

23. П. А. Власюк, А. М. Гродзинский, Повторное использование кальция растениями люпина. Бюлл. по физиологии растений. № 2, Киев, 1958.
24. И. В. Мосолов, А. Н. Лапшина, Л. П. Воллейдт, А. В. Панова, Поступление и распределение кальция, серы и фосфора в растениях. Тезисы докл., представленных на совещании по вопросам изучения с помощью метода меченых атомов питания растений и применения удобрений. М., 1956.
25. Г. В. Баринов, Е. И. Ратнер, Особенности поступления веществ через листья при внекорневой подкормке растений. Физиология растений, т. 6, вып. 3, 1959.
26. S. Cowell, A note on the calcium content of cabbage. Biochem. Journ., v. 26, 5, 1932.
27. М. Г. Абуталыбов, Распределение кальция в растениях. Физиология растений, т. 3, вып. 4, 1956.

Е. Ф. ПЕНЬКОВСКАЯ

СЕЗОННОЕ РАЗВИТИЕ И РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛУГОВОЙ РАСТИТЕЛЬНОСТИ В КОЛЫВАНСКОЙ ПОЙМЕ ОБИ

В течение двух лет (1955 и 1956 гг.) сотрудниками Биологического института ЗСФАН СССР изучалось сезонное развитие лугов в Колыванской пойме р. Обь в связи с природно-климатическими особенностями каждого года.

Постановка этого вопроса была вызвана тем, что зарегулирование стока воды после создания Обского моря выше исследуемого участка должно привести к изменению водного режима в пойме, а следовательно, и к изменению растительности.

Заторы льда ниже Колыванской поймы Оби часто являлись причиной затопления ее полами водами. После зарегулирования стока эти возможности будут в значительной мере ограничены.

В настоящее время проведены двухлетние исследования исходной растительности, еще не подвергавшейся воздействию изменившихся условий. Конечной целью исследований должна быть разработка мероприятий по расширению, рациональному использованию луговых площадей и сохранению луговых травостоев в хорошем состоянии в новых изменившихся условиях.

Природные условия

Район, где расположена Колыванская пойма, относится к восточной части центральной лесостепной климатической области [1] с неустойчивым режимом увлажнения. В формировании ее климата сказался котловинный характер низменности, способствующий застою в ней холодного воздуха. В холодное время года здесь проходит северная часть отрога азиатского антициклона. Этими обстоятельствами определяется суровость зимы в рассматриваемом районе. Весной на фоне роста температуры бывают резкие похолодания, связанные с прорывами холодного арктического воздуха. Весна и начало лета обычно носят засушливый характер. Лето жаркое, с отдельными понижениями температуры, при которых бывают заморозки на почве. Осень по преимуществу сухая, с возвратами тепла в сентябре, но также с частыми заморозками.

Продолжительность безморозного периода равняется 119 дням. Дата последнего заморозка — 22 мая, а первого — 19 сентября. Начало устойчивых морозов — 9 ноября, конец — 28 марта. Снежный покров появляется 19 октября, исчезает — 24 апреля. Таким образом, снег лежит здесь, в среднем, около 168 дней.

Характерны для этого района юго-западные ветры, преобладающие в течение большей части года.

Кроме этих средних климатических данных, считаем необходимым

привести среднюю месячную температуру воздуха и количество осадков за годы наблюдений и предшествующий им год (табл. 1).

Таблица 1

Среднемесячная температура воздуха и количество осадков за три года

Годы	Месяцы												Голо- вое
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	
Температура воздуха													
1954	-22,4	-21,6	-13,4	-2,6	6,9	16,2	16,6	16,4	10,8	3,4	-10,6	-23,7	
1955	-15,6	-19,2	-12,5	0,9	13,2	19,2	18,5	17,4	7,4	1,9	-6,7	-18,9	
1956	-20,7	-20,5	-14,1	1,4	12,4	14,2	19,5	16,6	7,5	3,2	-6,6	-15,6	
Количество осадков, мм													
1954	8,9	4,2	17,8	2,5	54,4	78,8	80,4	57,8	44,1	26,0	31,0	4,7	410,6
1955	8,4	28,6	9,7	10,8	11,1	3,0	46,5	23,1	39,5	13,3	9,7	38,7	242,1
1956	9,3	7,5	5,9	22,2	15,4	58,5	74,9	115,8	25,7	34,3	0,6	11,0	381,1

Примечание: Таблица составлена по данным Новосибирского управления гидромет-службы.

По ботанико-географическому районированию исследуемая территория относится к дернисто-луговой подзоне северной лесостепи [2]. Характеры разливов наложили определенный отпечаток на строение самой поймы, формирование и распределение ее почв и растительности.

По классификации Р. А. Еленевского [3], исследуемый участок поймы может быть отнесен к типу сегментно-гривистых, по продолжительности заливания его следует считать среднепойменным, так как период стояния полых весенних вод здесь редко бывает больше месяца.

Ближайший водомерный пост расположен в Новосибирске, в 35 км от с. Колывань. Но в 1951 г. существовал пост у с. Мочище, непосредственно в Колыванской пойме. Для получения более близких данных нами сделан пересчет колебаний с Новосибирского уровня на Мочищенский. Полученные цифры говорят о том, что в 1954 г. наивысшего уровня (96,6 м над уровнем моря) вода достигла 20 мая, в 1955 г. (96,64 м) — 28 апреля, а в 1956 г. (97,1 м) — 22 апреля.

Стояние воды в пойме в 1954 и 1955 гг. было продолжительное. Вода сошла, и почва в значительной степени подсохла лишь к первым числам июня. В 1956 г. вода благодаря большому затору льда ниже Колыванской поймы быстро поднялась, залила всю пойму, а после устранения затора ушла в 3—4 дня. В середине мая почва поймы уже достаточно просохла. Луга имели серый вид от прошлогодней суши, покрытой тонким слоем пылеватого наилка. Травостой только начал развиваться и достигал высоты 3—6 см. Цвела фиалка и калужница болотная. Так как разлив реки обычно начинается с середины апреля, можно считать, что травостой, еще не трогаясь в рост, уходит под воду. Поэтому непосредственное влияние поемности слабо сказывается на характере травостоя. В основном же черты пойменной растительности обусловлены влиянием ежегодного отложения наилка, пополнением почвы питательными веществами и весенней влагозарядкой.

Одной из задач стационарных исследований растительности в Колыванской пойме являлось изучение сезонного развития травостоя, позволяющего определить темп развития, динамику нарастания и лучшие сроки использования в связи со специфическими условиями.

В течение 1955—1956 гг. нами изучалось сезонное развитие травостоя преобладающих в пойме клеверово-овсянищевых лугов на трех стационарных участках, которые расположены в средней экологической

зоне [4], топографически совпадающей с центральной частью поймы [5]. На всех трех участках развиты аллювиально-луговые зернистые тяжело суглинистые почвы с погребенным гумусным горизонтом. На первом и втором участке имеются признаки оглеения.*

Реакция почвенного раствора (рН), определенная с помощью потенциометра, близка к нейтральной или слабнокислая (табл. 2).

Содержание карбонатов в почве невелико. Встречаются они только в верхних горизонтах, и, таким образом, присутствие их в почвах поймы объясняется отложением аллювиальных наносов. Гумуса в первом горизонте (10—20 см) содержится мало**, и только на глубине 40—70 см количество его резко увеличивается, что является характерным признаком перекрытых (погребенных) пойменных почв (табл. 3).

Таблица 2

Характер кислотности почв и изменение его по горизонтали профиля

Место взятия образцов (№ участка)	Глубина, см	рН солевой вытяжки
I	10—20	6,58
	40—50	5,96
	50—60	5,68
II	10—30	7,28
	40—55	6,20
III	15—25	7,17
	60—70	6,7
	110—120	6,30

Таблица 3

Содержание гумуса в почве и его распределение по горизонтам

Место взятия образцов (№ участка)	Глубина, см	Содержание гумуса, %		
		I проба	II проба	III проба
I	10—20	1,35	1,72	1,77
	40—50	2,79	2,19	2,49
	50—60	2,03	2,49	2,41
II	10—30	2,64	2,81	2,72
	40—50	3,25	3,25	3,55
III	15—25	1,63	1,69	1,66
	60—70	4,37	4,72	4,54
	110—120	3,37	3,70	3,53

Влажность почвы (спиртовым методом) определялась через каждые 10 дней в течение июля 1956 г. (табл. 4). Из табл. 4 видно значительное увеличение влажности почвы 10 июля, которое объясняется обильными дождями ливневого характера, прошедшими накануне. На первом участке вниз по профилю заметно некоторое уменьшение влажности, но в горизонте 40—50 см процент влажности снова увеличивается. На третьем и втором участках в глубину на всем протяжении идет увеличение влажности, обусловленное капиллярным поднятием близких грунтовых вод.

Таблица 4

Динамика влажности почв в июле 1956 г. по горизонтам в %

Глубина взятия образца	1 участок			2 участок			3 участок		
	30/VI	10/VII	20/VII	30/VI	10/VII	20/VII	30/VI	10/VII	20/VII
0—10	37,92	43,3	38,42	10,89	24,05	22,24	10,50	19,21	14,51
10—20	34,7	38,10	38,00	18,79	24,51	24,62	17,76	18,01	14,8
20—30	31,90	34,57	30,40	23,01	24,60	26,45	20,00	21,41	17,2
30—40	31,40	31,00	28,50	30,50	27,59	29,44	25,51	29,81	23,67
40—50	34,54	32,10	30,00	31,74	33,60	31,71	37,55	38,04	30,40

Общие природно-климатические особенности 1955—1956 гг. могут быть охарактеризованы следующими чертами:

* Почвенные исследования проведены студ. Томского гос. университета В. Я. Тихоновой.

** Содержание гумуса определялось по Тюрину.

1955 г.

Предшествующий год был влажным (410 мм осадков).

Полыми водами поймы была залита продолжительное время (около месяца).

Полая вода сошла в последней декаде мая, и пойма просохла к началу июня, после чего установилась сухая жаркая погода.

1956 г.

Предшествующий год был засушливым (242,1 мм осадков).

Полыми водами поймы была залита всего 8—10 дней.

Вода сошла в конце апреля, и к 15 мая пойма значительно просохла. В мае и первой половине июня стояла прохладная дождливая погода.

Сезонное развитие растительности

Сразу после спада воды сквозь толстый слой прошлогодней суши и наилка начинают пробиваться листья растений. Если в момент раннего развития травостоя устанавливается теплая погода, почва быстро прогревается, создаются благоприятные условия для развития растений, особенно некоторых злаков: мятлика узколистного — *Poa angustifolia*, овсяницы луговой — *Festuca pratensis*, лисохвоста лугового — *Alopecurus pratensis* и др. В холодную и влажную весну рост травостоя значительно замедляется.

Нашими наблюдениями установлено, что в 1956 г. прохождение фенологических фаз и общее развитие травостоя в первой половине лета задержалось примерно на 10 дней по сравнению с 1955 г. К середине лета эти различия постепенно сгладились и прохождение поздних фенофаз в сроках уже почти совпадало.

На рис. 1 приводятся фенологические спектры некоторых видов, образующих травостой на первом участке, которые показывают прохождение фенологических фаз по срокам наблюдений в 1955 и 1956 гг.

Во влажный 1956 г., с холодной дождливой весной, обильно разрастался клевер луговой, составляя около 30% травостоя. Двух лет наблюдений мало для того, чтобы точно определить причину этого явления, но можно предполагать, что большую роль здесь играют биологические особенности самого клевера лугового. В момент весеннего роста он довольствуется пониженной температурой, требует большого количества влаги, и поэтому в годы с дождливой, холодной весной мощно развивается, не чувствуя конкуренции овсяницы луговой, которая в это время замедляет свой рост. В последующем клевер луговой участвует в сложении травостоя в равных количествах с овсяницей. Особенно резко проявлялось это на первом участке.

В засушливом 1955 г. клевера лугового в травостое пойменных лугов было значительно меньше. Сравним участие бобовых (в основном клевера лугового, т. к. другие виды встречаются в незначительном количестве) в травостое первого участка в 1955 и 1956 гг. по срокам наблюдений в процентах к общей массе (рис. 2).

Быстрое развитие травостоя начинается с середины июня, и к 20 июля наблюдается первый максимум нарастания массы. В этот момент очень быстро развиваются основные растения, образующие ассоциацию, такие как *Festuca pratensis*, *Poa angustifolia* и *Trifolium pratense*. В сентябре наступает второй максимум нарастания. Но если в июле травостой имел свежий зеленый вид, и почти все растения проходили ранние фазы своего развития, то в сентябре к зеленой массе примешивалось значительное количество суши и огрубевших частей растений, заканчивающих свой цикл развития. Между первым и вторым максимумом наблюдается некоторое сокращение или заметное замедление нарастания массы травостоя, связанное с засыханием и полеганием генеративных стеблей некоторых видов (*Ranunculus polyanthemus*, *Ranunculus repens*, *Carum carvi*, *Alo-*

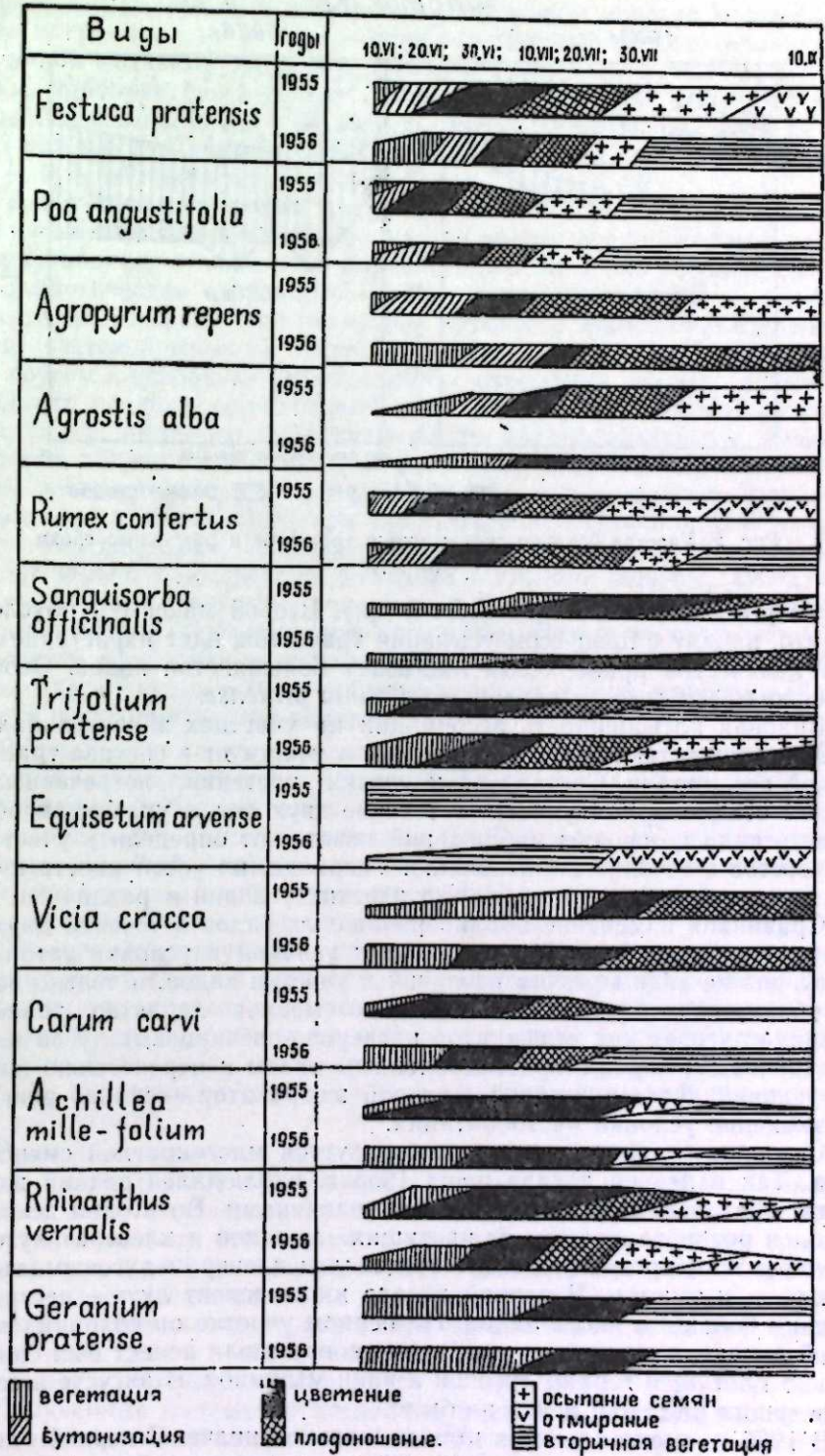


Рис. 1. Фенологические спектры некоторых видов растений в 1955 и 1956 гг. на 1-ом участке.

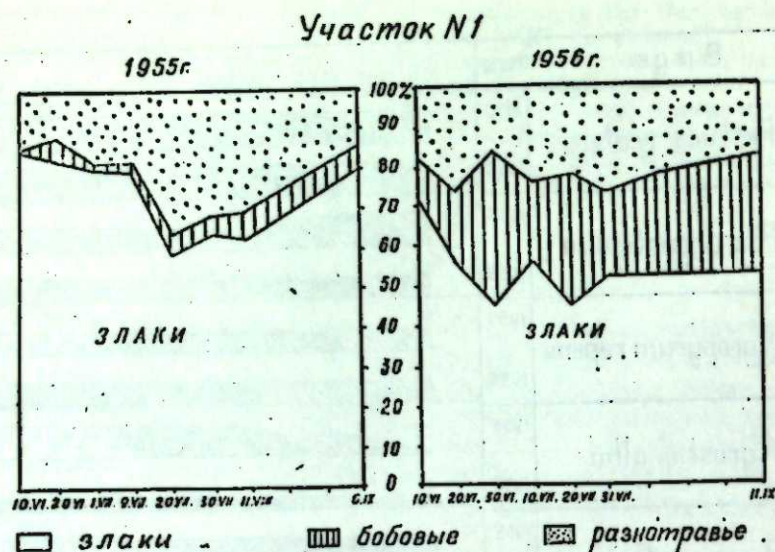


Рис. 2. Участие ботанических групп в травостое в различные сроки (в %).

recurus pratensis, *Poa angustifolia* и др.). Второй максимум обусловлен тем, что, наряду с процессом усыхания травостоя, идет нарастание большого количества прикорневых листьев у большинства видов. Особенно большую массу листьев образует *Trifolium pratense*.

Видовая насыщенность ассоциаций на участках значительная. Более 20% всех встреченных в пойме видов участвует в составе травостоя каждой ассоциации. Составленные списки растений, встреченных на каждом стационарном участке в течение двух лет, с указанием обилия каждого вида по срокам наблюдений позволяют определить участие их в травостое в течение вегетационного периода, их устойчивость и реакцию на изменение природно-климатических условий в различные годы.

Сравнивая изменение обилия различных видов в течение двух лет, несмотря на резкие различия погодных условий и условий затопления поймы, мы не видим резких различий в участии видов, и только возросшее обилие клевера в 1956 г. несколько меняет характер травостоя. Овсяница луговая как эдификатор клеверово-овсянических лугов является устойчивым, хорошо приспособленным видом к перенесению пойменных условий. Клевер луговой — второй эдификатор — сильно реагирует на изменение условий местообитания.

Сезонное развитие луга характеризуется многократной сменой аспекта. Так в первой декаде июня 1955 г. наблюдался редкий желтый аспект, образованный лютиками и одуванчиками. Во второй декаде он сменился розовато-желтым от цветущих лютиков и клевера лугового. В конце месяца розовый аспект создавался клевером луговым, тысячелистником и тмином. В первой декаде июля аспект луга — пестрый от цветения большого числа видов. На первом участке он сохранился и во второй декаде, а на втором участке до конца июля аспект был синий от обильно цветущей герани луговой и вики мышиной. В августе и сентябре цветущих растений почти не было.

В 1956 г. смена аспектов шла несколько иначе. С первой декады июня до конца месяца довольно устойчиво сохранялся розовато-желтый аспект, создаваемый лютиками, одуванчиком, подорожником, несколько позднее — тмином, клевером луговым и тысячелистником. Общий замедленный темп развития травостоя, связанный с прохладным периодом в

конце весны и в начале лета этого года, обусловил недружное и растянутое цветение растений. В начале июля на первом участке желтый аспект давал погребок, а на втором — сине-розовый был создан геранью луговой, вики мышиной; клевером луговым, тмином и тысячелистником. Во второй половине июля аспект лугов — ярко-синий от цветущей герани луговой и вики мышиной. В августе цветущих растений почти не было, а в сентябре вторично обильно зацвел клевер луговой, вновь создавая розовый аспект на лугах.

Такая довольно частая смена аспектов говорит о значительной неравнозначности слагающих ассоциацию видов, фенологическое развитие которых зависит от сочетания определенных факторов внешней среды [6].

Экологическая неравнозначность видов также хорошо прослеживается в ярко выраженной надземной ярусности травостоя. Особенно резко отличается приземный третий ярус от двух верхних. Под густым вторым ярусом в условиях ограниченного освещения, более повышенной влажности воздуха, ослабленного механического воздействия ветра развивается сравнительно небольшое число приспособившихся видов. По внешнему облику это низкорослые растения с тонкими слабыми стеблями, часто расплывающимися по земле. Наиболее характерными растениями третьего яруса являются: будра плющевидная — *Glechoma hederacea*, мерингия бокоцветная — *Moeringia lateriflora*, звездчатка злачная — *Stellaria graminea*, подмаренник болотный — *Galium palustre*, лапчатка гусиная — *Potentilla anserina*, очанка тонкая — *Euphrasia tenuis*, реже клевер ползучий — *Trifolium repens*; кроме того, в этом же ярусе расположены розетки прикорневых листьев одуванчика — *Taraxacum officinale*, подорожника среднего — *Plantago media*, подорожника малого — *Plantago major* и некоторых других видов.

Первый ярус также образован небольшим числом видов, таких как кровохлебка лекарственная — *Sanguisorba officinalis*, дягиль — *Archangelica decurrens*, лабазник вязолистный — *Filipendula ulmaria*, лабазник шестилепестный — *Filipendula hexapetala*. В этом ярусе располагаются и соцветия основной массы злаков. Наибольшее количество видов сосредоточено во втором ярусе. Здесь же находится и основная масса прикорневых листьев и вегетативных побегов злаков.

Одновременно изучалось распределение массы травостоя по его высоте в различные сроки. Изучение вертикального расчленения травостоя и динамики распределения массы по высоте в течение сезона представляет значительный интерес не только как одно из звеньев в изучении структуры фитоценоза, но и дает возможность правильно решать ряд вопросов, связанных с характером и сроками использования лугов как кормовых угодий.

При проведении этих исследований была применена следующая методика. Травостой с 1 м² срезался у поверхности почвы, складывался в пучки, а затем разрезался на части от основания на высоте 3 см, затем — выше на 2 см, что в сумме с предыдущим давало массу травостоя от поверхности до 5 см высоты, затем — еще на 2 см выше и т. д. На второй площадке при определении динамики урожайности травостой с 1 м² срезался у поверхности и разрезался на высоте 7 см на две части. На третьей площадке в 1 м² травостой, срезанный у поверхности почвы, разрезался по средней высоте яруса на три части.

Полученные данные представлены в табл. 5. Первое, что отражает таблица, это относительный запас массы травостоя при различной высоте среза. С увеличением высоты среза на 2—3 см относительный запас массы почти закономерно уменьшается на 10—12%.

Второе — из этих расчетов видно, каким запасом травяной массы

Таблица 5

Урожайность клеверо-овсянцевых лугов в зависимости от высоты срезания травостоя в различные сроки (в % от общей массы)

№ участка	Дата срезания	Общая масса травостоя, срезаемого у поверхности, в ц/га сена	Относительный запас сена при различной высоте срезания				
			3 см	5 см	7 см	10 см	12 см
I	10/VI	29,2	78,5	64,0	52,0	38,1	29,7
	1/VII	30,8	83,3	71,0	60,1	47,5	40,5
	9/VII	33,6	82,9	72,0	61,9	50,0	42,9
II	21/VI	35,9	84,2	73,0	62,1	50,4	40,3
	30/VI	36,7	88,8	80,0	72,4	62,6	56,5
	10/VII	40,1	88,5	80,5	76,5	59,9	53,9
III	21/VI	30,5	84,2	73,0	63,2	51,4	43,6
	30/VI	39,3	88,9	81,5	74,5	65,5	60,0
	10/VII	48,1	91,2	84,3	76,8	68,2	63,0

можно располагать при пастбищном использовании луга, если высота скашивания травы скотом равна 3—5 см, при своевременном и правильном сенокосении и при несоблюдении сроков и завышении высоты скашивания.

Третье — изменение запаса травяной массы по срокам использования.

При первом наблюдении 10 июня травостой имел только двухъярусное сложение. Основная масса его была сосредоточена в приземном ярусе. Образован он был не только характерными для него видами, но здесь же в основном сосредоточивалась почти вся масса прикорневых листьев и вегетативных побегов растений — образователей верхних ярусов. В более поздние сроки идет постепенное оформление верхних ярусов, и примерно к 10—20 июля наблюдается максимум сосредоточения массы в верхних ярусах (рис. 3).

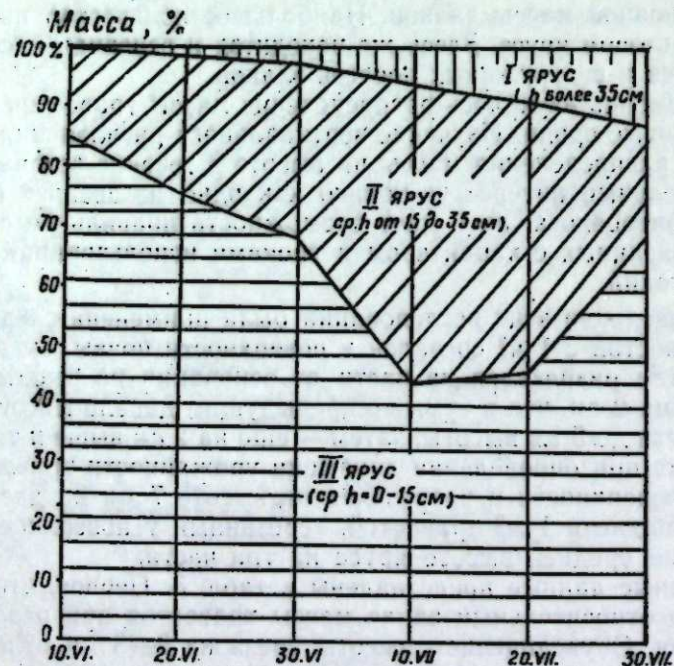


Рис. 3. Динамика распределения массы травостоя по ярусам (в %) в течение сезона на первом участке.

Изучение этого вопроса позволит определить наилучшие сроки сенокосения, когда, наряду с учетом качественного состояния, можно учесть наибольшее сосредоточение массы травостоя в верхних ярусах и уменьшить потери, связанные с высотой скашивания. Кроме этого, таблица наглядно показывает, как может изменяться величина урожая в зависимости от высоты скашивания.

Как уже упоминалось, метеорологические условия каждого года в значительной степени влияют на скорость развития травостоя. Более полная характеристика качества травостоя и его динамики в течение сезона в связи с метеорологическими условиями этих двух лет приведена в табл. 6. Из таблицы видно, что в период колошения и начала цветения

Таблица 6
Динамика урожайности травостоя на стационарных участках за два года (в г сена на 1 м²)

Даты наблюдений	Фазы вегетации преобладающих видов: овсяницы луговой и клевера лугового	Злаки и осоки		Бобовые		Разнотравье		Итого	
		1955 г.	1956 г.	1955 г.	1956 г.	1955 г.	1956 г.	1955 г.	1956 г.
Участок № 1									
10/VI	Колошение овсяницы, цветение клевера	37,4	47,5	0,07	6,0	6,0	12,0	43,5	65,5
20/VI	— » —	94,0	62,0	5,5	18,7	13,7	28,7	113,2	109,5
30/VI	Цветение овсяницы и клевера	150,0	58,6	2,5	50,3	35,0	21,9	187,5	130,75
10/VII	Отцветание обоих видов	169,0	128,1	3,2	44,2	40,0	52,5	212,2	224,8
20/VII	Плодоношение — » —	146,9	141,4	10,9	106,4	91,0	69,9	248,8	317,7
31/VII	Осыпание семян, засыхание генеративных стеблей	170,0	96,1	11,2	40,9	81,5	50,0	262,7	187,0
11/VIII	Осыпание семян, засыхание генеративных стеблей, вторичная вегетация	170,0	—	19,0	—	82,0	—	271,0	—
6—11/IX	Засыхание овсяницы и вторичная вегетация клевера	216,0	170,5	13,7	100,0	35,2	57,6	264,9	328,1
Участок № 2									
10/VI	Колошение овсяницы, цветение клевера	78,0	57,2	8,5	8,0	42,0	19,2	128,5	84,4
20/VI	— » —	89,0	88,1	20,3	13,6	117,7	45,5	227,0	147,2
30/VI	Цветение обоих видов	122,0	159,5	73,0	25,3	71,5	91,0	266,5	275,8
10/VII	Плодоношение — » —	226,0	137,0	44,2	58,0	37,2	92,2	307,4	287,2
20/VII	Плодоношение	253,0	208,9	15,5	39,6	61,0	81,2	329,5	329,7
31/VII	Осыпание семян	175,0	191,8	44,4	28,3	67,3	105,1	286,7	325,2
11/VIII	Осыпание семян, засыхание и полегание генеративных стеблей, вторичная вегетация	184,0	—	19,0	—	92,5	—	295,5	—
6—11/IX	Засыхание овсяницы и вторичная вегетация клевера	183,7	295,0	32,5	18,7	87,0	91,8	303,2	405,5

преобладающих видов масса травостоя еще не велика. Одновременно с формированием генеративных органов идет быстрое нарастание вегетативных побегов и листьев и непрерывное увеличение общей массы травостоя, продолжающееся до сентября месяца (с некоторым сокращением в конце июля). Учитывая эту особенность развития пойменных лугов, в целях получения возможно большего количества сена мы считаем возможным приступать к сенокосению в период цветения и начала плодоношения преобладающих видов, т. к. огрубевшие стебли составляют сравнительно небольшой процент от общей массы, в основном состоящей из молодых вегетативных побегов и листьев.

Сосредоточение массы травостоя в этот период перемещается из

нижнего яруса в верхние, т. е. в значительной мере сокращаются потери массы травостоя, связанные с высотой скашивания. Проведенный лабораторией биохимии и физиологии растений ЗСФАН СССР биохимический анализ сена с этих лугов говорит о том, что по сравнению с периодом колошения и началом цветения преобладающих видов в этот период наблюдается сравнительно небольшое уменьшение содержания белка и жира и увеличение клетчатки и безазотистых экстрактивных веществ.

Таблица 7

Химический состав сена с клеверово-овсянцевых лугов и его динамика в течение сезона 1955 и 1956 гг.

№ участка	Даты взятия образцов	Фазы вегетации овсянниц луговой и клевера лугового	Содержание химических веществ в % от абсолютно сухого вещества							
			зола	протеина	белка	жира	клетчатки	БЭВ	фосфора	кальция
1	10/VI—1955	Колошение овсянниц, начало цветения клевера	11,86	12,25	9,12	2,63	28,12	45,14	0,200	0,81
	10/VI—1956	Вегетация овсянниц, бутонизация клевера	10,31	14,68	12,4	1,36	25,92	47,73	0,208	0,75
2	12/VI—1955	Колошение овсянниц, цветение клевера	8,79	11,94	8,31	2,62	29,58	47,07	0,214	0,77
	10/VI—1956	Колошение овсянниц, начало цветения клевера	10,44	14,87	8,12	1,25	26,32	47,12	0,276	0,98
1	1/VII—1955	Цветение обоих видов	8,46	9,94	7,94	2,55	29,57	49,48	0,138	0,77
	30/VI—1956	Колошение овсянниц, цветение клевера	8,55	13,81	8,44	1,49	26,05	50,16	0,187	0,87
2	30/VI—1955	Цветение обоих видов	6,89	9,44	7,87	2,49	34,43	46,75	0,170	0,85
	30/VI—1956	Начало цветения овсянниц, цветение клевера	7,65	10,87	10,31	1,38	30,31	41,79	0,212	0,84
1	20/VII—1955	Плодоношение обоих видов	10,81	9,75	7,75	2,55	33,03	43,86	0,160	0,88
	20/VII—1956	Плодоношение обоих видов	9,59	12,31	11,81	1,22	31,67	45,21	0,186	0,69
2	20/VII—1955	Плодоношение обоих видов	6,43	7,12	6,50	2,46	36,73	47,26	0,135	0,68
	20/VII—1956	Плодоношение обоих видов	9,96	9,81	9,37	1,13	34,01	45,09	0,226	0,98
1	11/VIII—1955	Осыпание семян овсянниц, втор. вегетация клевера	12,0	9,13	7,25	3,01	32,77	43,09	0,139	1,04
	1956		—	—	—	—	—	—	—	—
2	11/VIII—1955	Осыпание семян овсянниц, втор. вегетация клевера	7,12	7,81	7,25	2,95	37,33	44,79	0,142	0,70
	1956		—	—	—	—	—	—	—	—
1	6/IX—1955	Засыхание овсянниц, втор. вегетация клевера	9,77	8,56	7,12	2,92	33,10	45,65	0,239	0,65
	10/IX—1956	Засыхание овсянниц, втор. вегетация клевера	9,54	11,87	10,12	1,32	28,18	48,09	0,158	1,03
2	6/IX—1955	Засыхание овсянниц, втор. вегетация клевера	7,87	8,00	6,96	3,20	34,26	46,67	0,154	0,80
	10/IX—1956	Втор. вегетация овсянниц, цветение клевера	9,27	8,62	7,81	1,09	37,13	43,89	0,179	0,87

Данные табл. 7 показывают, что химический состав сена заметно изменяется в зависимости от изменения метеорологических условий и фазы развития травостоя. Так, начиная с фазы колошения, идет убывание содержания сырого протеина и белка, а содержание клетчатки, наоборот, увеличивается. Все это приводит к снижению питательной ценности сена.

Более влажный 1956 г. также заметно сказался на химическом составе сена. В этом году отмечается более высокое содержание протеина, белка и фосфора, которое дольше сохраняется в течение вегетационного периода. Связано это с удлинением периода ростовых процессов при повышенной влажности почвы. В то же время содержание жира и клетчатки в сене 1956 г. резко снижается. В целом все эти изменения связаны с удлинением периода активной жизни травостоя во влажные годы и ранним старением его в сухие.

Так как нарастание массы травостоя продолжается до конца сентября и обусловлено появлением большого количества прикорневых листьев, вегетативных и генеративных побегов клевера, листьев, злаков и разнотравья, то рекомендуется двухукосное использование лугов.

На трех опытных участках проводилось двухразовое срезание травостоя по двум вариантам сроков. Первое срезание было 20 июня и 10 июля, а второе — 11 сентября. Приводимые ниже (табл. 8) цифровые данные характеризуют урожайность этих лугов при двух- и одноукосном использовании.

Таблица 8

Урожайность клеверово-овсянцевых лугов при одноукосном и двухукосном использовании

Сроки укосов	Урожай сена, в ц/га		
	1 участок	2 участок	3 участок
I вариант			
1-ое срезание 20/VI	10,9	15,0	6,6
2-ое срезание 11/IX	23,4	18,0	13,1
Всего за 2 укоса	34,3; в том числе бобовых—8,2	33,9; в том числе бобовых—2,0	19,7; в том числе бобовых—4,9
II вариант			
1-ое срезание 10/VII	22,5	28,7	16,4
2-ое срезание 11/IX	14,8	10,0	13,7
Всего за 2 укоса	37,3; в том числе бобовых—6,6	38,7; в том числе бобовых—6,8	30,1; в том числе бобовых—4,0
Урожайность при одноукосном использовании (срезание 20/VI)	31,8; в том числе бобовых—10,6	33,0; в том числе бобовых—4,0	17,5; в том числе бобовых—4,0

Таким образом, при двухукосном использовании, особенно при втором варианте сроков, урожай увеличивается на 5—12 ц/га более нежного сена.

Наряду с двухукосным использованием, может рекомендоваться умеренная пастьба скота по отаве со строгим соблюдением сроков ее начала — не ранее месяца после сенокосения, и окончания — не позднее, как за месяц до замерзания травостоя: за это время травостой успеет окрепнуть и накопить достаточное количество питательных веществ, необходимых для весеннего отрастания. Весенняя же пастьба на пойменных сенокосах должна быть категорически запрещена, т. к. ведет к быстрой деградации лугов.

Выводы

1. На исследованном участке поймы разливы р. Обь приурочены к ранней весне и продолжительность их сравнительно невелика (10—30 дней).

2. Среди луговой растительности преобладают клеверово-овсянничьи луга, находящиеся в хорошем состоянии и дающие сено высокого качества.

3. Развитие травостоя начинается обычно только после спада полых вод. Ярко выраженная ярусность травостоя и довольно частая смена аспектов являются отражением значительной экологической неравнозначности видов, слагающих травостой. Смена аспектов и сезонное развитие травостоя тесно связано с природно-климатическими условиями каждого года.

4. Вследствие хорошего культур-технического состояния этих лугов вполне возможно сенокосение проводить на нормальной высоте среза (7 см), при которой до минимума сводятся потери травяной массы.

5. В связи с вышеописанными особенностями развития лугов, в целях получения возможно большего количества сена, можно рекомендовать сенокосение проводить в период цветения и начала плодоношения преобладающих видов, т. е. примерно с середины июля.

6. Отаву рекомендуется использовать под выпас скота, со строгим соблюдением сроков его начала и окончания, или для получения второго укоса, который позволит увеличить общий сбор сена с гектара на 5—12 ц.

7. В случае двухукосного использования первый укос производить в первой декаде июля, а второй — в начале сентября.

8. Совершенно не допускать весеннего выпаса скота по этим сенокосам как ведущего к быстрому ухудшению лугов.

Институт биологии
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
21/XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Орлова, Климатический очерк Барабинской низменности. Гидрометеоздат, Л., 1954.
2. П. Н. Крылов, Очерк растительности Сибири. Томск, 1919.
3. Р. А. Еленевский, Вопросы освоения и изучения пойм. Изд-во ВАСХНИЛ, М., 1936.
4. А. П. Шенников, Луговедение, Изд. Ленингр. гос. ун-та, 1941.
5. В. Р. Вильямс, Почвоведение. Земледелие с основами почвоведения. Изд. 5, Сельхозгиз, 1947.
6. М. В. Марков, Флора и растительность пойм рек Волги и Камы в пределах Татарской АССР. Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, т. 115, кн. I, Ботаника, Казань, 1955.

М. Н. БУРАНГУЛОВА, Г. Ф. ГАЛИМОВ

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛОВОГО ФОСФОРА ПОЧВЫ

Экстрагирование фосфора из почвы

Существующие методы обработки (экстрагирования) почвы для последующего колориметрического определения валового фосфора чрезвычайно громоздки и сложны. В случае обработки почвы фтористоводородной кислотой требуется дорогостоящая платиновая посуда (платиновый тигель или чашка). Метод Лебеядцева также неудобен из-за громоздкости и кропотливости. Методы, рекомендуемые Э. И. Шконде, хотя и более просты, однако, по мнению самого автора [1], они уступают методам сплавления почвы со щелочами и разложения плавиковой или хлорной кислотами. Нужно было найти более простой и вместе с тем точный метод, не требующий дорогостоящей посуды и ускоряющий процесс подготовки вытяжки для последующего колориметрического определения.

В нашей лаборатории, кроме упомянутых, был испытан и ряд других методов [2—7]. В процессе испытаний были уточнены или заново разработаны многие вопросы, связанные с экстрагированием, последующей подготовкой вытяжки и определением фосфора. Предложен новый вариант колориметрического определения валового фосфора в кислотных вытяжках из почв.

Приготовление вытяжки: 0,5—1,0 г почвы обрабатывают в колбе Кьельдаля (100—250 мл) 5—12 мл концентрированной серной кислоты удельного веса 1,84. Экстрагирование производят в присутствии в колбе 3—4 стеклянных шариков, на электрической плитке, на которую ставится диоралюминиевая баня (рис. 1). В гнезда бани насыпают слой кварцевого песка толщиной 1 см. Баня позволяет экстрагировать одновременно несколько образцов; при этом достигается равномерное нагревание. Экстрагирование можно вести и в обыкновенных песчаных банях или в колбонагревателях. Разложение почвы с кислотой производится в течение 20—25 мин.

Для окончательного разложения фосфорсодержащих органических веществ и минералов и ускорения разложения через 20—25 мин. в колбу вносятся 100—200 мг перхлората калия ($KClO_4$), и сжигание продолжается до обесцвечивания содержимого колбы, но не менее 15—20 мин. При экстрагировании гумусовых горизонтов почвы надо брать 200 мг $KClO_4$, а для нижних горизонтов бывает достаточно 100 мг. Обычно весь процесс сжигания длится от 35 до 50 мин., в зависимости от количества органического вещества в почве. После охлаждения в содержимое колбы осторожно доливают 150 мл дистиллированной воды и смесь фильтруют через очень плотный фильтр, не содержащий фосфора, в 200 миллилитровую мерную колбу и объем раствора неоднократно промывают колбу Кьельдаля и осадка на фильтре доводится до метки (до 200 мл).

Изложенная методика экстрагирования позволяет полностью из-

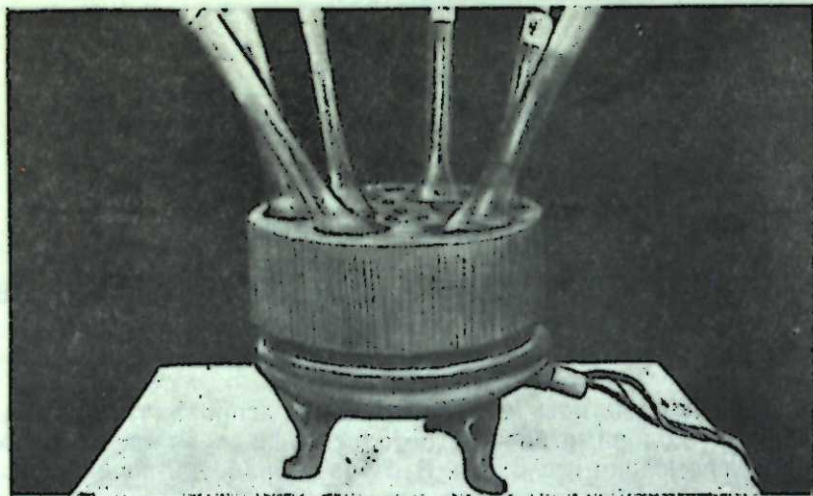


Рис. 1. Дюралюминиевая баня в момент работы.

влекать фосфор из почвы: повторное сжигание собранных с фильтратов остатков почвы как плавиковой кислотой, так и описанным путем, показывает отсутствие фосфора.

Такое полное разложение почвы, очевидно, происходит благодаря образованию при этом смеси двух сильных кислот: $H_2SO_4 + KClO_4 = KHSO_4 + HClO_4 +$ избыток H_2SO_4 [5].

Известно, что сжигание в одной только $HClO_4$, самой сильной из всех известных кислот, по мнению Шконде [1], по точности превосходит все другие методы разложения почвы кислотами.

Работа с хлорной кислотой обычно сопряжена с некоторой опасностью, но в данном случае эта опасность совершенно исключена.

Образующаяся при внесении $KClO_4$ смесь хлорной и серной кислот представляет собой менее чем 1% раствор $HClO_4$ в H_2SO_4 . В таких растворах хлорная кислота очень устойчива и не взрывоопасна. По рекомендации нами методике уже проводят массовые анализы фосфора почвенные лаборатории Украины, Куйбышевской области, лаборатория Отдела землеустройства Министерства сельского хозяйства Башкирской АССР. Нами с помощью этого метода проанализировано несколько сотен образцов, и не было ни одного случая взрыва.

Для выяснения полноты извлечения фосфора нами было выполнено шесть следующих вариантов опытных определений:

- 1) перхлорат калия вносился двумя порциями — по 100 мг каждая. Вторая доза вносилась через 20 мин. после первой;
- 2) перхлорат калия вносился после охлаждения раствора H_2SO_4 с почвой;
- 3) разложение почвы производилось в открытой колбе;
- 4) разложение почвы производилось в закрытой колбе;
- 5) перхлорат калия вносился в горячий раствор;
- 6) сжигание производилось в 250 мл колбе с холодильником и поглотителем.

Кроме того, такие же определения были произведены при добавлении к почве определенной навески KH_2PO_4 , разложении образцового раствора с толченым стеклом, кварцевым песком и в ряде других вариантов.

В результате мы пришли к следующим выводам:

а) в первых двух вариантах опыта получаются заниженные (на 5—10%) количества фосфора по сравнению с внесением $KClO_4$ в горячую вытяжку;

б) сжигание в открытой и закрытой колбах дает одинаковые показатели (правда, при закрытом разложении замедляется реакция и удлиняется процесс экстракции);

в) в шестом варианте опыта количество фосфора было меньше в сравнении с контролем на 5%.

г) определение фосфора во взятом поглотителе и смывной части показало, что фосфор не улетучивается. В этом варианте мы не обнаружили даже следов фосфора.

Другие опытные определения также показали, что улетучивания фосфора при разложении почвы указанным методом не наблюдается.

Новый вариант колориметрического определения валового фосфора в кислотных вытяжках из почв

При определении валового содержания фосфора в почве, когда сильноокислотная вытяжка содержит большое количество примесей, пользуются такими методами, в которых определению не мешает избыток кремнекислоты и железа. Поэтому последние предварительно удаляют из раствора. При колориметрическом определении валового фосфора с помощью рекомендуемого нами варианта нет необходимости удалять из вытяжки кремнекислоту и железо. Метод обладает высокой чувствительностью (большей, чем у второго варианта А. М. Мещерякова, вариантов Труога, Л. М. Цап и К. Феррари), прост и пригоден для массовых анализов валового фосфора в различных кислотных вытяжках из почв.

Известно, что в основе колориметрического определения фосфора методом синей окраски лежит способность фосфора образовывать с раствором молибденовокислого аммония в кислой среде комплексное соединение — фосфорномолибденовую гетерополиоксиду состава $H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ [6]. При добавлении восстановителя к раствору фосфорномолибденовой кислоты входящий в ее состав шестивалентный молибден восстанавливается, пропорционально имеющемуся количеству фосфора, до пятивалентного; при этом образуется так называемая фосфорномолибденовая синь и раствор окрашивается в голубой цвет. По интенсивности образовавшейся голубой окраски определяют количество фосфора в исследуемом растворе.

Применяемые в настоящее время восстановители (двухлористое олово, сернокислый гидразин, аскорбиновая кислота, гидрохинон и др.) отличаются рядом недостатков.

В качестве восстановителя были испытаны рекомендуемые К. Феррари [7] аскорбиновая кислота и сульфат-гидразин, но нормального окрашивания получить нам не удалось: получаются весьма завышенные показатели, т. е. не достигается пропорциональность между интенсивностью окраски и концентрацией фосфора в растворе. Нами также были испытаны комплексный восстановитель по А. М. Мещерякову (2-й вариант) — $SnCl_2 +$ тиомочевина [8] и двухлористое олово по Труогу. Вторым вариантом Мещерякова оказался недостаточно чувствительным для сильноокислотных вытяжек. Двухлористое олово как восстановитель также имеет ряд недостатков. Во-первых, ежедневное его приготовление требует много времени, а солянокислый раствор $SnCl_2$ в маленьких колбочках и при соблюдении всех предосторожностей уже через 2—3 дня становится непригодным к употреблению. Даже заливка 5-мм слоем

машинного масла не способствует сохранности реактива. Во-вторых, его оказалось невозможно использовать при определении сравнительно высоких концентраций фосфора в растворе (от 0,001 до 0,008 мг P_2O_5 в 1 мл образцового раствора).

В дальнейшем был испытан восстановитель, представляющий собой смесь аминафтосульфоновой кислоты, двухсернистокислого и сернистокислого натрия, который оказался наилучшим [9]. Однако этот восстановитель на холоде очень слабо реагирует с фосфориомолибденовой гетерополиоксидной кислотой. Поэтому, наряду с экспериментами по выяснению оптимально необходимого количества молибденовокислого аммония и восстановителя, было проведено до 150 вариантов опытных определений фосфора в образцовых растворах и почвенных вытяжках при различных температурных градиентах в ультратермостате и кипящей водяной бане с различной экспозицией во времени (рис. 2, 3).

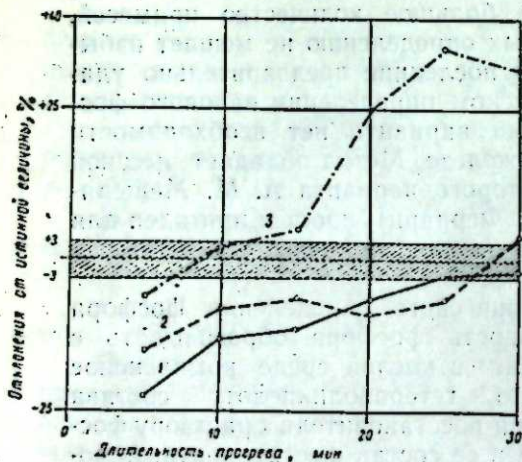


Рис. 2. Влияние продолжительности прогрева в термостате при 40°C на точность определения P_2O_5 в растворе. Концентрация P_2O_5 в 1 мл раствора: 1 — 0,004 мг, 2 — 0,002 мг, 3 — 0,0005 мг.

Опытные определения проводились как с образцовыми растворами фосфата при концентрациях 0,004, 0,002 и 0,0005 мг P_2O_5 в 1 мл раствора, так и с почвенными вытяжками, содержащими различные количества фосфора. Полученные нами аналитические данные позволяют сделать следующие выводы:

1. На 20 мл почвенного экстракта необходимо брать 5 мл реактива — молибденовокислого аммония и 2 мл восстановителя;
2. Наилучшими экспозицией и температурой прогрева, при которых ошибки в определении не превышают $\pm 3\%$, являются следующие:
 - а) для концентрации 0,004 мг P_2O_5 в 1 мл раствора — прогрев в термостате при 40°C в течение 25—30 мин. или на кипящей водяной бане в течение 2 мин. Аналогичные результаты получаются при прогревании в термостате в течение 10 мин. при 60° с добавлением 2,5 мл молибденовокислого аммония и 1 мл восстановителя;
 - б) для концентрации 0,002 мг P_2O_5 в 1 мл раствора — прогрев в

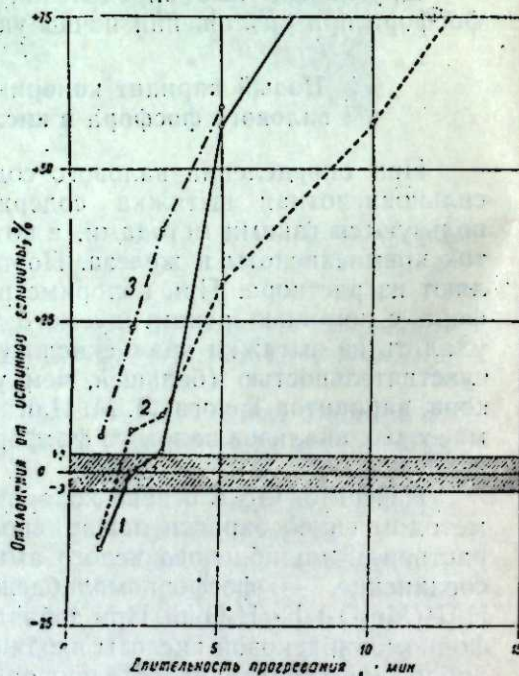


Рис. 3. Влияние продолжительности прогрева на кипящей водяной бане на точность определения P_2O_5 в растворе. (Обозначения такие же, как на рис. 2).

термостате при 40° в течение 30 мин. или на кипящей водяной бане в течение 1,5 мин.;

в) для концентрации 0,0005 мг P_2O_5 в 1 мл раствора — прогрев в термостате при 40° в течение 10 мин.

Таким образом, методика колориметрического определения валового содержания фосфора в кислотных вытяжках из почв сводится к следующему. Берется 20 мл фильтрата (вытяжки) и переносится в мерную колбу на 50 мл. Испытуемый раствор должен быть нейтрализован по β -динитрофенолу 10% раствором аммиака до появления желтой окраски. Последняя уничтожается прибавлением одной капли 1,0 н раствора H_2SO_4 . Перед добавлением раствора молибденовокислого аммония к испытуемому раствору добавляют столько воды, чтобы общее содержание жидкости составляло около трех четвертей объема колбы. После тщательного взбалтывания в колбу приливают 5 мл 2,5% молибденовокислого аммония и затем, при постоянном взбалтывании, 2 мл смешанного восстановителя. Далее объем раствора в колбе доводят водой до метки (до 50 мл). Для равномерного смешивания раствора колбу несколько раз встряхивают и ставят на прогрев в термостат при 40° С на 30 мин. После этого колбу вынимают, остужают в воде до комнатной температуры и колориметрируют раствор.

Колориметрирование производится при красном светофильтре и начинается сразу же после остывания раствора. Просмотр в колориметре должен быть окончен в течение 30 мин., так как после указанного времени хотя и медленно, но начинается изменение интенсивности окраски.

Чтобы легко перевести показания колориметра в миллиграммы фосфора, до начала работ составляют калибровочную кривую для образцовых растворов. Для этого в несколько мерных колб (на 50 мл) вносят образцовые растворы KH_2PO_4 с различной концентрацией фосфора (нами для этой цели были взяты образцовые растворы с концентрацией P_2O_5 от 0,0005 до 0,008 мг в 1 мл), окрашивают описанным выше методом и просматривают в фотоэлектроколориметре (нами был использован ФЭКН-54). На миллиметровую бумагу по оси абсцисс наносят взятые в каждую колбу количества фосфора, а по оси ординат — соответственные показания колориметра. На основе такой кривой в процессе работы делают отсчеты количества фосфора в миллиграммах в соответствии с показаниями колориметра.

Наиболее точные результаты получаются при концентрациях фосфора около 0,004 мг в 1 мл, поэтому в тех почвенных образцах, где ожидается меньшее содержание валового фосфора, желательнее навеску почвы для анализа довести до 1,0 г.

Изложенная методика колориметрического определения валового содержания фосфора в почве позволила нам делать за рабочий день 15—20 определений, включая и получение вытяжки и подготовку ее к колориметрированию.

Необходимые реактивы для определений следующие:

1. Концентрированная серная кислота;
2. Перхлорат калия ($KClO_4$);
3. β -динитрофенол. Насыщенный водный раствор β -динитрофенола готовят растворением 0,2 г соли в 100 мл воды;
4. 10% раствор аммиака: 211,2 мл 25% NH_4OH доводят водой до 500 мл;
5. 1,0 н раствор H_2SO_4 : 2,8 мл H_2SO_4 удельного веса 1,84 осторожно вливают в 40—50 мл воды в мерной колбе на 100 мл и дополняют водой до черты;
6. 2,5% раствор молибденовокислого аммония в 10 н серной кислоте.

Приготавливают его так: 12,5 г перекристаллизованного молибденовокислого аммония растворяют в 100 мл воды, доведенной до 60°, и фильтруют; 140 мл H₂SO₄ удельного веса 1,84 осторожно вливают в мерную колбу на 500 мл с 200 мл воды. Обоим растворам дают возможность остыть. После этого раствор молибденовокислого аммония вливают в колбу с кислотой и доводят водой до черты;

7. Восстановитель. Для его получения 21,922 г метабисульфита натрия и 0,8 г сульфита натрия растворяют в 80—85 мл подогретой воды. Растворение ведут в мерной колбе на 100 мл. После полного растворения в эту же колбу добавляют 0,25 г очищенной аминафтаосульфоновой кислоты (эйконоген) и полученный раствор водой доводят до черты. Обычно после 1,5—2-часового стояния выпадает осадок, который отфильтровывается, и раствор готов к употреблению. Хранить его следует в темной посуде с притертой пробкой. Свои свойства, по нашим наблюдениям, он не теряет в течение 7—10 дней;

8. Образцовый раствор фосфата: 0,1917 г перекристаллизованного KН₂РO₄ растворяют в воде и разводят до 1 л; 100 мл этого крепкого раствора разводят до 1 л. Полученный рабочий образцовый раствор содержит 0,01 мг Р₂О₅ в 1 мл.

Таблица 1

Содержание валового фосфора Р₂О₅ в различных почвах (в %)

№ разрезов, названия почв и угодий	Глубина образца (в см)	По Лоренцу-Шефферу*)			По Лебеядицеву			По Бурангуловой-Галимову		
		повторности	средняя	процентная ошибка	повторности	средняя	процентная ошибка	повторности	средняя	процентная ошибка
257 Лугово-черноземовидная (лес)	A 0-10	—	—	—	0,280 0,286	0,283	1,1	0,313 0,326	0,319	1,9
	A 10-20	—	—	—	0,329 0,329	0,329	0,0	0,357 0,356	0,357	0,3
	A 25-35	—	—	—	0,266 0,272	0,269	1,1	0,293 0,301	0,297	1,3
255 Лугово-черноземовидная (пашня)	A 0-10	—	—	—	0,363 0,325	0,344	5,5	0,327 0,349	0,338	3,3
	A 10-20	—	—	—	0,261 0,261	0,261	0,0	0,295 0,295	0,295	0,0
	A 25-35	—	—	—	0,221 0,223	0,222	0,5	0,270 0,265	0,267	0,7
256 Серая лесная (лес)	A 0-10	0,183 0,196	0,189	3,1	—	—	—	0,172 0,170	0,171	0,6
	A 10-20	0,129 0,123	0,126	2,4	—	—	—	0,143 0,137	0,140	2,1
	AB33-43	0,091 0,097	0,094	3,2	—	—	—	0,113 0,115	0,114	0,8
	B 45-55	0,092 0,078	0,085	8,2	—	—	—	0,093 0,094	0,093	1,1
258 Серая лесная (пашня)	A 0-10	—	—	—	0,226 0,231	0,229	1,2	0,253 0,256	0,255	0,4
	A 10-20	—	—	—	0,269 0,272	0,270	0,4	0,303 0,306	0,305	0,3

*) Анализ по этому методу были проведены З. Мосеевой.

Нами было проведено сравнительное испытание нового метода и наиболее распространенных точных методов определения валового фосфора на следующих почвах: лугово-черноземовидной (на двух фонах — пашня, лес), серой лесной (на двух фонах — пашня, лес) и карбонатном черноземе Иглинского и Давлекановского районов Башкирской АССР.

Контрольные определения были выполнены следующими методами:

1. Почва сплавлялась с углесольями, кремнекислота и полуторные окислы отделялись, осаждение велось сульфатмолибденовой жидкостью по Лоренцу, осадок растворялся в щелочи, и фосфор определялся объемным методом по Шефферу;

2. По методу Лебеядицева извлечение фосфора производилось многократной обработкой почвы азотной кислотой в присутствии перманганата калия, после отделения железа фосфор определялся колориметрическим способом.

Полученные аналитические данные приводятся в таблице 1, из которой видно, что при экстрагировании почвы серной кислотой и перхлоратом калия с дальнейшим колориметрическим определением валового фосфора в преобладающем большинстве случаев фосфор извлекается наиболее полно по сравнению с другими методами (даже по сравнению с методом извлечения фосфора плавиковой кислотой, который считается эталонным).

Приведенные данные показывают, что наибольшая точность определения получается при использовании нашего метода. Здесь наибольшая величина процентной ошибки достигает 3,3%, тогда как по методу Лебеядицева — 5,5%, а по методу Лоренца — Шеффера — 8,2%. По Е. В. Аринушкиной [10], допустимая точность колориметрических определений колеблется в пределах 5—10%. Исходя из этого, можно считать, что достигнутая нами точность колориметрирования вполне удовлетворительна.

Все изложенное позволяет считать, что разложение почвы смесью серной кислоты и перхлората калия с дальнейшим колориметрическим определением фосфора с применением сульфатмолибденового раствора и смешанного восстановителя по точности и простоте превосходит другие испытанные методы, основанные на разложении кислотами и щелочами, и может быть вполне пригодным для массовых анализов.

Башкирский филиал
АН СССРПоступила в редакцию
5/IV 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. И. Шконде, К методике определения валового фосфора в почве. Почвоведение, № 3, 1954.
2. А. Н. Лебеядицев, Г. Н. Залыгин, К методике определения общего количества фосфора в почве. Изв. Шатилловской обл. сельхоз. опытной станции, № 1, т. II, Орел, 1922.
3. Д. М. Хейфец, Методы определения фосфора в почве. В сб. «Агрохимические методы исследования почв», изд. АН СССР, М., 1954.
4. К. Е. Гинзбург, К методике колориметрического определения фосфора в кислотных вытяжках из почв. Почвоведение, № 2, 1958.
5. Б. В. Некрасов, Курс общей химии. Госхимиздат, М.—Л., 1943.
6. К. К. Гедройц, Избр. соч., т. 2. Химический анализ почвы, Сельхозгиз, М., 1955.
7. C. Ferrarì, Sulla valutazione della fertilità chimica del terreno. Nota — II, Dosamento del fosforo totale del terreno Ann. Sperin agrar., t. 10, № 3, 1956.
8. А. М. Мещеряков, Применение тиомочевны для колориметрического определения фосфорной кислоты. Почвоведение, № 3, 1956.
9. М. Н. Бурангулова, Г. Ф. Галимов, Новый метод определения количества фосфора в почве. «Сельское хозяйство Башкирии», № 9, Уфа, 1958.
10. Е. В. Аринушкина, Валовой химический анализ почв и грунтов. Изд. Моск. ун-та, 1949.

Е. Н. МОЗГОВАЯ, Н. В. АРНАУТОВ

СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПЕЧЕНИ И ПОДЖЕЛУДОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЕ КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА

Распространение химических элементов в земной коре, как известно, отличается неравномерностью. В одних зонах почва, вода, воздух содержат необходимое для нормального развития живых организмов количество химических элементов, в других — недостаточное или, наоборот, в избытке.

В настоящее время изучена целая группа заболеваний сельскохозяйственных животных, связанных с избыточным или недостаточным содержанием некоторых элементов в определенных биогеохимических провинциях [1]: акабальтозы [2—5], эндемический зоб [6—9], энзоотическая атаксия, связанная с недостатком меди [10, 11], энтериты в провинциях с повышенным содержанием бора [12], слепота и болезни глаз в провинциях с избыточным содержанием никеля [13] и ряд других заболеваний.

Таким образом, данные о биогеохимических провинциях в пределах каждой области, края представляют не только теоретический, но и практический интерес.

Изучение содержания микроэлементов в животных организмах является одним из этапов в изучении биогеохимических провинций [14]. У животных микроэлементы находятся в различных органах и тканях, но в наибольшем количестве они накапливаются чаще всего в печени и поджелудочной железе. Поэтому для того, чтобы иметь общее представление о содержании микроэлементов в организме животных различных районов, мы сочли возможным ограничиться исследованиями этих органов.

В настоящей работе излагаются результаты исследований содержания микроэлементов в печени и поджелудочной железе крупного рогатого скота Новосибирской области.

Методика работы

Нами проведено исследование ткани печени и поджелудочной железы у животных 7 районов Новосибирской области (Купинский, Доволенский, Убинский, Татарский, Тогучинский, Чулымский, Болотнинский). Всего обследовано 50 животных. Из каждого района взято по 5 проб печени и поджелудочной железы от взрослых животных старше 5 лет и из 3-х районов по 5 проб печени и поджелудочной железы от молодняка 1,5—2 лет. Пробы брались при забое животных на Новосибирском мясокомбинате, со строгим учетом районирования. При клиническом осмотре животные были признаны здоровыми, ветеринарно-санитарным осмотром после забоя также не было обнаружено отклонений от нормы.

Ткань печени и поджелудочной железы отделялась от соединительной и жировой тканей и высушивалась в сушильном шкафу при t 100°. Озолнение проводилось в платиновых тиглях в муфельной печи при t 500°.

Зола тканей подвергалась спектрографическому исследованию. Исследуемая навеска в количестве 25 мг испарялась из кратера угольного электрода в активизированной дуге переменного тока. Сила тока поддерживалась 8—9 а, расстояние между электродами — 3 мм. Спектры фотографировались на спектрографе средней дисперсии при ширине щели 0,015 мм в две экспозиции: первая — 1 минуту, и последняя — до полного выгорания.

Оценка концентраций элементов проводилась по методу появления спектральных линий. Этот метод позволяет получить сравнительно узкие градации при приближенно-количественной оценке содержания элементов. Таблица появления и усиления линий была составлена по эталонным смесям и литературным источникам [15].

Результаты исследования

Исследования показали, что сухой остаток ткани печени коров колеблется в пределах 27—30%, печени телят — 27—29%, ткани поджелудочной железы взрослых животных — 23—27% и молодняка — 22—25%.

Зольность ткани печени колеблется в среднем от 4,5 до 4,9%, ткани поджелудочной железы от 5,5 до 7,5%.

Данные по сухому остатку и зольности представлены в табл. 1.

Таблица 1

Название района	Кол-во	Печень		Поджелудочная железа	
		сухой ост., %	зольности, %	сухой ост., %	зольности, %
<i>Взрослые животные</i>					
Доволенский . . .	5	28,9	4,88	24,0	7,57
Купинский . . .	5	30,8	4,69	26,8	—
Убинский . . .	5	—	4,35	—	—
Чулымский . . .	5	29,5	4,72	25,7	6,76
Болотнинский . .	5	27,4	4,61	22,8	5,7
<i>Молодняк</i>					
Доволенский . . .	5	28,5	4,90	24,3	6,82
Купинский . . .	5	29,2	4,78	—	—
Убинский . . .	5	29,13	4,78	22,14	—
Татарский . . .	5	28,5	4,79	23,4	7,23
Тогучинский . . .	5	27,6	4,93	22,7	—

Сравнивая полученные данные, можно отметить, что сухой остаток ткани печени и поджелудочной железы у взрослых животных выше, чем у молодняка. Зольность же, например, несколько выше у молодняка. Большой процент сухого остатка при пониженной зольности у взрослых животных, по-видимому, можно отнести за счет накопления органических веществ, в частности соединительнотканых элементов.

Спектральным анализом золы в печени крупного рогатого скота удалось обнаружить 24 химических элемента: P, K, Na, Mg, Ca, Fe, Si, Al, Mn, Ni, Co, Ti, V, Cr, Mo, Cu, Pb, Ag, As, Zn, Sn, Sr, Ba, Cd.

В ткани поджелудочной железы — 23 химических элемента; не обнаружены As и V, присутствуют следы Ga.

Содержание некоторых микроэлементов в тканях печени и поджелудочной железы представлено в табл. 2—3.

У обследованных 50 животных кобальт (Co) в печени обнаружен в 31 случае. Количество Co колеблется в пределах 0,001—0,003% на золу. В ткани поджелудочной железы Co обнаруживается реже, здесь его содержание составляет 0,001% на золу.

Таблица 2
Содержание микроэлементов в печени крупного рогатого скота (в % на золу)

Наименование районов	Возраст животных	Микроэлементы												
		Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn	Ni	Ca	Ba	Sr	Pb	Cr	Ag
Купинский	мол	0,001—0,003	0,01—0,1	1—3	0,01—0,3	0,003—0,02	0,03—0,1	0,0005—0,003	1	0,001	0,001—0,003	0,001—0,006	0,001—0,003	0,001—0,001
"	взр.	0,001	0,03—0,1	1—3	0,01—0,3	0,003—0,02	0,03—0,1	0,001—0,006	0,5—1	0,001—0,003	0,0005—0,001	0,001—0,003	0,003—0,06	0,0003—0,0006
Доволенский	мол	0,001	0,003—0,1	1—3	0,03—0,3	0,003—0,01	0,01—0,05	0,001—0,01	0,5—1	0,001	0,001	0,001	0,003—0,3	0,0003—0,0006
"	взр.	0,001	0,001—0,03	1—3	0,01—0,1	0,003—0,02	0,01—0,05	0,001—0,003	0,3—2	0,001	0,001	0,001	0,003—0,03	0,0003—0,0003
Убинский	мол	0,001—0,003	0,005—0,03	0,3—3	0,010—0,1	0,003—0,01	0,01—0,03	0,0005—0,003	0,1—1	0,006—0,01	0,001	0,001	0,003—0,03	0,0001—0,0003
"	взр.	0,001	0,001—0,01	0,5—3	0,001—0,8	0,003—0,01	0,01—0,05	0,001—0,01	0,5—1	0,001	0,001	0,001	0,005—0,03	0,0001—0,0005
Татарский	мол	0,001—0,003	0,001—0,01	0,3—3	0,01—0,3	0,001—0,01	0,01—0,05	0,001—0,01	0,5—1	0,001	0,001	0,001	0,003—0,03	0,0001—0,0005
Тоугунский	мол	0,002	0,003—0,01	0,3—3	0,01	0,003—0,01	0,01—0,05	0,001—0,03	0,5—1	—	—	—	0,005—0,03	0,0001—0,001
Чулымский	взр.	—	0,0005—0,007	0,3—1	0,005—0,06	0,003—0,01	0,01—0,03	0,003—0,005	0,5—1	—	—	—	0,001—0,003	0,0001—0,0003
Болотинский	взр.	0,001—0,003	0,001—0,05	0,3—3	0,01—0,1	0,003—0,03	0,03—0,05	0,001—0,01	0,5—1	0,001—0,006	с.г.	0,001—0,003	0,003—0,03	0,0001—0,0003

Таблица 3
Содержание микроэлементов в поджелудочной железе (в % на золу)

Наименование районов	Возраст животных	Микроэлементы												
		Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn	Ni	Ca	Ba	Sr	Mg	Pb	Cr
Доволенский	мол	0,001	0,001—0,006	0,3—1	0,003—0,1	0,001—0,01	0,01—0,03	0,001—0,005	0,3—3	0,001—0,003	0,001—0,003	1—3	0,001—0,01	0,001—0,006
"	взр.	0,001	0,001—0,01	0,3—1	0,003—0,006	0,001—0,003	0,01—0,03	0,001—0,003	1—3	0,001—0,003	0,001	1—3	0,001—0,006	0,001—0,003
Чулымский	"	—	0,001—0,003	0,3—1	0,003—0,006	0,001—0,006	0,01—0,03	0,001—0,006	0,5—3	0,001	0,001	3	0,001—0,005	0,001—0,003
Болотинский	"	—	0,001—0,003	0,3—1	0,003—0,006	0,001—0,006	0,01—0,03	0,001—0,003	0,5—3	0,001—0,003	0,001—0,003	1—3	0,001—0,003	0,0003
Татарский	мол	—	0,001—0,003	0,6—1	0,003—0,006	0,001—0,003	0,01—0,03	0,001—0,006	1—3	0,001—0,003	0,001—0,003	3	0,001—0,003	0,0001—0,0003

Следует заметить, что у животных Чулымского района Co не удается обнаружить ни в ткани печени, ни в ткани поджелудочной железы. Следовательно, содержание его очень невелико и лежит за пределами чувствительности метода.

Медь (Cu) обнаружена во всех образцах, взятых для анализа. Содержание ее колеблется в значительных пределах — от 0,0005 до 0,1%, причем ткани животных Купинского района выделяются относительно повышенным содержанием Cu — в печени медь составляет 0,01—0,1% от веса золы. Близко по содержанию Cu в печени стоят животные Доволенского района (от 0,003 до 0,1%). В печени животных Чулымского района отмечается пониженное содержание Cu — от 0,0005 до 0,007%.

Содержание Cu в ткани поджелудочной железы несколько ниже, чем в ткани печени, оно колеблется в пределах от 0,001 до 0,01 на золу.

Железа (Fe) в золе печени крупного рогатого скота содержится от 0,3 до 3%, что составляет около 14—144 мг % на сухое вещество.

В печени животных Купинского и Доволенского районов отмечается более высокое содержание Fe — около 45—144 мг % на сухое вещество. В печени животных из Чулымского района оно значительно ниже, чем в других районах, и составляет 13,4—49,8 мг % на сухое вещество. В ткани поджелудочной железы содержание Fe колеблется от 0,3 до 1% на золу.

Содержание **марганца (Mn)** в ткани печени лежит в пределах 0,005—0,3% на золу, что составляет около 0,5—13,5 мг % на сухое вещество. Относительно низкое содержание Mn отмечается у животных Чулымского района (0,005—0,06%), для других районов оно составляет от 0,01 до 0,3%. Содержание Mn в золе ткани поджелудочной железы находится в пределах от 0,003 до 0,1%.

Молибдена (Mo) в печени обследованных животных содержится от 0,003 до 0,03% на золу, то есть около 0,14—1,37 мг % на сухое вещество. Содержание Mo в ткани поджелудочной железы составляет 0,001—0,01% на золу.

Содержание **цинка (Zn)** в золе печени колеблется от 0,01 до 0,05%. Для Купинского района характерно более высокое содержание Zn — 0,01—0,1% на золу, что составляет около 1,4—4,6 мг % на сухое вещество. В печени животных Доволенского, Убинского, Татарского, Тоугунского, Болотинского, Чулымского районов содержание Zn несколько ниже, чем у животных Купинского района — 0,01—0,05% на золу, то есть около 0,5—2,3 мг % на сухое вещество. В ткани поджелудочной железы Zn содержится от 0,1— до 0,03%.

Кальций (Ca) в печени рогатого скота обследованных районов составляет 0,3—1% на золу, в ткани поджелудочной железы — 0,3—3%. Обнаружен **свинец (Pb)** в 45 пробах печени из 50 и во всех пробах поджелудочной железы. В золе печени содержание Pb составляет 0,001—0,006% на золу, а в ткани поджелудочной железы 0,001—0,01%.

Присутствие **серебра (Ag)** обнаружено во всех взятых пробах печени и поджелудочной железы, содержание его колеблется от 0,0001 до 0,0003% на золу (в одной пробе печени — от 0,0005 до 0,001).

Во всех пробах печени и поджелудочной железы обнаружен **хром (Cr)**, количество его в печени составляет 0,001—0,03% на золу. В ткани поджелудочной железы содержание Cr ниже и составляет 0,001—0,003%.

Мышьак (As) в ткани поджелудочной железы не обнаружен. При исследовании печени As обнаруживается приблизительно в 50% проанализированных проб в концентрациях 0,001—0,003%.

В некоторых пробах печени обнаружен **ванадий (V)** (менее 0,001% на золу), в ткани поджелудочной железы не замечен. **Барий (Ba)** и

стронций (Sr) обнаружены в 50% проб печени и поджелудочной железы. Содержание Ва составляет для ткани печени 0,001—0,01% на золу, для ткани поджелудочной железы 0,001—0,003%. Содержание Sr — 0,001% на золу для ткани печени и 0,001—0,003% для поджелудочной железы.

Во всех пробах печени и поджелудочной железы найден титан (Ti) в количестве 0,001—0,01% на золу.

Алюминий (Al) содержится во всех пробах печени и поджелудочной железы, в тканях печени от 0,003 до 0,1 на золу, в тканях поджелудочной железы от 0,1 до 1% (в 4 случаях из 25—1—3%).

Следовательно, содержание Al в ткани поджелудочной железы превышает его содержание в ткани печени в несколько раз. Наши наблюдения подтверждают данные А. О. Войнара, наблюдавшего, что наибольшее количество Al задерживается поджелудочной и цитовидной железами [16].

Кремний (Si) обнаружен во всех пробах печени и поджелудочной железы. Содержание Si в золе ткани печени лежит в пределах 0,01—1%, для ткани поджелудочной железы диапазон колебаний меньше — 0,1—1%.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования тканей печени и поджелудочной железы крупного рогатого скота показали, что в этих органах спектрально обнаруживается большое число различных химических элементов P, K, Na, Mg, Ca, Fe, Si, Al, Mn, Ni, Co, Ti, V, Mo, Cu, Pb, Cd, Ag, As, Zn, Sr, Br, Sn, Cr. Часть этих элементов (P, K, Na, Mg, Ca, Fe, Si, Al, Mn, Ni, Ti, Mo, Cu, Ag, Zn) присутствует всегда, т. е. обнаруживается во всех пробах. Присутствие других элементов (Co, V, As, Sn, Sr, Ba, Cd, Pb) спектрально определяется не у всех животных.

Следует заметить, что существенных различий в содержании отдельных химических элементов при обследовании молодняка (1,5—2 лет) и взрослого поголовья крупного рогатого скота (старше 5 лет) обнаружить не удается.

При изучении содержания микроэлементов в печени и поджелудочной железе крупного рогатого скота найдено, что у животных Чулымского района относительно понижено содержание в печени Cu, Fe, Mn, Co, а у животных Купинского района относительно повышено содержание Mn, Mo, Zn, Cu. Ближе к нему стоит Доволенский район.

Обследованные нами районы находятся в различных почвенно-климатических условиях. Купинский и Доволенский районы расположены в зоне Кулундинской степи, для которой характерны южные черноземы, местами солонцовые почвы. Растительность относится к ковыльно-типовой подзоне, в травянистом покрове преобладают степные формы. Это район недостаточного увлажнения [17].

Чулымский район находится в других почвенно-климатических условиях. Для северной части района (северная часть Барабинской низменности) характерны торфяно-болотные, дерново-подзолистые почвы. Распространены болота различных типов. Речные, озерные и грунтовые воды и почвы сильно засолены. В средней части района болот меньше. Преобладают торфяно-болотные почвы, на гривах осолоделые черноземы. Растительный покров Чулымского района относится к займищно-луговой подзоне.

Можно отметить, что содержание отдельных химических элементов в тканях животных находится в определенной взаимосвязи с почвенно-

климатическими условиями и травостоем пастбищ и лугов тех районов, где животные выращивались, и, по-видимому, существенно влияет на состояние животных. Например, животные, поступающие из зоны Кулундинской степи, выделяются хорошо развитым костяком, лучшей упитанностью; мясо их обладает хорошими вкусовыми качествами.

В Чулымском районе, где у животных в тканях понижено содержание Cu, Fe, Co, Mn, по-видимому, следует рекомендовать минеральную подкормку животных препаратами кобальта и меди. Опытами установлено, что при применении препаратов кобальта в органах и тканях животных увеличивается содержание витаминов A, E и C и повышается количество железа [1].

Таким образом, применение препаратов кобальта и меди будет способствовать повышению продуктивности животных.

Выводы

В тканях печени и поджелудочной железы крупного рогатого скота Новосибирской области спектрально обнаруживается 24 химических элемента. Постоянно присутствуют Si, Al, Mg, Ca, Fe, Mn, Ni, Ti, Mo, Cu, Ag, Zn, P, Na, K, Cr, в некоторых пробах не обнаруживаются Co и Pb. Часто заметно присутствие Cd, Ba, V, реже Sr, Sn, As и очень редко в ткани поджелудочной железы появляются следы галлия (Ga). Содержание Cu, Cr в ткани поджелудочной железы несколько ниже, чем в ткани печени. Содержание Al, напротив, в ткани поджелудочной железы выше, чем в ткани печени.

Содержание микроэлементов в печени крупного рогатого скота различных районов Новосибирской области не одинаково. Выделяются районы с относительно повышенным (Купинский и Доволенский) и пониженным (Чулымский) содержанием отдельных химических элементов.

Из обследованных районов Купинский район характеризуется более высоким содержанием Cu, Mn, Mo, Ag, Pb, в восьми случаях из десяти обнаружен Co.

Чулымский район характеризуется пониженным, сравнительно с другими районами, содержанием микроэлементов. Co спектрально не обнаружен, значительно понижено содержание Cu, Mn, Fe.

Полученные данные не отражают полной картины распространения микроэлементов в организмах животных. Авторы имеют в виду дальнейшее изучение зонального распространения отдельных химических элементов в тканях животных различных районов области, что дает возможность разработать некоторые мероприятия, направленные на укрепление базы животноводства.

Новосибирский сельскохозяйственный институт,
Институт геологии и геофизики
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
10/XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Алимари, А. Саукова, В. И. Баранов, В. В. Ковальский, Проблемы современной геохимии. Природа, 10, Изд. АН СССР, 1957.
2. Я. М. Берзин, Значение кобальта и меди в кормлении сельскохозяйственных животных. Микроэлементы жизни растений и животных, Изд. АН СССР, М., 1952.
3. В. В. Ковальский, В. С. Чебаевская, Значение кобальта в питании романовской овцы. Докл. ВАСХНИЛ, т. 9, 1949.
4. В. В. Ковальский, Значение кобальта для животного организма. Микроэлементы жизни растений и животных, Изд. АН СССР, М., 1952.

5. В. В. Ковальский, Физиологическая роль микроэлементов у животных. Микроэлементы жизни растений и животных, Изд. АН СССР, М., 1952.
6. С. И. Ламкин, Некоторые данные о зобе у сельскохозяйственных животных Бурят-Монгольской АССР. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
7. О. В. Николаев, Роль йода в физиологии щитовидной железы и в борьбе с эндемическим зобом. Микроэлементы жизни растений и животных, Изд. АН СССР, М., 1952.
8. П. С. Савченко, Общие закономерности распределения йода в природе и содержание его в грунтовых водах УССР. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
9. М. О. Сантоцкий, В. В. Хворов, Распространение эндемического зоба в СССР и роль йодной недостаточности. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
10. В. В. Ковальский, А. Д. Гололобов, Исследование биогеохимической провинции терско-сулакско-кумской низменности. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
11. П. В. Лазаревич и др., Зоотехнические и ветеринарные исследования ягнят в биогеохимической провинции терско-сулакско-кумской низменности. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
12. А. В. Ананичев, Борная биогеохимическая провинция Северо-Западного Казахстана. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
13. А. Д. Гололобов, Никелевая биогеохимическая провинция. Тезисы докл. на конф. по биогеохимическим провинциям СССР, Изд. АН СССР, М., 1957.
14. В. В. Ковальский, Новые направления и задачи биологической химии сельскохозяйственных животных в связи с изучением биогеохимических провинций. Изд. Министерства с. х. СССР, М., 1957.
15. С. К. Калинин, В. П. Марзуванов, Э. Е. Файн, Спектральные линии для анализа минерального сырья. Изд. АН Каз. ССР, 1957.
16. А. О. Войнар, Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. Советская наука, 1953.
17. Н. Н. Протопопов, Новосибирская область. Новосиб. книжн. изд., 1955.

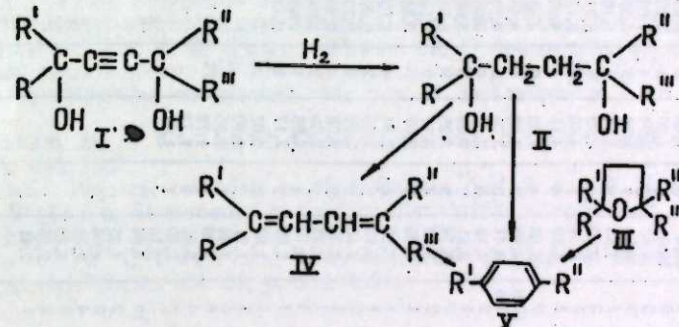
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Е. К. ВАСИЛЬЕВ, М. С. ШВАРЦБЕРГ, И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕКОТОРЫХ АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛЕНОВЫХ ГЛИКОЛЕЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Нами был предложен метод синтеза полифениловых углеводородов на основе арилзамещенных ацетиленовых гликолей [1, 2]. Метод заключается в каталитической дегидроциклизации указанных гликолей, продуктов их гидрирования и продуктов дегидратации последних.

Превращения осуществляются по следующей общей схеме:



где R' — арил, R'' — арил или алкил, R и R''' — алкилы.

Вследствие того, что полученные кристаллические вещества не были исследованы рентгенографически, мы сочли полезным для более полной физической характеристики определить их рентгенометрические константы.

Нами определены рентгенометрические константы следующих веществ:

А. Ацетиленовых гликолей общей формулы I,

где Ia $R = R'' = R''' = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 81—82° [3];

Iб $R = R'' = R''' = \text{CH}_3$, $R' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, т. пл. 94,5—95°;

Iв $R = R'' = R''' = \text{CH}_3$, $R' = p\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$, т. пл. 112—112,5°;

Iг $R = \text{CH}_3$, $R'' = R''' = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 124—124,5°.

Б. Насыщенных гликолей общей формулы II,

где IIа $R = R'' = R''' = \text{CH}_3$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 72—73° [4];

IIб $R = R'' = R''' = \text{CH}_3$, $R' = p\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_4$, т. пл. 104—105°;

IIв $R = \text{CH}_3$, $R'' = R''' = \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-}$, $R' = \text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 127—127,5°.

В. Тетрагидрофуранов общей формулы III,

где IIIа $R = R'' = R''' = \text{CH}_3$, $R' = p\text{-C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4$, т. пл. 38—39°;

IIIб $R = R''' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_6\text{H}_5$, т. пл. 74—74,5° [5].

Г. Диена IV,

где R = $R''' = \text{CH}_3$, $R'' = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, т. пл. 141—142°.

Кроме того, измерены рентгенометрические константы следующих полученных нами полифенилов: *p*-метилдифенила (Va), т. пл. 47,5—48° [6]; *p,p'*-диметилдифенила (Vб), т. пл. 120,5—121° [6]; *p'*-терфенила (Vв), т. пл. 208,5—209° [6]; 4-метил-*p*-терфенила (Vг), т. пл. 204,5—205° [7]; 4,4''-диметил-*p*-терфенила (Vд), т. пл. 249—250 [8].

Рентгенографирование указанных соединений проводилось по методу Страуманса в модификации Вильсона [9] в порошковых камерах типа РКД с эффективным диаметром 57,3 мкм и диаметром образцов 0,4 мкм. Съемка проводилась на нефилтрованном К-излучении хромового антикатада при напряжении 30 кВ, силе тока 12 мА и времени экспозиции 5—6 часов. Рентгенометрические константы приведены в таблице. Относительные интенсивности линий I оценены визуально по десятибалльной шкале, а межплоскостные расстояния даны в кХ-единицах.

соты, представленной щebinистой тундрой. Птицы держались порознь друг от друга на сравнительно небольшой площади — около одного квадратного километра. 5 августа старший хрустан с одним птенцом в возрасте около десяти дней встречен в районе р. Хойто-Улзэт, в слабо всхолмленной щebinисто-дрнадовой тундре, на высоте 2400 м над ур. моря. На берегах озера поблизости держалась стайка из семи взрослых птиц.

Приведенные данные свидетельствуют о гнездовании хрустана в горах южного Прибайкалья.

2. Домовой сыч (*Athene noctua plumipes* Swinchoe). Пара сычей встречена в конце июля на скалах степного гребня хребта со стороны средней части восточного берега оз. Гусино. Птицы упорно держались на одном месте, не улетая при вспугивании. Видимо, поблизости, в нише песчаных скал, находилось гнездо с птенцами. Другая пара обнаружена при сходных обстоятельствах западнее оз. Гусино. Настоящее местонахождение домового сыча в Западном Забайкалье расположено севернее известной окранны его ареала на границе с Монголией.

3. Большая чечевича (*Erythrina rubicilla kobdensis* Suschlin). Достоверных данных о гнездовании большой чечевичи в горах Средней Сибири до последнего времени не было. Нами большая чечевича в гнездовой период обнаружена на гольцах Тункинских и Китойских Альп (Восточный Саян). В Тункинских Альпах одна пара встречена у истоков р. Хобок, на каменных россыпях гольцового пояса (21 июня). Другая пара наблюдалась 17 июля в верховье р. Ара-Хубут на каменном крутом склоне в нижней части гольцового пояса. 19 июля, когда еще лежал недавно выпавший снег, одна взрослая самка кормилась на проталине в кедровом редколесье у верхней границы леса в верховье рч. Баром-Гол. У нее оказалось развитое наседное пятно. Наконец, 29 июля один взрослый самец сидел на крыше юрты у верхней границы леса на берегу р. Ехэгэр. В Китойских Альпах большие чечевичи в июле встречены у верхней границы леса в среднем течении р. Саган-Сайр и в верховье р. Оспа (Оюта).

4. Рыжая овсянка (*Emberiza rutila* Pall.). Западная граница распространения этого вида до сих пор выяснена недостаточно. Нами обнаружена на гнездовье в юго-восточной части Саян. Здесь обитает в ряде пунктов Тункинской долины протяженностью около 200 км, близ сел: Быстрое, Тибилти, Улябор и Хойтогол. Раньше Тункинская долина орнитологами посещалась, но несмотря на это, рыжая овсянка обнаружена не была. Поэтому не исключена возможность того, что она проникла сюда недавно, в последние два-три десятилетия, из сопредельной котловины Байкала при своем прогрессивном расселении с востока на запад. Видимо, по этой причине рыжие овсянки более обычны в восточной части Тункинской долины.

Они обитают на положительных формах рельефа, в горы поднимаются примерно до 1400 м абс. высоты, далеко не достигая верхней границы леса. Излюбленным местопребыванием их являются лиственничные или смешанные сосново-лиственничные и кедрово-лиственничные леса со вторым ярусом из березы и травяным или мохово-багульниковым наземным покровом. Подлесок в местах обитания рыжей овсянки может быть образован даурским рододендромом и кустарниковой ольхой.

Гнездятся рыжие овсянки преимущественно небольшими скоплениями — по три-шесть пар на удалении 50—200 м друг от друга. 20 июня найдено гнездо с четырьмя средне насиженными яйцами в сосново-березово-лиственничном лесу с густым подлеском из даурского рододендрона и кустарниковой ольхи. Оно помещалось на земле, у основания куста рододендрона, было построено из прошлогодней травы, при этом лоток был выложен более тонким материалом. Наружный диаметр гнезда — 105 мм, высота 50 мм; диаметр лотка 65 мм, глубина 40 мм. Размер яиц 20,0—21,1×14,7—15,0 мм, в среднем 20,6×14,8 мм. Скорлупа глянцевая; по белесому зеленовато-серому фону густо расположены крупные расплывчатые бурые пятна и более темные росчерки. Выводки хорошо летающих молодых встречены 20 июля, но 8 июля птенцы еще находились в гнездах.

Основу питания рыжей овсянки в летний период составляют насекомые. Она охотно поедает волосатых гусениц. Начиная с середины августа, стайки рыжих овсянок постоянно отмечались в очаге массового размножения сибирского шелкопряда, где питались в значительной мере гусеницами этого вредителя.

5. Садовая овсянка (*Emberiza hortulana* L.). Обнаружена в Прибайкалье пока лишь в единственном пункте — у с. Монда, расположенного в Тункинской долине, среди гор юго-восточной окранны Саян. Несколько поющих самцов наблюдалось здесь на каменных степных склонах с единичными лиственницами, на высоте около 1350 м над ур. моря, с 12 по 15 июня. Птицы держались поодиночке, пели, сидя на камнях, реже на сухих веточках деревьев. Самки в это время были заняты, видимо, насиживанием яиц. У добытого самца семенники оказались увеличенными в размерах.

6. Овсянка Годлевского (*Emberiza godlewskii godlewskii* Tacz.). Гнездится на скалистых оstepненных склонах в ущелье среднего течения р. Иркут. Здесь найдена на гнездовье около устья рч. Взъемной (51°52' с. ш., 103°17' в. д.) 18 и 19 июля на затерянном среди тайги крутом скалистом оstepненном склоне с единичными соснами и кустарниками. Несколько самцов пели, сидя порознь на выступах скал или на сухих нижних ветвях деревьев. У добытых экземпляров семенники были сильно увеличе-

ны в размерах. Из самок замечена лишь одна, остальные, видимо, сидели на яйцах. Два других поющих самца в эти же дни встречены на скалах на правом берегу Иркуты, в 2 км выше устья Взъемной.

До сих пор на гнездовье этот вид в Прибайкалье не был известен.

В послегнездовой период, с 24 по 29 сентября, стайки овсянок Годлевского обнаружены в ряде пунктов среднего течения Иркуты, в ущелье между селами Быстрое и Моты. Как и летом, птицы держались на вкрапленных в тайгу скалистых оstepненных склонах с кустами караганы и кизильника и с единичными деревьями.

7. Красноухая овсянка (*Emberiza cioides cioides* Brandt.). Красноухая овсянка обнаружена нами на гнездовье в юго-восточном Предбайкалье и юго-западном Забайкалье: в долине Ангары от истока до города Ангарска, в низовье р. Иркут, в средней части западного побережья Байкала от мыса Крестовского до Ольхонских Ворот, и окрестностях оз. Гусино. Несмотря на спорадичность распространения, этот вид местами оказался обычным. Во всех указанных пунктах красноухая овсянка держится на открытых степных и оstepненных склонах с единичными деревьями и редкими кустарниками. Близ с. Усть-Балей многочисленные пары овсянок найдены также на слабо покатых водораздельных склонах, заросших вейником, на месте погибшего от пожара сосняка. Птицы наблюдались в одних и тех же стациях с середины марта по середину октября. Не исключена возможность, что они живут здесь оседло. Основу питания в мае и летом составляют насекомые, ранней весной и поздней осенью — семена трав.

Разбивка на пары у красноухих овсянок в окрестностях Иркутска происходит во вторую декаду апреля. Около середины мая они приступают к постройке гнезд. Так, 13 мая встречена птица со строительным материалом в клюве. В третью декаду июня в средней части западного побережья Байкала овсянки уже носили корм к гнездам. Хорошо летающие выводки молодых в окрестностях оз. Гусино наблюдались в последних числах июля.

Интересны взаимоотношения красноухих овсянок и белошапочных (*E. leucoccephalos leucoccephalos* Gmel.). Последние в условиях Предбайкалья обитают на опушках леса, в редколесье и зарослях кустарников, на открытых склонах с редкой древесной растительностью. Однако в местах, заселенных красноухими овсянками, белошапочные овсянки всегда отсутствуют, хотя в других пунктах охотно гнездятся в сходных условиях.

Стремление избегать друг друга проявляется также во взаимоотношениях между белошапочной и родственной ей обыкновенной овсянкой (*Emberiza citrinella erythrogastris* Viehm.). Так, долина р. Иркут от дер. Смоленщина до приустьевой части занята обособленной популяцией обыкновенной овсянки. Она гнездится здесь на днище долины, у зарослей высоких кустарников, разбросанных с единичными деревьями по сухому лугу. Несмотря на то, что белошапочная овсянка речных долин не избегает, на этом участке она отсутствует и появляется лишь на коренных склонах и соседних водоразделах.

8. Рогатый жаворонок (*Eremophila alpestris brandti* Dress.). Три гнездящиеся пары обнаружены в первой половине июля на гольце Бешечном Хамар-Дабана, на плоском верхе хребта около 2000 м абс. высоты, в слегка каменной щebinисто-лишайниковой тундре с дрнадой. Самцы пели, сидя на бугорках или камнях. У добытых экземпляров семенники оказались увеличенными. Самки были мало заметны. По-видимому, они в это время были заняты насиживанием яиц.

Это — первая находка подвидов в высокогорьях Средней Сибири. Ранее он был известен здесь лишь в степях Забайкалья и на о-ве Ольхон на Байкале.

22 и 23 мая пара белогорлых рогатых жаворонок обнаружена также в Предбайкалье в 38 км от Иркутска, у с. Оек, на вытоптанных песчаных буграх со степной растительностью. Кроме того, нашими наблюдениями установлено, что *E. alpestris brandti* Dress. обитает также в средней части западного побережья Байкала от мыса Крестовского до Малого моря. Здесь рогатый жаворонок является характерной птицей ландшафта, обитающей в всхолмленной каменной дерновинно-мелкозлаковой степи. У добытой 19 июня самки было хорошо развито наседное пятно. У другой птицы 20 июня фолликул оказался величиной с яйцо. 27 июня найдено гнездо на каменном степном склоне. Оно было расположено сбоку куртинки ленской овсяницы, целиком построено из травы злаков, сверху ничем не защищено. Гнездо содержало три средние насиженных яйца. Размер лотка: 6×3,5 см.

9. Сорокопут-жулан (*Lanius cristatus speculigerus* Tacz.). Границы ареала этого подвидов не выяснены. В Сибири он известен в юго-восточном Забайкалье. Выводки хорошо летающих молодых в сопровождении сильно беспокоившихся родителей в конце июля неоднократно наблюдались нами в Западном Забайкалье, вблизи оз. Гусино. Птицы обитали в густых зарослях колючей караганы, высотой около 1,5—2 м, проносивших на лугах и среди степи по засоленным местам около озера и речек. Здесь же найдены выводки и добыты птицы, принадлежащие другому подвиду — *L. cristatus cristatus* Pall. На основании этого можно заключить, что окрестности оз. Гусино являются местом стыка в распространении обоих подвидов — северной и северо-западной

окраинной ареала *L. cristatus speculigerus* Tacz. и южным пределом в распространении *L. cristatus cristatus* Pall.

10. Сибирская пестрогрудка (*Bradypterus taczanowskius taczanowskius* (Swinhoe)). 13 июня пестрогрудки найдены нами на юго-западном берегу Байкала, близ пос. Листвянка. Они часто встречались на поросшем травой крутом прибрежном склоне с низкими кустиками таволги средней. Держались в траве, по две-три вместе. К себе подпускали на расстояние до одного шага, затем отлетали на несколько метров и, подобно мышам, проворно убегали по земле. На росшие поблизости деревья пестрогрудки не садились. Видимо, происходила разбивка их на пары.

Помимо этого, сибирская пестрогрудка оказалась обычной в долине Верхней Тибильтинки — правого притока р. Иркут. Она обитает здесь в зарослях иволистной таволги и кустарниковой лапчатки, образующих островки кустарников среди сырого луга, и на опушках леса.

17 июня у добытой самки обнаружено почти сформированное яйцо. 20 июня найдено гнездо с одним яйцом. Оно находилось на опушке березняка в заболоченных зарослях кустарников, между стеблями основания куста иволистной таволги, так что дно гнезда чуть касалось земли. Гнездо очень рыхлое, свитое из прошлогодних травинки. Свою форму оно сохраняло благодаря тому, что было окружено стеблями таволги и крупных трав. Лоток устроен более тонкими травинками. Наружный диаметр гнезда — 85 мм, внутренний — 60 мм; высота гнезда — 45 мм, глубина лотка — 33 мм. Наблюдениями установлено, что самка откладывала по одному яйцу каждый день. Полная кладка состояла из 5 яиц размером 18,6—19,0 × 13,1—13,5 мм, в среднем 18,8 × 13,3 мм. Скорлупа слегка блестящая, белая, с мелкими коричнево-бурыми крапинками и более редкими серо-фиолетовыми размытыми пятнышками, у некоторых яиц с одним-двумя темно-бурыми росчерками на тупом конце. Крапинки и пятнышки собраны гуще на тупом конце и образуют здесь венчик или сплошное темное пятно.

Пение можно было слышать вплоть до середины июля. Оно доносилось в вечерние сумерки из густых зарослей кустарников у опушки леса, на краю пойменного луга. Песня — продолжительный «деревянный» скрип, наподобие стрекотанья.

11. Дроздовидная камышовка, (*Acrocephalus arundinaceus orientalis* (Temm. et Schleg.)). Несколько сильно беспокоившихся, несомненно, гнездовых пар нами встречено с 25 по 31 июля в Западном Забайкалье в зарослях тростника на оз. Тамча, расположенном у юго-восточной окраины оз. Гусиного (51°06' с. ш., 106°21' в. д.). Один взрослый самец добыт.

12. Краснобрюхая горихвостка, (*Phoenicurus erythrogaster grandis* (Gould.)). Два выводка хорошо летающих молодых в сопровождении обоих родителей наблюдались 9—11 июля на каменистых россыпях гольца Бешечного и в подгольцовом поясе у сопки Маргасанской. Это первая находка вида на Хамар-Дабане. Гнездовой стаей краснобрюхой горихвостки являются, однако, не каменистые россыпи, а утесы и скалы гольцов. В этих местообитаниях горихвостки в гнездовое время малочисленны, наблюдались нами в высокогорьях Тункинских и Китойских Альп. Насиживание яиц приходится здесь на вторую половину июня.

Восточно-Сибирский филиал
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
28/IV. 1959

И. Г. КОЛОМНЕЦ, А. Б. ГУКАСЯН

РОЛЬ МУХ-САРКОФАГИН В РАСПРОСТРАНЕНИИ СЕПТИЦЕМИИ СИБИРСКОГО ШЕЛКОПРЯДА

Изыскание эффективных методов борьбы с сибирским шелкопрядом относится к числу важнейших задач лесного хозяйства Сибири.

В настоящее время в практике защиты лесов широко применяется авиационно-химический метод с использованием дустов и эмульсий дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ). Недостатки этого метода, такие как низкая токсичность яда для взрослых гусениц вредителя, сравнительно высокая стоимость опрыскивания единицы площади леса, зависимость от погоды, сильное отрицательное воздействие на полезную энтомофауну и другие, обязывают, наряду с совершенствованием авиационно-химического метода, изыскивать новые, избирательно действующие средства борьбы. Перспективным в этом отношении является биологический метод борьбы, основанный на использовании паразитических насекомых и патогенных микроорганизмов.

В последние годы в Биологическом институте Сибирского отделения АН СССР ведутся исследования патогенной микрофлоры сибирского шелкопряда с целью использования наиболее вирулентных культур в борьбе с вредителем. Предварительные итоги

полевых испытаний патогенных микробов [1] показали, что применяя пятикратную культуру в концентрации 1 млрд. клеток в 1 мл *Bacillus dendrolimus* Tal., полученной из Иркутска, и патогенной культуры, выделенной из гусениц вредителя в Причумылье (Томская область), но еще не имеющей точного определения, удается вызывать гибель взрослых гусениц от 86 до 97%, однако даже при многократном внесении возбудителей болезни в один и тот же участок темнохвойного леса вызвать эпизоотию не удалось. Миграции больших гусениц из инфицированных участков леса в соседние незараженные участки, о чем неоднократно сообщал в своих работах Е. В. Талалаев [2—4], не было.

Наблюдения показали, что гусеницы, инфицированные даже малыми дозами возбудителя (500, 1000, 5000, 1 000 000, 2 млрд. и 5 млрд. клеток в 1 мл эмульсии) теряют способность к передвижению и погибают.

Распространению инфекции в лесу препятствуют также фитонцидная способность хвоя, усиливающаяся при скусывании ее гусеницами [5] в периоды интенсивного питания.

В процессе опытов мы обратили внимание, что в инфицированных очагах трупы гусениц часто посещались мухами из семейства *Sarcophagidae* и заселяли их на 60—65%. В связи с этим мы поставили задачу изучить видовой состав этой группы саркофагин, основные черты их биологии и выяснить значение этих мух как переносчиков и передатчиков бактерий.

Литература по биологии и метаморфозу саркофагин весьма ограничена. Изучение группы затруднялось тем, что определение самок в большинстве случаев было невозможно. Только последняя работа Л. Н. Гирфановой [6] теперь облегчает эту задачу.

В районах массового размножения сибирского шелкопряда обычными видами фауны *Sarcophagidae* являются *Pseudosarcophaga affinis* Fall., *Parasarcophaga pseudoscaparia* Kram., *Parasarcophaga uliginosa* Kram., *Parasarcophaga harpax* Fall., *Kramerea schutzei* Kram., *Parasarcophaga tuberosa* Pand., *Parasarcophaga albiceps* L., *Parasarcophaga scoparia* Kram. и *Sarcophaga carnaria carnaria* L.

Перечисленные виды саркофагин, кроме двух последних, связаны с вредными лесными насекомыми. Они выводились [7] из куколок сибирского шелкопряда (*Dendrolimus sibiricus* Tscheltv.), непарного шелкопряда (*Porthetria dispar* L.), ивового волнянки (*Stilpnotia salicis* L.), монашенки (*Ocnaria monacha* L.), античной волнянки (*Orguia antiqua* L.), боярышницы (*Aporia crataegi* L.) и других бабочек.

Следуя за своими хозяевами в зеленые насаждения населенных пунктов, мухи залетают в жилые помещения и регистрируются как синантропные формы.

В биологии рассматриваемых видов много общего. Все они живородящи и откладывают своих личинок преимущественно на малоподвижные стадии вредителей: куколки, окукливающихся гусениц и больших гусениц. Являясь частью копрофаги, личинки этих мух могут развиваться в трупах. Все эти обстоятельства свидетельствуют о меньшей приспособленности к паразитизму в сравнении с тахинами, хозяйственное значение которых в регулировании численности вредных насекомых гораздо больше.

Л. Н. Гирфановой удалось наблюдать заражение саркофагинами здоровых гусениц непарного шелкопряда и искусственно размножить мух на них.

В отличие от европейских районов, где представители этой группы двукрылых развиваются в нескольких поколениях в течение года, в условиях Томской, Тувинской и Иркутской областей, по нашим наблюдениям, саркофагины развиваются в одногодной генерации и зимуют в стадии пупария.

У *Parasarcophaga uliginosa* Kram. и *Pseudosarcophaga affinis* Fall. наблюдалось единичное отрождение мух поздней осенью в год окукливания.

Как правило, мухи летают в июне и в июле. В наших сборах из Томской области преобладающим был *Parasarcophaga uliginosa* Kram. (летает весь июль). На втором месте по численности представлены *Parasarcophaga pseudoscaparia* Kram. (летает со середины июня до середины июля). *Kramerea schutzei* Kram. в сборах встречается весь июнь и июль, но в незначительном количестве. Другие виды встречались редко.

Для откладки личинок самки через отверстие, не заплетаемое гусеницей, забирются в кокон сибирского шелкопряда, но можно наблюдать откладку и снаружи кокона. Это чаще бывает, когда куколка мертвая и из нее вытекает жидкость. Плодовитость саркофагин небольшая, обычно до 50 личинок на самку. Личинки активно вбуравливаются через покровы вредителя.

В куколках сибирского шелкопряда наблюдается до 43 личинок *Pseudosarcophaga affinis* Fall. и не более 9 личинок других видов. В куколках мелких бабочек количество развивающихся личинок меньше.

Развитие личинок продолжается 7—9 дней, после чего они оставляют хозяина, падают с деревьев и окукливаются под лесной подстилкой.

Личинки саркофагин приспособлены к некрофагии, хищничеству, паразитизму и к совместному паразитизму. Особенно часто можно наблюдать развитие личинок этих мух совместно с личинками наездника *Iseropus stercorator* F., паразитирующего у гусениц сибирского шелкопряда.

В возникающих очагах массового размножения сибирского шелкопряда числен-

ность саркофагии обычно невелика. Количество заселенных ими особей вредителя бывает в пределах 3—10%. В инфицированных бациллой очагах шелкопряда и в очагах, затухающих под влиянием распространившихся паразитов и, особенно болезней, мухи заселяют более половины гусениц и куколок.

С целью выяснения роли саркофагии в распространении болезни среди гусениц шелкопряда в инфицированных очагах были подвергнуты бактериологическому исследованию взрослые стадии саркофагии, отловленные в инфицированных и в неинфицированных очагах, и взрослые стадии и личинки мух, развившиеся на гусеницах, погибших от заражения бациллой.

У взрослых стадий выяснялось наличие возбудителя болезни в меконии, экскрементах и на лапках. Для этой цели делался посев на МПА из мекония отрождающихся мух, из кишечника, экскрементов и выращивалась микрофлора, поселяющаяся на лапках мух. В работе использованы три вида саркофагии *Parasarcophaga uliginosa* Kram., *P. pseudoscaparia* Kram. и *Kramerea schutzei* Kram.

Из отловленных в лесу мух, поскольку определение самок *P. uliginosa* и *P. pseudoscaparia* было затруднено, бактериологическому исследованию подвергались самцы, которые определялись по Б. Б. Родендорфу [8]. Их было отловлено в общей сложности свыше 60 экземпляров. Самки подвергались исследованию только в случае их поимки in corpora, и вид в этом случае определялся по самцу. Было отловлено по 2 самки каждого вида. Определение самок *Kramerea schutzei* по наличию волосков на проплевках не составляло труда.

Количество мух, выведенных из заселенных куколок шелкопряда, практически было не ограниченным для нашей работы.

Ложнококоны содержались в стерильных чашках Петри и бюксах. Отродившиеся мухи выделяли меконий на стенках посуды, что позволяло производить его смыв стерильной водой с помощью пипетки и посев на питательные среды. Таким же способом исследовалась жидкость, остающаяся в пупарии после выхода imago.

Для исследования микрофлоры кишечника производилось анатомирование в боксе. Посев из экскрементов производился от мух, содержавшихся в стерильных чашках Петри, таким же образом, как и из мекония.

Для проверки вирулентности выделенных культур производился смыв культуры. Эмульсией проводилось инфицирование корма для здоровых гусениц. Опыты ставились с контролем.

Результаты бактериологического исследования личинок саркофагии, развившихся в трупах инфицированных гусениц

Культура	Колич. гусениц в опыте	Погибло от заражения	Заселено мухами	Наличие возбудителя в организме мух
<i>Bacillus dendrolimus</i> Tal. (иркутский штамм)	1000	85	60	100
<i>Bacillus</i> sp. (причудимский штамм)	1000	97	60	100
Контроль	1000	10	8	—

Для бактериологического исследования личинок был использован материал, собранный в искусственно созданном очаге заражения. Результаты опытов, представленные в таблице, показывают, что гибель гусениц шелкопряда при опрыскивании хвои культурой различных штаммов бациллы была большой. Количество трупов, заселенных личинками мух, было одинаковым и составляло 60%. Как и следовало ожидать, из кишечника всех исследованных личинок мух выселился возбудитель заболевания. Взрослые формы, полученные из этой партии личинок, в меконии и в кишечнике также содержали возбудителя болезни. Метаморфоз мух сказался только в некотором снижении вирулентности исходной культуры, но не изменил его природы. Морфологические, физиологические и биохимические свойства бациллы сохранялись, а при пассаже через организм гусениц повышалась вирулентность.

Большой интерес для нас представляло выяснение возможности переноса и передачи инфекции имагинальной формой.

Для этой цели выловленные в здоровом лесу мухи помещались на 1 час в чашки Петри с МПА. Затем посева культивировались при 26°C и выросшие колонии исследовались, но патогенный возбудитель не был обнаружен.

В другой серии опытов мухи помещались в чашки Петри с пятисуточной культурой испытуемой бациллы. Через час они переносились: часть в садочек со здоровыми гусеницами, а другая часть в чашки Петри с МПА. На 5 день совместного нахождения

с мухами гусеницы погибли от заражения корма на 50% и имели такие же симптомы болезни, как в зараженных очагах в лесу. Из трупов погибших гусениц и хвои, находившейся в садке, была выделена исходная культура, что было подтверждено повторным заражением здоровых гусениц.

Чтобы судить о количестве возбудителя, которое могут переносить мухи на лапках, выращенные на МПА колонии были сматы физиологическим раствором, а затем в камерах Тома — Цейса было подсчитано общее количество микроорганизмов. В другом варианте в чашку Петри, заранее засеянную культурой бациллы, помещалась лапка мухи, притиралась в стерильной воде, и методом разведения определялось общее количество бацилл на лапке. Таким образом было установлено, что на лапке может оказаться 10^8 — 10^{12} клеток возбудителя болезни. В аналогичном опыте с притиранием лапки с водной эмульсией бациллы, содержащей 5 млрд. клеток в 1 мл, количество клеток на лапку не превышало 10^4 .

Была исследована также продолжительность сохранения вирулентности бациллы в меконии, выделенном мухой после отрождения. Оказалось, что она сохраняется в течение 3—5 месяцев, не теряя патогенности.

Выполненная работа позволяет сделать следующие выводы:

1. Мухи — саркофагии *Parasarcophaga uliginosa* Kram., *Parasarcophaga pseudoscaparia* Kram., *Kramerea schutzei* Kram., являются переносчиками возбудителя септицемии гусениц сибирского шелкопряда *Bacillus dendrolimus* Tal. и *Bacillus* sp. (причудимский штамм).

2. Увеличение доли куколок шелкопряда, заселенных саркофагами, свидетельствует о приближающемся затухании вспышки массового размножения вследствие распространения болезней.

3. Ложнококоны исследованных саркофагии служат аккумуляторами возбудителя болезни в природе.

Биологический институт
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
25/VI 1959

ЛИТЕРАТУРА

- А. Б. Гукасян, Н. Г. Коломнец, Опыт использования шелкопрядной бациллы в борьбе с сибирским шелкопрядом. Журн. Лесное хозяйство, № 1, 1957.
- Е. В. Талалаев, Септицемия гусениц сибирского шелкопряда. Микробиология, XXV, в. 1, 1956.
- Е. В. Талалаев, О воспроизведении эпизоотии септицемии у гусениц сибирского шелкопряда. I. Энт. обзор., 1957, XXXVI, в. 4; II. Энт. обзор. XXXVII, 1958, в. 3.
- Е. В. Талалаев, Бактериологический метод борьбы с сибирским шелкопрядом. Лесное хозяйство, № 1, 1957.
- Л. Н. Гирфанова, Материалы к морфологии паразитических двукрылых Башкирских компонентов на возбудителя болезни сибирского шелкопряда. Изв. Сиб. отд. АН СССР, № 7, 1958.
- Л. Н. Гирфанова, Материалы к морфологии паразитических двукрылых Башкирии. Сб. Иссл. очагов вредителей леса Башкирии, Уфа, 1958.
- Н. Г. Коломнец, Паразиты вредных лесных насекомых Сибири. Энт. обзор., XXXVII, вып. 3, 1958.
- Б. Б. Родендорф, Насекомые двукрылые сем. *Sarcophagidae*. «Фауна СССР», т. XIX, в. 1, М.—Л., Изд. АН СССР, 1937.

ХРОНИКА

**ПЕРВОЕ НАУЧНО-КООРДИНАЦИОННОЕ СОВЕЩАНИЕ
ПО ПРОБЛЕМЕ РЕЗЕРВОВ РОСТА
ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТРУДА И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ТРУДОВЫХ РЕСУРСОВ В НАРОДНОМ ХОЗЯЙСТВЕ
СИБИРИ И ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА**

Важнейшими условиями успешного решения этой проблемы являются глубокое изучение опыта организации социалистического производства, всесторонняя разработка научных методов организации труда, экономия рабочего времени, вовлечение в общественное производство массы трудоспособного населения.

Непосредственно с ними связана новая область экономических исследований—изучение внеабочего, в том числе свободного времени трудящихся.

12—14 ноября 1959 г. в Новосибирске состоялось организованное Институтом экономики и организации промышленного производства Сибирского отделения АН СССР, при участии Сибирского филиала Всесоюзного института экономики сельского хозяйства, Первое научно-координационное совещание, на котором подведены первые итоги научно-исследовательских работ и координации научной деятельности занятых этими исследованиями организаций, обсуждены общие и частные методики выявления резервов роста производительности труда и рационального использования трудовых ресурсов, выработаны общие методические и организационные принципы исследований.

Всего в совещании приняло участие более 300 человек, представлявших плановые и статистические органы Российской Федерации, ВЦСПС, научно-исследовательские институты, экономические кафедры вузов Урала, Сибири и Дальнего Востока, совнархозы и крупнейшие промышленные предприятия Новосибирского, Кемеровского и Красноярского экономических административных районов.

Кроме пленарных заседаний, на которых заслушивались основные доклады, работали секция резервов роста производительности труда в промышленности, секция балансов трудовых ресурсов по основным районам и отраслям промышленности и секция трудовых ресурсов и сокращения издержек производства в сельском хозяйстве Сибири.

Всего было заслушано более 60 докладов и сообщений, охватывающих широкий круг вопросов по проблеме в целом и представляющих значительный научный и практический интерес.

Участники совещания одобрили инициативу Института экономики и организации промышленного производства СО АН СССР в союзе научно-координационного совещания и рекомендовали проводить подобные совещания ежегодно, а кроме того, организовывать специальные совещания по отдельным частям изучаемой проблемы (баланс трудовых ресурсов, внеабочее время, методы изучения рабочего времени и т. д.).

Первоочередной задачей, по мнению совещания, в координации научных работ является объединение усилий работников научных учреждений, вузов, плановых, статистических и хозяйственных органов, профсоюзных организаций и создание с этой целью творческих коллективов в крупных промышленных и научных центрах Сибири и Дальнего Востока для разработки отдельных вопросов, вытекающих из общей проблемы.

Совещание призвало всех научных и практических работников к активному участию в разработке генерального плана развития производительных сил Востока страны. Учитывая задачи дальнейшего подъема сельского хозяйства Сибири, намечаемые семилетним планом, совещание отметило особое значение теоретической и практической разработки проблемы повышения производительности труда и снижения на единицу продукции сельскохозяйственного производства; призвало экономистов-аграрников и организаторов сельскохозяйственного производства Сибири максимально сосредоточить свои усилия на исследованиях в области повышения производительности труда и улучшения использования трудовых ресурсов в колхозах и совхозах Сибири.

Совещание отметило слабую разработанность многих экономических вопросов, непосредственно относящихся к проблеме роста производительности труда: отсутствия законченной методики анализа резервов роста производительности труда, явного несо-

ответствия между потенциальными возможностями мобилизации резервов промышленности и их использованием в интересах народного хозяйства.

Совещание рекомендовало Новосибирскому, Красноярскому и Иркутскому совнархозам учесть в своих перспективных планах резервы и мероприятия по повышению производительности труда, отмеченные на конференциях, проведенных в 1959 г. совнархозами совместно с профсоюзами и Институтом экономики и организации промышленного производства СО АН СССР.

Совещание отметило, что существующий на предприятиях учет не отражает действительных потерь рабочего времени, в частности, внутрисменных потерь, а следовательно, не способствует выявлению имеющихся резервов производительности труда и использования оборудования.

Совещание рекомендовало ЦСУ РСФСР, в целях улучшения учета использования рабочего времени, рассмотреть вопрос о привлечении данных массовых наблюдений (фотографии рабочего дня, самофотографии) для оценки действительных потерь рабочего времени на промышленных предприятиях.

Совещание отметило, что в распределении и использовании трудовых ресурсов Сибири имеются крупные недостатки, которые выражаются в повышенных против средних по Союзу показателях текучести рабочей силы, занятой в общественном производстве, в больших размерах неорганизованного движения населения из Сибири в южные и центральные районы Союза, а также в более высоком удельном весе трудоспособного населения, занятого только в домашнем и личном подсобном хозяйстве.

Совещание обратилось с просьбой к Госплану РСФСР разработать совместно с Институтом экономики и организации промышленного производства СО АН СССР конкретные предложения для Правительства по преодолению отставания районов Сибири и Дальнего Востока в уровне жилищно-бытового и социально-культурного обслуживания населения, улучшению размещения производства с точки зрения наиболее полного использования трудовых ресурсов по микрорайонам и внутриобластным зонам.

Совещание отметило, что перестройка управления промышленностью и строительством требует дальнейшего совершенствования территориального планирования труда, более широкого применения балансового метода.

По мнению совещания, в условиях развернутого строительства коммунизма, когда за счет неуклонного сокращения рабочего дня, все более увеличивается количество внеабочего, в том числе свободного времени, изучение путей более рационального использования этого времени становится острой необходимостью и приобретает исключительное социально-экономическое значение.

Совещание отметило теоретический и практический интерес ряда работ, выполняемых по координационному плану в вузах и исследовательских учреждениях Сибири и Урала, в частности, по специализации и кооперированию (кафедра экономики машиностроения Уральского политехнического института), по выявлению резервов роста производительности труда на предприятиях (кафедра советской экономики Новосибирской высшей партийной школы и Сибирский научно-исследовательский институт лесного хозяйства и лесозащиты), по вопросу о факторах роста производительности труда (кафедра политэкономии Новосибирского инженерно-строительного института), по изучению бюджетов времени трудящихся (Красноярская высшая партийная школа) и др.

Для научно-методического руководства исследовательскими работами по проблеме «Резервы роста производительности труда и использование трудовых ресурсов в промышленности Сибири и Дальнего Востока» совещание избрало научный Совет под председательством чл.-корр. АН СССР Г. А. Пруденского. В состав Совета вошли представители научно-исследовательских институтов, вузов, совпрофов, совнархозов, Госплана РСФСР, ЦСУ РСФСР и др.

В. Н. Васильев

О ПРОВЕДЕНИИ 100-ЛЕТНЕГО ЮБИЛЕЯ
ОСНОВАТЕЛЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
АКАДЕМИКА Н. С. КУРНАКОВА

6 декабря 1960 г. исполняется 100 лет со дня рождения основателя физико-химического анализа академика Николая Семеновича Курнакова. Н. С. Курнаков создал крупную школу исследователей в области общей и неорганической химии. Его работа по металлическим сплавам и солям явилась основой для создания физико-химического анализа. Принципы физико-химического анализа были приложены Н. С. Курнаковым и его учениками к изучению безводных систем и систем, образованных органическими соединениями. Работы Н. С. Курнакова способствовали созданию ряда новых производств, а также изучению и использованию отечественного материального сырья.

Научная общественность нашей страны широко отмечает 100-летний юбилей со дня рождения замечательного ученого.

По решению Бюро Президиума Сибирского отделения Академии наук СССР создана комиссия по подготовке и проведению в Сибирском отделении АН СССР 100-летнего юбилея со дня рождения основателя физико-химического анализа академика Н. С. Курнакова в следующем составе:

1. А. В. Николаев — член-корр. АН СССР (ИНХ СО АН СССР, Новосибирск), председатель комиссии.
2. Б. В. Птицын — д-р хим. наук (ИНХ СО АН СССР, Новосибирск).
3. В. Т. Быков — д-р хим. наук (ДВФ СО АН СССР, Владивосток).
4. А. П. Бунтин — д-р хим. наук (Томский гос. университет, Томск).
5. Б. В. Тронов — д-р хим. наук (Томский политехнический институт, Томск).
6. А. Т. Логвиненко — канд. хим. наук (ХМИ СО АН СССР, Новосибирск).
7. Ю. П. Никольская — канд. хим. наук (ХМИ СО АН СССР, Новосибирск).
8. Е. С. Петров (ХМИ СО АН СССР, Новосибирск).
9. К. А. Бессонов — канд. техн. наук (Институт гидродинамики СО АН СССР, Новосибирск).
10. И. А. Решетников — канд. хим. наук (Медицинский институт, Иркутск).
11. О. Н. Бреусов — канд. хим. наук (ИНХ СО АН СССР, Новосибирск).
12. Ф. В. Юшина (Новосибирское отделение ВХО им. Д. И. Менделеева).
13. А. А. Опаловский — канд. хим. наук (ИНХ СО АН СССР, Новосибирск), ученый секретарь комиссии.

В декабре 1960 г. в Новосибирске состоится юбилейная конференция по физико-химическому анализу, посвященная 100-летию со дня рождения академика Н. С. Курнакова. Просьба заявки на конференцию и тезисы докладов направлять в адрес комиссии до 1 сентября 1960 г.

Объявляется конкурс на лучшую работу. Работа, направляемая на конкурс, должна представлять собой оригинальное исследование, выполненное методами физико-химического анализа. Ранее опубликованные работы на конкурс не принимаются. Устанавливается шесть премий в следующих размерах:

- 1 премия (одна) — 3 тыс. руб.,
- 2 премия (две) — 2 тыс. руб.,
- 3 премия (три) — 1 тыс. руб.

Кроме того, лучшие работы отмечаются юбилейными грамотами. Срок подачи заявок на конкурс с приложением текста работы и решения совета не позднее 1 сентября 1960 г.

Просьба направлять материал в адрес комиссии. Ваши статьи будут печататься в журнале «Известия Сибирского отделения АН СССР».

О П Е Ч А Т К И

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
6	Табл. 2, графа 4, строка 7 снизу	12,51	12,61
16	14 сверху	где σ	где σ
24	17 снизу, в формуле (6)	$= \int_{(L)} \frac{x'^2 dm}{2} + \int_{(L)} \frac{y'^2 dm}{2}$	$= \int_{(L)} \frac{x'^2 dm}{2} + \int_{(L)} \frac{y'^2 dm}{2}$
36	В подписи к рис. 6	$F = (F \cdot v_{cp}^0)$	$F = F(v_{cp}^{(0)})$
47	19 сверху	$a = 3,42 V(\sigma) \kappa X$	$a = 3,42(\sigma) \kappa X$
63	Табл. 1, графа pH = 9,6, строка 6 снизу	1 — 0,69	— 0,69
64	Табл. 2, в заголовке	α -аланин-N-дикуеусной (V)	α -аланин-N-дикуеусной (VI)
64	Табл. 2, в графе pH = 4,6, строки 6, 7 снизу	0,61 0,48	— 0,61 — 0,48
65	Табл. 3, графа pH = 4,6, строка 3 снизу	0,02	— 0,02
66	Табл. 4, графа pH = 9,6, строка 6 снизу	0,53	— 0,53
94	Табл. 7, графа 9, 13 снизу	41,79	49,79
122	25 снизу	Б. В. Птицын	Б. В. Птицын

Кроме того, лучшие работы отмечаются юбилейными грамотами. Срок подачи заявок на конкурс с приложением текста работы и решения совета не позднее 1 сентября 1960 г.

Просьба направлять материал в адрес комиссии. Ваши статьи будут печататься в журнале «Известия Сибирского отделения АН СССР».

Адрес комиссии: г. Новосибирск, 99, Советская, 20, Институт неорганической химии СО АН СССР.

Комиссия:

6 дека
ческого ан
крупную ш
по металл
анализа. П
и его учен
соединения
водств, а

Науч
дня рожде

По р
создана к
летнего ю

Н. С. Кур

1. А.
председат

2. Б.

3. В.

4. А.

5. Б.

6. А.

7. Ю

8. Е.

9. К.

Новосибир

10. И

11. С

12. Ф

13. А. А. Опаловский — канд. хим. наук (ИНХ СО АН СССР, Новосибирск),
ученый секретарь комиссии.

В декабре 1960 г. в Новосибирске состоится юбилейная конференция по физико-химическому анализу, посвященная 100-летию со дня рождения академика Н. С. Курнакова. Просьба заявки на конференцию и тезисы докладов направлять в адрес комиссии до 1 сентября 1960 г.

Объявляется конкурс на лучшую работу. Работа, направляемая на конкурс, должна представлять собой оригинальное исследование, выполненное методами физико-химического анализа. Ранее опубликованные работы на конкурс не принимаются. Устанавливается шесть премий в следующих размерах:

- 1 премия (одна) — 3 тыс. руб.,
- 2 премия (две) — 2 тыс. руб.,
- 3 премия (три) — 1 тыс. руб.