



ВЕСТНИК

*Белорусского государственного
университета имени В. И. Ленина*

НАУЧНО-ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Издается с 1969 года
один раз в четыре месяца

СЕРИЯ II

ХИМИЯ

БИОЛОГИЯ

ГЕОГРАФИЯ

№ 3
ОКТЯБРЬ

Фундаментальная библиотека

БГУ



01152535

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

<i>Вечер А. А., Полещук П. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г.</i> Термодинамические свойства твердых растворов системы $\text{Bi}-\text{Sb}$	3
<i>Валевский Б. Л., Гуринович Н. И., Скоропанов А. С.</i> Термодинамическая оценка параметров однокомпонентных твердофазных систем, при которых их внутренняя энергия принимает минимальное значение	6
<i>Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Пташников Ю. Л.</i> Синтез и стереохимия замещенных 5-ацил-2-оксазолинов	10
<i>Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип, Жук Н. М.</i> Конденсация 2-формилоксиранов с некоторыми карбонильными соединениями	15
<i>Стасевич Г. З., Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Кудреватых М. В.</i> Взаимодействие ацетилоксиранов с альдегидами алифатического ряда	18
<i>Браницкий Г. А.</i> Новые методы приготовления катализаторов на носителях	20

БИОЛОГИЯ

<i>Сауткина Т. А., Левкевич О. А.</i> Сравнительно-анатомическое изучение <i>Glyceria fluitans</i> (L.) R. Br. и <i>Glyceria plicata</i> (Fries) Fries	26
<i>Кукулянская М. Ф., Хрипченко И. П., Коряго Л. А., Сулимова В. Л., Уварова О. А.</i> Об участии холинорецепторов в регуляции активности гексокиназы и холинэстеразы тканей крыс	29
<i>Чан Тхи Сыонг, Гриц Н. В., Фомичев А. Ю.</i> Мутагенный эффект озона в системе <i>Escherichia coli</i> K 12	32

ГЕОГРАФИЯ

<i>Павлович Л. А.</i> Белоруссия в семье братских республик	37
<i>Вашкевич Л. Ф.</i> Динамика подвижного кобальта в различных типах мелнированных почв стационара «Верховье р. Ясельды»	41
<i>Чертко Н. К.</i> Вынос химических элементов водами малых и средних рек БССР под влиянием осушительной и химической мелiorации	46
<i>Ковриго П. А.</i> Режим влажности воздуха над мелнированными торфяно-болотными почвами Припятского Полесья	51

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Сидерко В. М., Рогуля Г. П., Павлюченко Г. М., Капуцкий Ф. Н.</i> Вязкость растворов вторичного ацетата целлюлозы и его привитых сополимеров с полиметакриловой кислотой	55
<i>Петряев Е. П., Шлык В. Г., Ковалевская А. М., Слуцкая Р. Х., Киреев А. Г.</i> Радиационно-полимеризационная очистка сточных вод производственного объединения «Оргстекло»	56
<i>Асташко В. И., Воронаев Л. Е., Новиков Г. И., Жарский П. М.</i> Электропроводность системы $\text{KI}-\text{KOH}-\text{H}_2\text{O}$	58

РЕЦЕНЗИИ

<i>Гурин В. Н., Козловский Н. И., Драпеза А. И.</i> Методы математической биологии	60
--	----

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

Андрей Григорьевич Медведев (К 85-летию со дня рождения)	62
--	----

Главная редакционная коллегия журнала:

М. Д. ТИВО (*главный редактор*),
П. Н. БАРАНОВСКИЙ (*ответственный секретарь*), В. С. ГРИ-
ГОРЬЕВ, И. И. ЖБАНКОВА, В. Г. ИВАШИН, В. Г. РУДЬ
(*зам. главного редактора*), А. М. САРЖЕВСКИЙ, А. С. СУП-
РУН, И. Г. ТИЩЕНКО

Редакционная коллегия серии:

И. Г. ТИЩЕНКО (*ответственный редактор*),
С. М. ЗУБОВ, М. Ф. КУКУЛЯНСКАЯ (*ответственный секре-
тарь*), И. К. ЛОПАТИН, Е. Ф. ЛУНЕЦ, А. Г. МЕДВЕДЕВ,
Е. П. ПЕТРЯЕВ, А. Т. ПИКУЛЕВ (*зам. ответственного ре-
дактора*), В. В. СВИРИДОВ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, Ю. К. ФО-
МИЧЕВ, В. М. ШИРОКОВ, А. С. ШУКАНОВ, О. Ф. ЯКУШКО

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. И. ЛЕНИНА

Серия II, хим., биол., геогр., 1982, № 3

Редактор *И. П. Стрельченя*
Младший редактор *Г. М. Добыш*
Художественный редактор *Л. Г. Медведева*
Технический редактор и корректор *Г. И. Хмарук*

Сдано в набор 12.07.82. Подписано в печать 20.10.82. АТ 05759. Фор-
мат 70×108^{1/16}. Высокая печать. Усл. печ. л. 5,6. Уч.-изд. л. 6.01. Ти-
раж 655 экз. Заказ 1048.

Издательство Белорусского государственного университета имени
В. И. Ленина. 220048, Минск, проспект Машерова, 11. Адрес редак-
ции: 220080, Минск, Университетский городок, ул. Бобруйская, 7.
тел. 20-65-42.

Ордена Трудового Красного Знамени типография издательства ЦК
КП Белоруссии. 220041, Минск, Ленинский пр., 79.



УДК 536.63

А. А. ВЕЧЕР, П. А. ПОЛЕЩУК,
А. А. КОЗЫРО, А. Г. ГУСАКОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ Bi—Sb

Висмут и сурьма при обычном давлении обладают неограниченной взаимной растворимостью в твердом и жидком состояниях [1]. Твердые растворы системы Bi—Sb находят применение в полупроводниковой технике [2]. Эту систему можно рассматривать как модельную в теории металлических растворов, поскольку она образована из компонентов, которые отличаются размерами и массой атомов, но являются электронными аналогами с одинаковым типом кристаллической решетки. Следует ожидать поэтому, что отличие термодинамических свойств сплавов от идеальных будет обусловлено в основном деформацией кристаллической решетки при сплавообразовании. Висмут, сурьма и их сплавы являются интересными объектами для теории теплоемкости анизотропных веществ, так как уже при комнатной температуре их теплоемкость заметно превышает классический предел $3R$. Представляет интерес также надежное определение температур солидуса сплавов Bi—Sb.

Систематическое калориметрическое исследование сплавов Bi—Sb в широком интервале температур и составов до сих пор не проводилось. Гегузин и Пинес [3] измерили теплоемкость C_p сплава 37 Bi 63 Sb в интервале 623—823 К. Этот интервал температур включает в себя также область плавления указанного состава. В результате установлено, что в однофазных областях теплоемкость твердого и жидкого сплавов примерно одинакова: $57,3 \text{ Дж} \cdot \text{г} \cdot \text{ат}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Однако такое значение C_p следует считать сомнительным, поскольку оно более чем вдвое превышает классический предел $3R$.

Ранее [4—6] нами проведено измерение теплоемкости Bi, Sb и сплавов с содержанием 20; 50; 80 % ат. Bi в области температур 45—350 К. В данной статье представлены результаты калориметрического исследования Bi, Sb и сплавов Bi—Sb с содержанием 20; 40; 50; 60; 80 и 89 % ат. Bi в интервале температур от 350 К до температур, близких к солидусу, а также приведены сведения о положении линии солидуса в этой системе.

Для исследования и приготовления сплавов использовались висмут и сурьма марки Ви-0000 и Су-0000. Сплавы получены сплавлением стехиометрической смеси компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 1070 К. После пятичасовой выдержки при этой температуре расплав в атмосфере аргона порциями по 2 мл выливался на массивную плиту из нержавеющей стали. Полученный слиток в виде тонких пластинок толщиной 1 мм подвергался гомогенизирующему отжигу в вакууме в течение 1000 ч при температуре на 30—40 К ниже предполагаемой температуры солидуса сплава. Рентгенофазовый анализ, проведенный на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1,5, показал наличие только одной фазы. Параметры гексагональной решетки сплавов α

и с обнаруживают слабые отклонения (меньше 0,3 %) от аддитивных величин, рассчитанных по правилу Вегарда на основании наших данных для чистых металлов. Спектрофотометрический анализ проб [7], взятых из разных частей слитка, показал, что неоднородность сплава по висмуту не превышает 1% ат.

Температура солидуса сплавов определялась методом ДТА. В исследованиях пользовались образцами из отожженного слитка в виде таблеток диаметром 5 мм и массой 0,7—1 г, в отверстие которых вставлялся один из спаев дифференциальной хромель-алюмелевой термопары в тонкостенном кварцевом чехле. Образец нагревался в атмосфере аргона со скоростью 2 град/мин. Температура солидуса сплава определялась по характерному излому на кривой ДТА. Методика измерений и экспериментальная установка ДТА аналогичны [8]. Для каждого состава проводилось не менее пяти измерений, на основании которых рассчитывалось среднее значение температуры солидуса. Погрешность измерений, на наш взгляд, обусловлена в основном некоторой неоднородностью состава и для сплавов с содержанием 10—50 % ат. Sb не превышала 3 градусов. При увеличении содержания сурьмы в сплаве погрешность измерений возрастала и достигала 8 градусов для состава 10 Bi 90 Sb.

Т а б л и ц а 1

Температура солидуса T (K) сплавов системы Bi — Sb

Состав, % ат.	Данные литературы				Результаты измерений
	[1]	[3]	[9]	[10]	
11	547	556	559	559	557
20	558	569	566	570	568
30	573	583		580	582
40	588	599		595	595
50	604	619		613	615
60	623	644		637	634
70	648	678		666	664
80	693	727			717
90	766	798			800

Результаты измерений температуры солидуса сплавов и данные литературы приведены в табл. 1. Температура солидуса определялась в работе [9] методом ДТА при исследовании гомогенных монокристаллов, а в работе [10] — с помощью метода твердости. В табл. 1 включены также результаты теоретического расчета кривой солидуса [3], полученные в рамках теории регулярных растворов. Следует однако отметить, что они носят ориентировочный характер, поскольку при расчете использовались недостоверные данные по энтальпии плавления сурьмы и энтальпии образования твердых растворов Bi—Sb. Как видно из табл. 1, наши значения лежат выше по сравнению со справочными [1], причем наибольшее отличие наблюдается для сплавов, обогащенных сурьмой. В то же время в пределах совместной погрешности измерений наши результаты согласуются с [9, 10]. Таким образом, заниженные величины в [1], по-видимому, обусловлены существенной негомогенностью исследованных сплавов, и в качестве более надежных координат солидуса следует рекомендовать полученные в [9, 10] и в настоящей работе.

Измерения теплоемкости проведены методом тройного теплового моста [11]. В исследованиях использовались образцы в виде цилиндров диаметром 11 и высотой 15 мм, полученные из отожженного слитка путем измельчения в агатовой ступке и последующего прессования. Для сня-

тия механических напряжений образцы перед измерениями отжигались непосредственно в калориметрической установке в атмосфере аргона в течение 7 ч при температуре на 50 градусов ниже температуры солидуса. Для каждого состава проводились три—четыре измерения, результаты которых усреднялись. Отклонения экспериментальных значений C_p от сглаженной кривой для каждого опыта в среднем не превышали 0,4 %. Погрешность измерений C_p была не хуже 1,5 %. Верхний температурный предел измерений теплоемкости ограничивался возможным химическим взаимодействием сурьмы со стенками калориметра (медью) при температурах, близких к солидусу.

Т а б л и ц а 2

Теплоемкость C_p (Дж·г·ат⁻¹·К⁻¹) сплавов системы Bi—Sb

Т, К	Состав, % ат. Sb					
	80	60	50	40	20	11
350	26,22	26,23	26,43	26,49	26,59	26,77
360	26,30	26,33	26,51	26,59	26,71	26,85
380	26,46	26,52	26,69	26,77	26,94	27,02
400	26,62	26,71	26,87	26,95	27,18	27,19
420	26,78	26,91	27,05	27,14	27,41	27,36
440	26,94	27,10	27,22	27,33	27,64	27,53
460	27,10	27,29	27,40	27,53	27,89	27,70
480	27,26	27,49	27,57	27,75	28,16	27,90
500	27,41	27,68	27,75	27,98	28,43	28,13
520	27,57	27,87	27,93	28,23	28,71	28,41
540	27,73	28,06	28,10	28,55	29,05	28,69
550	27,81	28,16	28,19	28,73	29,25	28,87
560	27,89	28,26	28,28	28,93	29,48	
580	28,05	28,45	28,52	29,38		
590	28,13	28,55	28,73	29,62		
600	28,21	28,70	29,04			
620	28,37	29,10				
640	28,53					
660	28,69					
680	28,99					
690	29,20					

Сглаженные значения теплоемкости сплавов (C_p , Дж·г·ат⁻¹·К⁻¹) приведены в табл. 2. Результаты измерений теплоемкости сурьмы в интервале 350—700 К могут быть представлены уравнением:

$$C_p = (23,57 \pm 0,09) + (6,69 \pm 0,12) \cdot 10^{-3} T \quad (1)$$

Теплоемкость висмута при температурах 350—480 К также изменяется линейно

$$C_p = (23,20 \pm 0,10) + (9,60 \pm 0,25) \cdot 10^{-3} T, \quad (2)$$

однако при более высоких температурах наблюдаются заметные отклонения от линейности ΔC_p , связанные с образованием дефектов в кристаллической решетке при температурах, предшествующих плавлению. В результате, теплоемкость Bi в области 350—544,6 К можно представить как

$$C_p = (23,20 \pm 0,10) + (9,60 \pm 0,25) \cdot 10^{-3} T + \Delta C_p, \quad (3)$$

где

$$\ln \Delta C_p = (25,65 \pm 2,50) - (7,5 \pm 1,5) \cdot 10^3 T^{-1} - 2 \ln T. \quad (4)$$

На основании уравнения (4) по методике, предложенной в [12], рассчитана энергия образования дефектов, которая оказалась равной 62 ± 12 кДж·г-ат⁻¹.

В большей части температурного интервала наши данные для висмута и сурьмы отличаются не более, чем на 1 % от прецезионных значений C_p , полученных методом адиабатической калориметрии [12, 13], однако для висмута при температурах вблизи точки плавления различие достигает 3 %. Отчасти это объясняется тем, что при температурах вблизи фазовых переходов погрешность метода адиабатической калориметрии в связи с периодическим вводом теплоты существенно увеличивается.

Теплоемкость сплавов в пределах погрешности измерений близка к аддитивной величине, рассчитанной на основании данных для чистых компонентов. Для расчета аддитивных теплоемкостей твердых растворов при температурах выше точки плавления висмута использовались значения теплоемкости твердого висмута, экстраполированные по уравнению (2). Аддитивный характер теплоемкости сплавов установлен нами ранее [6] также и в области низких температур. Полученный результат согласуется с аддитивными значениями дебаевской температуры, найденными на основании измерения упругих постоянных сплавов этой системы [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов.— М., 1962, т. 1, с. 357.
2. Гицу Д. В.— В сб.: Полуметаллы и узкозонные полупроводники.— Кишинев, 1979, с. 3.
3. Гегузин Я. Е., Пинес Б. Я.— ЖФХ, 1952, т. 26, № 1, с. 27.
4. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 3, с. 3.
5. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— ЖФХ, 1981, т. 55, № 6, с. 1609.
6. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А., Полещук П. А.— Теплоемкость и термодинамические свойства сурьмы и твердых растворов висмут-сурьма в интервале температур 45—350 К. Рукопись деп. в ВИНТИ, № 4967-80. Деп. от 27.11.80.
7. Астафьева И. Н., Щербов Д. П., Плотников Р. Н.— ЖАХ, 1975, т. 30, № 1, с. 147.
8. Мечковский Л. А., Савицкий А. А., Скумс В. Ф., Собеский А. С., Вечер А. А.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1972, № 2, с. 31.
9. Михайличенко Т. В., Налетов В. Л., Рощин В. В.— Уч. зап. Ленинградского гос. пед. ин-та имени А. И. Герцена, 1968, т. 384, вып. 4, с. 12.
10. Новиков И. И.— В сб.: Технология цветных металлов.— М., 1952, № 23, с. 24.
11. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— В сб.: Термодинамические свойства твердых металлических сплавов: Материалы 3-го Всесоюзного научно-технического совещания по термодинамике металлических сплавов.— Минск, 1976, с. 57.
12. Kramer W., Nolting J.— Acta metallurgica, 1972, v. 20, S. 1353.
13. Gronvold F.— Acta Chem. Scand., 1975, v. A 29, N 10, p. 945.
14. Джумиго А. М., Иванов Г. А.— В сб.: Полупроводники с узкой запрещенной зоной и полуметаллы: Материалы V Всесоюзного симпозиума, часть 2. Львов, 1980, с. 243.

Поступила в редакцию
10.12.81.

Кафедра физической химии

УДК 536.7

Б. Л. ВАЛЕВСКИЙ, Н. И. ГУРИНОВИЧ, А. С. СКОРОПАНОВ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ СИСТЕМ, ПРИ КОТОРЫХ ИХ ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ПРИНИМАЕТ МИНИМАЛЬНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В изотермических условиях внутренняя энергия конденсированной системы с ростом внешнего давления уменьшается, проходит через минимум, а затем увеличивается [1—3].

Существенный теоретический интерес представляет определение значений давления (P) и температуры (T), которым соответствует минимальная внутренняя энергия системы ($U_{\min}$).

Цель настоящей работы — установить вид зависимости $P=f(T)$, при которой U простых твердофазных систем минимальна.

Для точки минимума внутренней энергии справедливо [1, 4]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = 0. \quad (1)$$

Из (1) следует, что для $U_{\min}$ системы давление и температура связаны соотношением:

$$p = \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{T\beta}{\chi}. \quad (2)$$

Располагая данными по коэффициенту термического расширения $\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ и по изотермической сжимаемости $\chi = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ при соответствующих значениях P и T , по формуле (2) можно вычислить величины внешних параметров и установить вид зависимости для случая $U_{\min}$ системы $P=f(T)$.

Однако в литературе практически полностью отсутствуют результаты экспериментального изучения зависимости β от давления и χ — от температуры. Это обусловлено чрезвычайной сложностью применения техники сверхвысоких давлений для этих целей. Вместе с тем для многих объектов известны значения сжимаемости, определенные при комнатной температуре, и коэффициентов термического расширения, полученные при атмосферном давлении.

Анализ данных работ [1,5] показал, что для диапазона давлений 0—1,5÷2 ГПа и температур 10—300 К β при $P > P_{\text{атм}}$ и χ при $T < T_{\text{комн}}$ отличаются всего на 3—7% от соответствующих величин, измеренных при $P_{\text{атм}}$ (для β) и $T_{\text{комн}}$ (для χ). Поэтому допустимо с нашей точки зрения для указанного интервала значений P и T использовать в расчете по уравнению (2) справочные значения β и χ . Сопоставление величин давлений, полученных с учетом и без учета зависимости β от P и χ от T для меди, серебра, алюминия, свинца и железа, показывает их согласие между собой в пределах 5÷10%*.

Результаты оценки по уравнению (2) величин P и T для случая $U_{\min}$ для ряда твердофазных систем, образованных одним элементом, представлены на рисунке. Как видно, для рассматриваемого случая зависимости величин давлений от температур представляют собой монотонно возрастающие функции**, для аналитического описания которых применены полиномы вида:

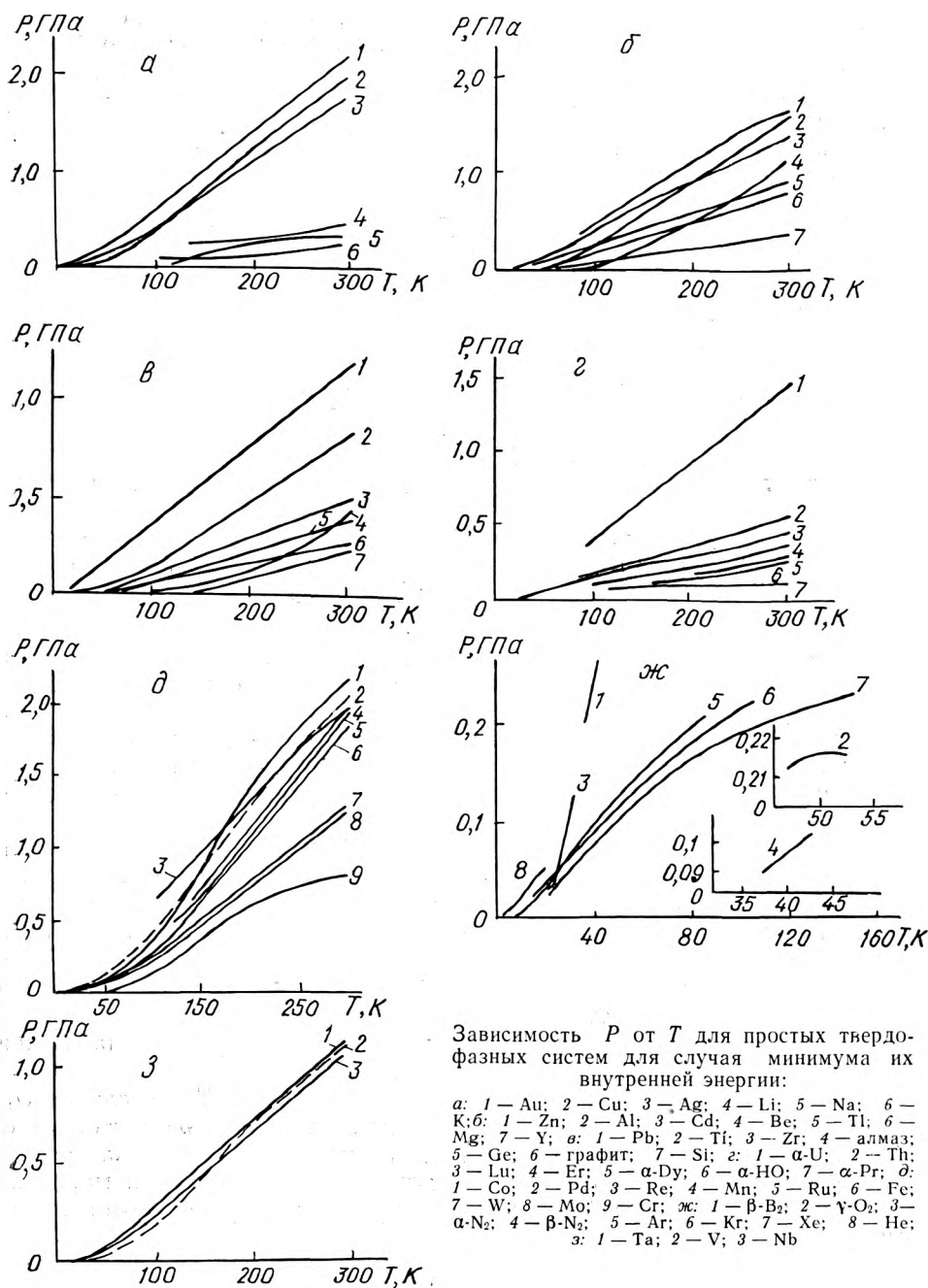
$$P = \sum_{i=0}^n a_i T^i, \quad (3)$$

$$P = \exp\left(\sum_{i=0}^n a_i T^i\right), \quad (4)$$

где a_i — постоянные коэффициенты (при расчете по (3) и (4) число членов ограничивалось четырьмя).

* Относительная ошибка в определении β при $P > P_{\text{атм}}$ и в χ при $T < T_{\text{комн}}$ составляет не менее 3÷4%, что при расчете по уравнению (2) вносит в определение P погрешность в 6÷8%.

** В соответствии с данными [6—8] в рассматриваемых системах для указанных диапазонов P и T отсутствуют фазовые превращения, инициируемые ростом давления или температуры, которые могли бы вести к изменению внутренней энергии систем.



Значения коэффициентов a_i , полученные с использованием ЭВМ «Минск-32», представлены в таблице, где также приведены величины погрешностей ω (в %) в определении давлений аналитическим способом и указаны температурные пределы, для которых применимо математическое описание зависимости $P=f(T)$ для $U_{\min}$ системы с помощью уравнений (3) и (4)*. Анализ расчетных данных показывает, что для рассматриваемого случая давление связано с температурой простыми соотношениями: это линейная, либо квадратичная, либо кубическая зависимости, для математического описания которых использовалось уравнение (3).

* Относительная погрешность определения P аналитическим способом велика для начальных участков функции $P=f(T)$.

Значения a_i уравнения (3) для простых твердофазных систем

Элемент	$a_0 \cdot 10^2$, ГПа	$a_1 \cdot 10^4$, ГПа/К	$a_2 \cdot 10^6$, ГПа/К ²	$a_3 \cdot 10^8$, ГПа/К ³	$\pm \omega$	Температурный интервал
Li	4,36	13	—	—	2,2	150—300
Na	—43,14	0,42	—7,858	—	14	50—300*
K	5,4	—0,2	2	—	2	100—300
Cu	—7,65	22,2	34,8	6,41	7,7	50—300
Ag	—5,5	36,7	18	—3,37	6	50—300
Au	—13,1	76,7	—	—	4,3	50—300
Be	21,9	—60,5	49,2	—6,1	3,8	80—300
Mg	—11,5	30,6	—	—	9,7	50—300
Zn	—1,62	32,3	20,2	4,23	1,1	80—300
Cd	—6,39	47,8	—	—	2	20—300
Al	—25,88	60,5	—	—	8,4	50—300
Tl	—9,78	27,2	1,59	—	0,5	50—300
Y	—2,42	10,7	66,4	—	3,3	40—300
α -Pr	2,18	3,8	—	—	1,8	100—300
α -Dy	—3,62	10,7	—	—	1	200—300
α -Ho	—5,29	10,9	—	—	0,9	160—300
Er	—3,5	13,8	—	—	0,9	100—300
Lu	—1,73	15,7	—	—	5,7	50—300
α -U	—1,17	53	—	—	0,7	100—300
Th	—5,49	21	—	—	1,3	80—300
Ti	—9,66	0,14	17,3	—2,82	5	50—300
Zr	—4,69	17,8	—	—	5	50—300
C (графит)	6,36	—15,7	17,1	—3,24	8	50—300
C (алмаз)	18	—27,3	—	—	15,1	120—300
Si	—10,4	702,4	1,25	—	2,4	140—300
Ge	—4,02	3,49	6,95	—1,12	3	80—300
Pb	—3,72	39,7	—	—	0,7	40—300
V	—0,29	—8	35	6,72	3	80—300
Nb	—13,14	40,3	—	—	5,8	60—300
Ta	—6,24	26,6	10,3	—1,97	3,5	60—300
Cr	7,27	—38,46	56	—11,96	5,3	50—300
Mo	—1,86	—0,55	28,2	—4,72	6,7	60—300
W	—5,36	7,05	24,9	—4,13	3,6	40—300
Mn	—5,35	82	—	—	0,4	150—300
Re	—7,6	67,6	—	—	3,3	100—300
Fe	0,35	13,8	47	—7,45	4	60—300
Co	—1,22	—6,1	59,5	11,51	7,4	40—300
Pd	—29,52	77,3	—	—	1,1	60—300
Ru	—52,64	79,6	—	—	1	140—300
α -N ₂	0,057	—36,6	220,2	—	1,8	22—34
β -N ₂	—1,82	28,7	—	—	1,5	37—44
β -O ₂	—14,53	93,3	—	—	1,2	36—42
γ -O ₂	19,4	4	—	—	0,1	44—50
He	2,1	—88,14	15,52	—2701,4	8,8	5—20
Ar	—2,54	28,52	—	—	4	10—80
Kr	—1,55	25,79	4,76	—	4	5—115
Xe	—4,98	35,98	11,77	—	2	22—150

* Для натрия значения a_i следует использовать только для расчетов по уравнению (4).

Исключение составляет натрий, для которого зависимость P от T для $U_{\min}$ наилучшим образом описывается уравнением (4).

Сопоставление полученных значений давлений, при которых достигается $U_{\min}$ системы (для фиксированных температур) для ряда элементов позволяет проследить наличие зависимости между P и номером элемента (N) в Периодической системе элементов. В этом случае с увеличением номера элемента наблюдается закономерное изменение величин давлений: в периоде первоначально имеет место плавный рост P (приблизительно до середины периода), затем — его постепенное уменьшение; в подгруппах происходит либо монотонное уменьшение давления (например, в 1A, 2B, 3A, 4B) или же увеличение (например, в IVA, VB, VIB, VIIB). Эти зависимости $P = \psi(N)$ для $T = \text{const}$ хорошо описываются аналитическими формулами типа (3) и (4).

Используя полученные результаты, можно прогнозировать характер изменения внутренней энергии однокомпонентных твердофазных систем, образованных одним элементом, в диапазоне 10—300 К и 0—1,5÷2 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бриджмен П. В. Физика высоких давлений.— М., 1935.
2. Макаренко Н. Н. и др.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, № 5, с. 1723.
3. Айнбиндер В. К. Свойства полимеров при высоких давлениях.— М., 1973.
4. Bridgman P. W. The Thermodynamics of Electrical Phenomena In Metals and a Condensed Collection of Thermodynamics Formulas.— N. Y. 1961.
5. Handbook of Physical Constants ed. by F. Birch, Publ. The Geological Society of American Memorial, 1966.
6. Най Дж. Физические свойства кристаллов.— М., 1967.
7. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел.— М., 1974.
8. Попова С. В., Бендилиани Н. А. Высокие давления.— М., 1974.

Поступила в редакцию
01.06.80.

НИИ ФХП

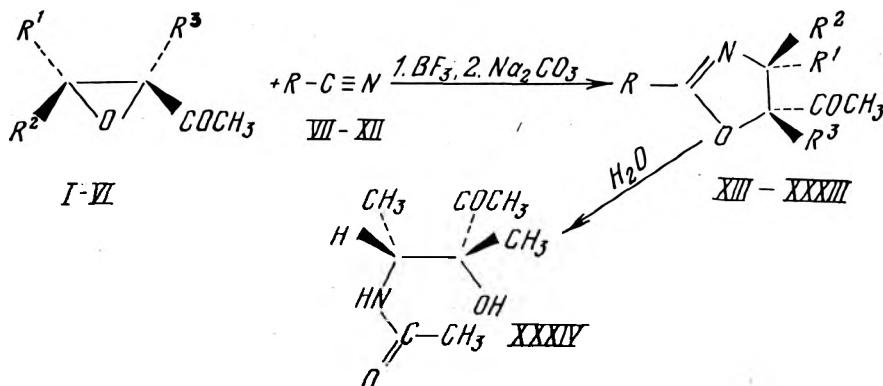
УДК 547.78

О. Н. БУБЕЛЬ, И. Г. ТИЩЕНКО, Ю. Л. ПТАШНИКОВ

СИНТЕЗ И СТЕРЕОХИМИЯ ЗАМЕЩЕННЫХ 5-АЦИЛ-2-ОКСАЗОЛИНОВ

Ранее [1] нами было показано, что 2-ацетил-, 2-метил-2-ацетил-, и 3,3-диметил-2-ацетилоксираны (I—III) реагирует с ацетонитрилом в присутствии эквимольного количества трехфтористого бора, образуя 2-алкил-5-ацетил-2-оксазолины. При этом установлено, что раскрытие эпоксидного цикла протекает у β -углеродного атома.

В настоящей работе исследовано влияние типа радикала в нитрилах (длина, разветвление, характер) на особенности протекания реакций нитрилов с ацилоксиранами, а также изучена стереохимия образующихся 5-ацил-2-оксазолинов.



2-Алкил-5-ацетил-2-оксазолины (XVIII—XVI)

Номер соединения	$t_{\text{кип}}$ (мм), °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Вычислено, %			Формула брутто	Найдено, %			Выход, %
				С	Н	Н		С	Н	Н	
XIII	62—64 (12)	1,4498	1,0146	59,6	7,8	9,9	$C_7H_{11}O_2N$	59,7	7,7	9,5	56
XIV	70—72 (12)	1,4502	1,0032	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	62,0	8,8	8,8	58
XV	76—78 (12)	1,4464	0,9882	61,9	8,9	9,0	$C_9H_{13}O_2N$	61,6	8,9	8,5	60
XVI	78—79 (12)	1,4432	0,9864	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	8,9	8,1	62
XVII	66—67 (10)	1,4486	1,0162	59,6	7,8	9,9	$C_7H_{11}O_2N$	60,0	7,8	8,7	68
XVIII	71—73 (10)	1,4452	1,0124	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	62,0	9,2	8,6	62
XIX	75—76 (10)	1,4457	0,9987	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	9,0	8,1	62
XX	75—76 (10)	1,4402	0,9762	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	9,0	7,9	61
XXI	79—81 (10)	1,4400	0,9784	65,6	9,3	7,7	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,5	9,2	7,2	67
XXII	67—68 (10)	1,4468	1,0126	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	61,0	8,5	8,6	62
XXIII	77—78 (10)	1,4412	0,9982	63,9	8,9	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,9	9,0	8,1	68
XXIV	92—96 (0,1)	1,5210	0,9987	70,9	6,4	6,9	$C_{12}H_{13}O_2N$	71,2	6,8	6,4	65
XXV	75—76 (10)	1,4478	1,0117	63,9	8,8	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,5	8,8	7,9	53
XXVI	97—88 (10)	1,4471	0,9873	65,7	9,2	7,6	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,6	9,0	7,9	52
XXVII	100—101 (0,1)	1,5216	0,9787	71,9	6,9	6,4	$C_{13}H_{15}O_2N$	71,5	6,6	6,0	64
XXVIII	68—69 (10)	1,4476	1,0142	61,9	8,9	9,0	$C_8H_{13}O_2N$	61,0	8,8	8,7	58
XXIX	75—76 (10)	1,4462	1,0139	63,9	8,8	8,3	$C_9H_{15}O_2N$	63,4	8,8	8,0	52
XXX	83—84 (10)	1,4476	0,9946	65,7	9,2	7,6	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,8	9,0	6,9	57
XXXI	79—81 (10)	1,4427	0,9801	65,7	9,2	7,6	$C_{10}H_{17}O_2N$	65,9	8,9	6,9	65
XXXII	77—78 (10)	1,4392	0,9629	67,0	9,6	7,1	$C_{11}H_{19}O_2N$	67,0	9,2	6,8	65
XXXIII	98—100 (0,1)	1,5180	0,9869	71,9	6,9	6,4	$C_{13}H_{15}O_2N$	72,0	6,4	6,0	69

I, XIII—XVI $R^1=R^2=R^3=H$; IV, XVII—XXI $R^2=R^3=H$, $R^1=CH_3$, II, XXII—XXIV $R^1=R^2=H$, $R^3=CH_3$; III, XXV—XXVII $R^1=R^2=CH_3$, $R^3=H$; V, XXVIII—XXXIII $R^2=R^3=CH_3$, $R^1=H$; XVII, XXVIII $R=CH_3$; XIII, XXII, XXV, XVIII, XXIX $R=C_2H_5$; XVI, XXI, XXXII $R=\text{трет-}C_4H_9$, XXIV, XXVII, XXXIII $R=R_p$; XIV, XIX, XXIII, XXVI, XXX $R=C_3H_7$; XV, XX, XXXI $R=\text{изо-}C_3H_7$.

Эти исследования проведены на примерах реакций оксиранов (I—III), а также транс-3-метил-2-ацетил-, транс-2,3-диметил-2-ацетил-, и транс-3-метил-2-бензонилоксиранов (IV—VI) с ацето-, пропио-, бутиро-, изобутиро-, третбутил-, бензонитрилами (VII—XII) в присутствии газообразного трехфтористого бора.

В результате проведенного исследования установлено, что во всех случаях образуются замещенные 2-алкил(фенил)-5-ацетил-2-оксазолины (табл. 1), в ИК спектрах которых наблюдаются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний $C=N$ 1670—1685 cm^{-1} и $C=O$ 1718—1725 cm^{-1} , а также колебания $C-O-C$ фрагмента 1200—1240 cm^{-1} .

Таблица 2

Данные по эффекту Оверхаузера
2-оксазолинов (XVII, XXVIII, XXXIII)

Соединения	Группа протонов		Эффект Оверхаузера, %
	облучаемая	наблюдаемая	
2, 4-Диметил-5-ацетил-2-оксазолин	R^1	R^3	3
2, 4, 5-Триметил-5-ацетил-2-оксазолин	R^3	R^2	26
2,4-Диметил-5-бензонил-2-оксазолин	R^1	R^3	2

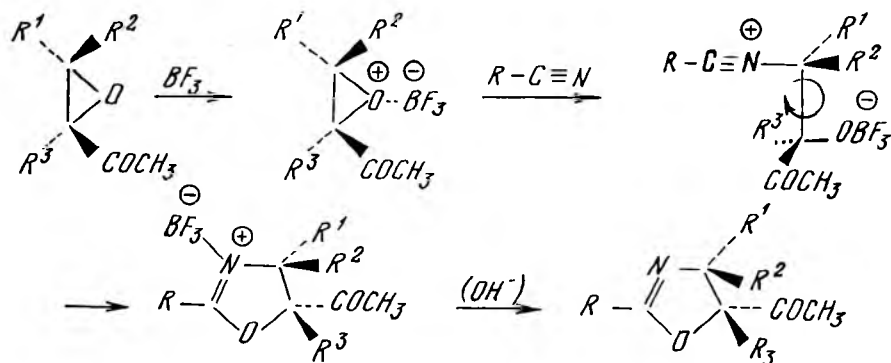
В ПМР спектрах всех соединений, полученных взаимодействием оксиранов (I, II, IV—VII) с нитрилами (VII—XII), сигналы протонов в положении 4 цикла подвергаются дополнительному расщеплению через двойную $C=N$ связь $J=1,5$ Гц. Такое расщепление наблюдается у сигналов протонов алкильного заместителя в положении 2, что является подтверждением раскрытия для всех случаев ацетилоксиранов со стороны β -углеродного атома. Строение 2,4,5-триметил-5-ацетил-2-оксазолина было также подтверждено гидролизом его в соответствующий амид (XXXIV), в спектре ПМР которого наблюдается дублет метильной группы (0,86 м. д. $J=7$ Гц), синглет метила у третичного гидроксила — 1,25 м. д., синглеты двух ацетильных групп (1,96; 2,20 м. д.), дублет квартеров метинного протона с центром (4,32 м. д., $J_1=7$ Гц; $J_2=10$ Гц), взаимодействующего с протонами CH_3 и $H-CO$ групп, сигнал третичного гидроксила проявляется при 4,2 м. д., а сигнал амидного протона в виде уширенного дублета ($J=10$ Гц) при 6,06 м. д. Данный характер мультиплетности показывает, что амидная группа находится у β -углеродного атома по отношению к ацетильной группе. Для установления конфигурации полученных оксазолинов проведены эксперименты по эффекту Оверхаузера (табл. 2).

При облучении резонансной частотой 5— CH_3 группы оксазолина (XXVIII) наблюдается увеличение интенсивности сигнала 4H протона на 26 %, что свидетельствует об их цисоидном расположении и, следовательно, оксазолины (XXVIII—XXXII) имеют цис-конфигурацию. Облучение же резонансной частотой 4— CH_3 группы оксазолинов (XVII, XXXIII) не приводит к увеличению интенсивности сигнала 5—H протона, что возможно при их транс-расположении, и, следовательно, оксазолины (XVII—XXI, XXXIII) имеют также цис-конфигурацию. Кроме того, для соединений, полученных из транс-3-метил-2-ацетил- и 3-метил-2-бензонилоксиранов со всеми нитрилами, константа спин-спинового взаимодействия 4H с 5H равна 10 Гц, что характерно для цис-замещенных оксазолинов [2].

Спектры ПМР 2-Алкил-5-ацетил-2-оксазолинов

Номер соедине- ния	R	R ²	R ³	R	COCH ₃
XIII	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	4,38 к (6,7)	2,12т (7,4; 1,5), 1,12т (7,2)	2,12с
XIV	3,62 м (14; 6,5; 1,5)	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	4,38 к (6,5)	1,96т (7,2; 1,5), 1,24м, 0,98т (7,2)	2,12с
XV	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	3,62 м (14; 6,7; 1,5)	4,38 к (6,5)	1,18д (7), 1,23д (7), 2,58 (7; 1,5)	2,14с
XVI	3,62 м (14; 6,5; 1,5)	3,62 м (14; 6,5; 1,5)	4,38 к (6,5)	1,36с	2,12с
XVII	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	2,06д (1,5)	2,12с
XVIII	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	1,18т (7,4), 2,21т (7,4; 1,5)	2,12с
XIX	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	2,28т (7,4; 1,5), 1,20м, 0,98т (7,4)	2,13с
XX	1,14 д (7)	3,84 м (7; 10; 1,5)	4,42 д (10)	2,58 (7; 175), 1,23д (7), 1,16д (7)	2,12с
XXI	1,14 д (7)	3,84 (7; 10)	4,42 д (10)	1,32с	2,14с
XXII	2,54 дк (7; 1,5)	2,59к (7; 1,5)	1,36с	2,08т (7,2; 1,5), 1,10т (7,2)	2,12с
XXIII	2,42 дк (7; 1,5)	2,55к (7; 1,5)	1,34с	1,98т (7,2; 1,5), 1,24м, 0,94т (7,2)	2,12с
XXIV	3,7 д (8)	4,1 д (8)	1,52с	7,3—8,2	2,14с
XXV	1,05 с	1,36 с	4,31с	1,18т (7,4), 2,31к (7,4)	2,12с
XXVI	1,05 с	1,36 с	4,31с	2,28т (7,5) 1,68к (7,5), 0,95т (7,5)	2,12с
XXVII	1,08 с	1,46 с	4,31с	7,3—7,9	2,13с
XXVIII	1,02 д (7,1)	3,84 дк (7,1; 1,5)	1,38с	2,04д (1,5)	2,12с
XXIX	1,02 д (7,4)	3,84 дк (7,1; 1,1)	1,37с	1,18т (7,4), 2,21т (7,4; 1,1)	2,15с
XXX	1,02 д (7,4)	3,85 дк (7,4; 1,2)	1,37с	2,28т (7,9; 1,2), 1,20м, 0,96т (7,9)	2,15с
XXXI	1,04 д (7,4)	3,36 дк (7,4; 1,2)	1,38с	1,16д (7), 1,23д (7), 2,58 (7; 1,2)	2,14с
XXXII	1,02 д (7,2)	3,84 д (7,2)	1,36с	1,32с	2,15
XXXIII	1,08 д (7,4)	3,90 д (7,4)	1,46с	7,2—8,2м	2,16

Таким образом, реакция алкилцианатов с ацилоксиранами протекает стереоспецифично и имеет, предположительно, следующий механизм, аналогичный предложенному ранее для карбонильных соединений [3]:



Экспериментальная часть

ИК спектры 0,1 М растворов веществ с CCl_4 сняты на спектрофотометры ИР-75. Спектры ПМР получены на спектрометре «Tesla BS-467» для 10 %-ных растворов с CCl_4 , внутренний стандарт ГМДС. Эксперимент по ядерному эффекту Оверхаузера выполнен на спектрометре «Tesla BS-467». Подготовка образцов и измерение проводилось по известной [1] методике. Ход реакции и индивидуальность полученных соединений контролировали методом ГЖХ. Анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-8-МД-1 с колонкой длиной 2 м, заполненной твердым носителем «Chezasorb AW-HMDS», содержащим 5 % жидкой фазы ХЕ-60, газ-носитель — гелий. Исходные оксираны (I—VI) получены окислением соответствующих непредельных кетонов щелочной перекисью водорода [4,5].

2-Алкил-5-ацетил-2-оксазолины. Через раствор 0,12 моль алкилцианата в 100 мл хлористого метилена пропускают при перемешивании 0,1 моль трехфтористого бора, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале $0 \div 5^\circ C$, после чего добавляют по каплям в течение 1 ч 0,1 моль оксирана. Затем добавляют 1 моль бикарбоната натрия и 20 мл воды; экстрагируют диэтиловым эфиром 3×100 мл. Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя продукт перегоняли при пониженном давлении с колонкой Вигре высотой 30 см. Свойства полученных соединений приведены в табл. 3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Пташников Ю. Л.—Докл. АН БССР, 1980, т. 24, № 12, с. 1096.
2. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Гринкевич О. А., Абрамов А. Ф.—ХГС, 1980, № 4, с. 819.
3. Яндовский В. В., Темникова Т. Н.—ЖорХ, 1969, т. 4, с. 1758.
4. House H., Ro R.—J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 2453.
5. Тищенко И. Г., Станишевский Л. С.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1967, № 3, с. 132.

Поступила в редакцию
30.11.81.

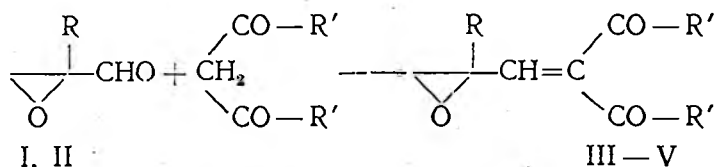
Кафедра органической химии

И. Г. ТИЩЕНКО, И. Ф. РЕВИНСКИЙ,
ПРАДИП НАХАР, Н. М. ЖУК

КОНДЕНСАЦИЯ 2-ФОРМИЛОКСИРАНОВ С НЕКОТОРЫМИ КАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

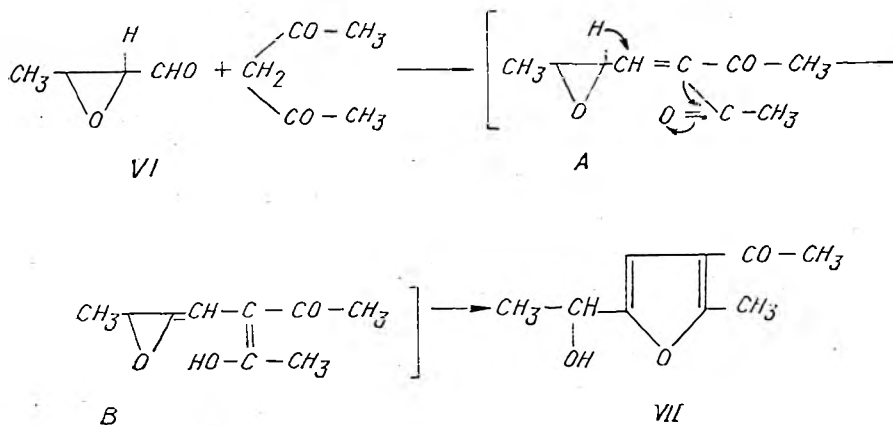
В работе [1] показано, что глицидный альдегид при конденсации с малоновым эфиром образует обычный продукт реакции Кневенагеля, а с ацетилацетоном и ацетоуксусным эфиром продукты конденсации циклизуются в производные фурана. Некоторые реакции альдольной конденсации 2,3-эпоксипропаналя с карбонильными соединениями изучены в работе [2].

В настоящей работе нами исследованы конденсации 2-алкилзамещенных 2-формилоксиранов с карбонильными соединениями. Так, установлено, что 2-этил-2-формилоксиран с малоновым эфиром и с ацетилацетоном дает только продукты реакции Кневенагеля. Аналогично, без последующей циклизации до производного фурана реагирует и 2-изопропил-2-формилоксиран (II) с ацетилацетоном.



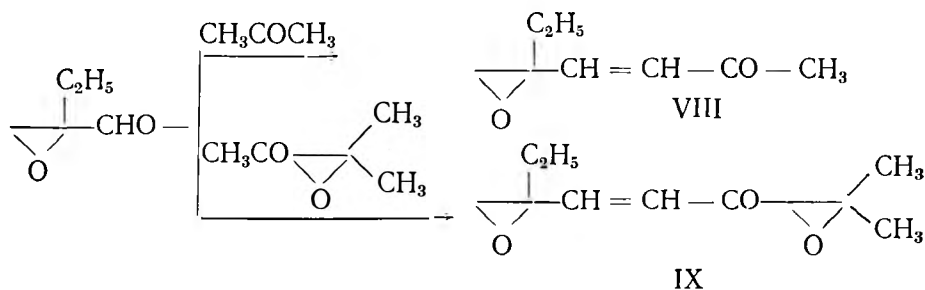
I, III — R = C₂H₅, R' = OC₂H₅; IV — R = C₂H₅, R' = CH₃; II, V — R =
= изо — C₃H₇, R' = CH₃.

Однако 3-метил-2-формилоксиран (VI), у которого в α-положении к альдегидной группе имеется атом водорода, реагирует аналогично глицидному альдегиду [1] с образованием производного фурана (VII).



При взаимодействии 2-алкилзамещенных 2-формилоксиранов (I, II) с ацетилацетоном образуются только продукты реакции Кневенагеля (IV, V), так как их дальнейшее превращение по приведенной схеме невозможно из-за отсутствия в положении два оксиранового цикла протона, принимающего участие в образовании енольной формы типа (B).

Взаимодействие 2-этил-2-формилоксирана с ацетоном и окисью окиси мезитила в слабощелочных средах приводит к продуктам альдольной конденсации (VIII, IX).



По сравнению с незамещенными в положении два формилоксиранами для протекания реакции в данном случае требуются более жесткие условия. Наряду с продуктами альдольной конденсации (VIII, IX) при этом образуется заметное количество веществ альдольного присоединения. Выделить их в чистом виде нам не удалось, так как в процессе очистки всегда идет их частичная дегидратация.

Синтезированные соединения

Соединение	Выход, %	$t_{\text{кип}}$, °C (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	Найдено, %		Формула	Вычислено, %	
					С	Н		С	Н
III	60*	104—105 (3)	1,0897	1,4612	59,18	7,54	$C_{12}H_{18}O_5$	59,49	7,49
IV	78*	90—91 (10)	1,0260	1,4450	65,51	7,40	$C_{10}H_{14}O_3$	65,91	7,74
V	75*	69—70 (2)	1,0065	1,4790	67,17	8,29	$C_{11}H_{16}O_3$	67,32	8,22
VII	73	135 (4)	1,1153	1,5054	63,93	7,05	$C_9H_{12}O_3$	64,27	7,19
VIII	40	79—80 (2)	0,9720	1,4606	68,12	8,85	$C_8H_{12}O_2$	68,54	8,63
IX	45	112 (2)	1,0515	1,4703	67,27	8,30	$C_{11}H_{16}O_3$	67,32	8,22

* Выход рассчитан, исходя из количества прореагировавших исходных соединений.

Строение синтезированных соединений (III—IX) подтверждено элементным анализом (см. таблицу), ПМР и ИК спектрами.

В ПМР спектре 2-этил-2,3-эпоксипропилиденмалоната (III) геминальные протоны оксиранового цикла дают синглет с δ 2,70 м. д. Аналогично указанные протоны проявляются в ПМР спектре и исходного 2-этил-2-формилоксирана [3]. Протон двойной $C=C$ связи дает синглет с δ 6,84 м. д. Этильные протоны сложноэфирных групп являются эквивалентными и проявляются как триплет с δ 1,27 м. д. и кватер с δ 4,20 м. д. ($J=7,5$ Гц).

В ИК спектре соединения (III) полосы поглощения при 1658 и 1735 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями соответственно двойной $C=C$ связи и карбонильной группы. Поглощение эпоксидного цикла проявляется при 870 см^{-1} .

В спектрах ПМР соединений (IV) и (V) следует отметить наличие двух сигналов (синглетов) метильных протонов ацильных групп с δ 2,23, 2,43 и 2,20, 2,46 м. д. соответственно. Это явление связано с неэквивалентностью ацильных групп, обусловленной наличием в растворе, по крайней мере, двух конформеров со значительным энергетическим барьером вращения. Причиной этого могут быть либо стерические препятствия вращению одной из ацильных групп, либо увеличение ковалентности между двойной $C=C$ связью и карбонильной группой за счет сопряжения. Плоскостное строение и высокая степень сопряжения кратных связей в 2-этил- и 2-изопропил-2,3-эпоксипропилиденацетилацетонах

(IV, V) подтверждается смещением их ИК поглощения в длинноволновую область ($\nu_{C=O}$ 1670, $\nu_{C=C}$ 1590 см^{-1}). Протоны при двойной связи соединений (IV, V) дают синглеты с δ 6,14 и 6,02 м. д. Геминальные протоны эпоксицикла указанных соединений проявляются в виде двух дублетов с δ 2,48, 2,59 и 2,70, 2,82 м. д. ($J=6,0$ Гц).

В ПМР спектре 2-метил-3-ацетил-5-(1-оксиэтил)-фурана (VI) три метильные группы дают два синглета с δ 2,20, 2,40 и дублет с 1,36 м. д. ($J=7$ Гц). Протон, связанный с циклом, протон оксигруппы и метиловый протон дают соответственно два синглета с δ 6,24, 4,03 и кватреть с δ 4,60 м. д. ($J=7$ Гц).

В ИК спектре поглощение при 1725 см^{-1} соответствует карбонильной группе. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3440 и узкая при 3610 см^{-1} обусловлены наличием связанной и свободной оксигрупп.

Конденсация 2-этил-2-формилоксирана с ацетоном и окисью окиси мезитила идет с высокой степенью стереоселективности с образованием непредельных эпоксикетонов транс-конфигурации, о чем свидетельствуют их ПМР спектры. Так, протоны двойных связей 2-этил-1,2-эпокси-3-гексен-5-она (VIII) и 2-этил-1,2,6,7-диэпокси-3-октен-5-она (IX) дают соответственно два дублета с δ 6,20, 6,51 и 6,42, 6,75 м. д. ($J=16$ Гц). В ПМР спектре непредельного диэпоксикетона (IX) один из протонов двойной связи, протоны трех метильных групп и протон оксиранового цикла дают по два характерных для них сигнала. Связано это, вероятно, с образованием двух диастереомеров в соотношении примерно 1:1, что следует из интегральной кривой.

В ИК спектрах соединений (VIII, IX) полосы поглощения при 1680, 1610 и в области 860—880 см^{-1} относятся соответственно к валентным колебаниям $C=O$ групп двойных $C=C$ связей и эпоксициклов.

Экспериментальная часть

Спектры ПМР записаны на спектрометре Varian-NA-100, 100 МГц (10 %-ные растворы в CCl_4 , внутренний стандарт — тетраметилсилан), ИК спектры — на спектрофотометре UR-20 в растворе CCl_4 .

Исходные 2-формилоксираны получены окислением соответствующих непредельных альдегидов щелочной перекисью водорода. Их физико-химические константы соответствовали литературным [3—5].

Конденсацию 2-этил-2-изопропил- и 3-метил-2-формилоксиранов с ацетилацетоном проводили по ранее описанной методике [1]. Выход и физико-химические константы полученных соединений (IV, V, VII) приведены в таблице.

2-Этил-2,3-эпоксипропилиденмалонат (III). Смесь 0,1 моля 2-этил-2-формилоксирана, 0,12 моля малонового эфира и 0,5 мл пиперидина в 30 мл бензола оставляли при комнатной температуре на двое суток. После отгонки бензола продукты реакции выделяли перегонкой в вакууме.

2-Этил-1,2-эпокси-3-гексен-5-он (VIII) и 2-этил-7-метил-1,2,6,7-диэпокси-3-октен-5-он (IX). К смеси 0,1 моля 2-этил-2-формилоксирана и 0,5 моля ацетона или 0,1 моля окиси окиси мезитила при перемешивании добавили в течение 30 мин 5 мл 5 %-ного метанольного раствора едкого натра. Реакционную смесь перемешивали еще 1 ч, нейтрализовали 5 %-ной уксусной кислотой и экстрагировали эфиром. После обычной дальнейшей обработки продукты выделили перегонкой в вакууме.

ЛИТЕРАТУРА

1. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Vann Ess P. R.—J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4883.
2. Садых-Заде С. И., Курбанов С. Б., Пашаев З. М., Абдулаева Л. С.—Докл. АН АзССР, 1977, т. 33, № 9, с. 19.
3. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Гринкевич В. Г., Субоч В. Л.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 1, с. 28.
4. Payne G. B.—J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4901.
5. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип.—ДАН БССР, 1982, т. 25, № 1, с. 53.

Поступила в редакцию
10.12.81.

Кафедра органической химии

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦЕТИЛОКСИРАНОВ С АЛЬДЕГИДАМИ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Ранее нами показано [1—4], что взаимодействие ацилоксиранов с кетонами в присутствии каталитических количеств эфира трихлористого бора приводит к образованию 4-ацил-1,3-диоксоланов.

Представляло интерес изучить взаимодействие 3,3-диметил-2-ацетилоксирана (Ia), 2-метил-2-ацетилоксирана (Iб) и 2,3-диметил-2-ацетилоксирана (Iв) с альдегидами алифатического ряда.

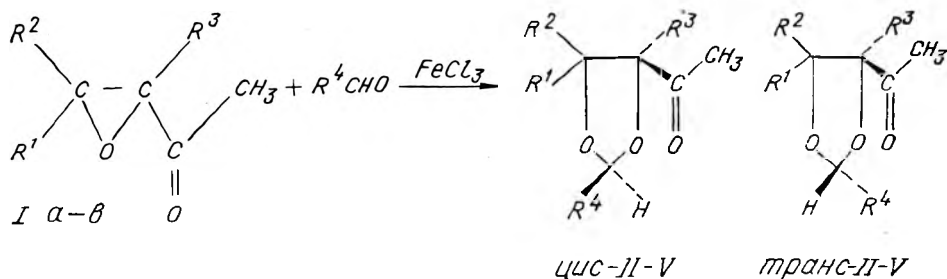
При выдерживании растворов 3,3-диметил-2-ацетилоксирана и альдегидов в хлористом метиле в присутствии каталитических количеств безводного хлорного железа получена смесь цис-транс-изомерных 1,3-диоксоланов (II—V) (табл. 1), а также небольшие количества триоксоланов.

Таблица 1

Спектры ПМР (100 МГц) 1,3-диоксоланов V—VIII, XII

Номер соединения	CH ₃ CH ₃	COCH ₃	2—H	5—H	R
II	1,07 с 1,33 (1,41) с	2,15 с (2,17) с	5,10 к J=4 Гц (5,35 к J=4 Гц)	3,81 с	1,41 (CH ₃) J=4 Гц
III	1,07 с 1,33 (1,40) с	2,15 с (2,17) с	4,90 т J=4 Гц (5,15 т J=4 Гц)	3,81 с (3,77 с)	0,99 (CH ₃) _T J=7 Гц (1,65) 1,64 (CH ₃) J=4 Гц J=7 Гц
IV	1,05 с 1,33 (1,39) с	2,15 с (2,17) с	4,95 т J=4 Гц (5,21 т J=4 Гц)	3,80 с (3,76 с)	0,97 (CH ₃) _T J=7 Гц 1,41—1,70 (CH ₂) ₂
V	1,05 с 1,34 (1,39) с	2,15 с (2,17) с	4,67 J=4 Гц (4,95 J=4 Гц)	3,82 с (3,75 с)	3,35 (CH) 0,98 (CH ₃) ₂ J=7 Г

В скобках приведены химические сдвиги транс-изомеров.



Ia $R^1 = R^2 = CH_3$; Iб $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = CH_3$; Iв $R^1 = H$, $R^2 = R^3 = CH_3$
 II $R^1 = R^2 = R^4 = CH_3$, $R^3 = H$; III $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$, $R^4 = C_2H_5$
 IV $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$, $R^4 = n-C_3H_7$; V $R^1 = R^2 = CH_3$, $R^3 = H$
 R⁴ = изо — C_3H_7 .

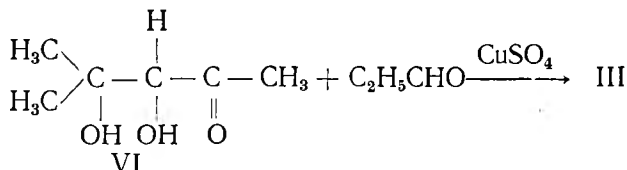
Соотношение стереоизомерных 5,5-диметил-2-алкил-4-ацетил-1,3-диоксоланов (II—V) в реакционной смеси установлено по интегральным интенсивностям подобных сигналов спектров ПМР (табл. 2).

Известно, что цис-1,3-диоксоланы термодинамически более устойчивы [5], а соотношение стереоизомеров не связано с механизмом образования 1,3-диоксоланов, так как 2-алкил-1,3-диоксоланы легко эписми-

зуются в условиях кислотного катализа, приводя к преобладанию в смеси более стабильного изомера [6]. Следовательно, можно предположить, что преобладающие изомеры II—V имеют цис-конфигурацию.

Химическое строение 1,3-диоксоланов II—V подтверждено кислотным гидролизом 1,3-диоксолана III, выделенный пропионовый альдегид идентифицирован в виде 2,4-дифенилгидразона.

1,3-Диоксолан III получен также встречным синтезом из кетодиола VI и пропионового альдегида



Спектры ПМР 1,3-диоксолана III, полученного различными методами, идентичны.

При взаимодействии оксиранов 1б, 1в с пропионовым, масляным и изомасляным альдегидами, по данным спектров ПМР и ГЖХ, соответствующие 1,3-диоксоланы образуются лишь в небольших количествах (5—10 %). Основным продуктом реакции являются триоксаны, образующиеся в результате тримеризации альдегидов под действием хлорного железа. Физико-химические константы триоксанов соответствуют литературным данным, а их строение согласуется с данными спектров ПМР.

Таким образом, при взаимодействии оксиранов с альдегидами в присутствии хлорного железа протекают два конкурентных процесса — тримеризация альдегида и образование 1,3-диоксолана.

Преобладание процесса тримеризации альдегидов в случае оксиранов 1б и 1в по сравнению с 1а можно объяснить значительно меньшей реакционной способностью 1б—в по отношению к карбонильным соединениям [7].

Экспериментальная часть

Спектры ПМР получены на спектрометре Varian HA-100. Используются 10 %-ные растворы образцов в CCl_4 , внутренний эталон — ГМДС. Ацилоксираны 1а—в получены окислением соответствующих непредельных кетонов щелочной перекисью водорода.

2,5,5-Триметил-4-ацетил-1,3-диоксолан (II). К раствору 1 моля ацетальдегида и 2 г безводного хлорного железа в 55 мл хлористого метилена прилили порциями 0,2 моля оксирана 1а. Через 15 мин добавили еще 1 моль ацетальдегида и выдержали 1 ч при комнатной температуре. Реакционную смесь промыли насыщенным раствором бикарбоната натрия, водой, профильтровали, растворитель и непрореагировавший альдегид удалили при пониженном давлении, остаток фракционировали в вакууме. Выход II 35 %, т. кип. 53—55 °C (11 мм), n_D^{20} 1,4230. Найдено: С 60,6; Н 8,7 %, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$. Вычислено: С 60,7; Н 8,9 %.

5,5-Диметил-2-этил-4-ацетил-1,3-диоксолан (III). К раствору 1 моля пропионового альдегида и 2 г безводного хлорного железа в 72 мл хлористого метилена добавили порциями 0,2 моля оксирана 1а и выдержали 4 ч при комнатной температуре. Смесь обработали, как указано выше. Выход III 45 %, т. кип. 66—67 °C (11 мм), n_D^{20} 1,4268. Найдено: С 61,9; Н 9,3 %. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$. Вычислено: С 60,7; Н 8,9 %.

5,5-Диметил-2-пропил-4-ацетил-1,3-диоксолан (IV). К раствору 1,5 мо-

Таблица 2

Соотношение стереоизомеров II—V

Номер соединения	R	Соотношение изомеров	
		цис	транс
II	CH_3	65	35
III	C_2H_5	66	34
IV	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	65	35
V	$\text{изо-C}_3\text{H}_7$	70	30

ля масляного альдегида и 3 г безводного хлорного железа в 170 мл хлористого метилена добавили порциями 0,3 моля оксирана Ia. После стандартной обработки получили IV, выход 51 %, т. кип. 88—89 °С (15 мм), n_D^{20} 1,4280. Найдено: С 64,4; Н 9,8 %. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено: С 64,5; Н 9,7 %.

5,5-Диметил-2-изопропил-5-ацетил-1,3-диоксолан (V). К раствору 1 моля изомаляного альдегида и 2 г безводного хлорного железа в 90 мл хлористого метилена добавили порциями 0,2 моля оксирана Ia и выдержали 24 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровали и перекристаллизовали из изопропилового спирта, получили VIII, выход 20 %, т. пл. 59—60 °С.

Фильтрат обработали по стандартной методике и получили V, выход 34 %, т. кип. 75—76 °С (11 мм), n_D^{20} 1,4255. Найдено: С 64,3; Н 9,9 %. $C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено: С 64,5; Н 9,7 %.

Гидролиз 1,3-диоксолана III. К смеси 0,01 моля 1,3-диоксолана III и 1 мл воды добавили уксусную кислоту до образования гомогенного раствора и кипятили с обратным холодильником 5 ч. Уксусную кислоту и пропионовый альдегид отогнали в раствор 2,4-динитрофенилгидразина. Выпавший гидразон отфильтровали и перекристаллизовали из этанола, т. пл. 155 °С. Проба смешения с заведомым образцом не дала депрессии температуры плавления.

5,5-диметил-2-этил-5-ацетил-1,3-диоксолан (III). К раствору 0,15 моля 4-метил-3,4-диокси-2-пентанона и 0,03 моля пропионового альдегида в 40 мл хлористого метилена добавили по частям 40 г свежепрокаленного сульфата меди и оставили на 48 ч. Катализатор отфильтровали, растворитель отогнали, а остаток перегнали при пониженном давлении. Выход 51 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З.—ХГС, 1974, с. 885.
2. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З., Абрамов А. Ф.—ХГС, 1975, с. 907.
3. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З.—Докл. АН БССР, 1978, т. 22, с. 744.
4. Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Стасевич Г. З., Романко И. Л., Абрамов А. Ф., Скаковский Е. Д.—ХГС, 1979, с. 888.
5. Willy W. E., Binsch G., Eliel E. L.—J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5394.
6. Josan J. S., Eastwood F. W.—Austr. J. Chem., 1968, v. 21, p. 2013.
7. Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Стасевич Г. З.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 1, с. 18.

Поступила в редакцию
14.12.81.

НИИ ФХП, кафедра органической химии

УДК 541.128

Г. А. БРАНИЦКИЙ

НОВЫЕ МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА НОСИТЕЛЯХ

В технологии приготовления твердых катализаторов на носителях наибольшее распространение получил метод пропитки, когда носитель подвергают обработке в растворе соли металла, сушат и прокаливают до образования металлической или оксидной фазы на его поверхности. Этому методу присущи известные недостатки: при испарении растворителя соль осаждается на носителе обычно в форме кристаллитов, при разложении которых твердые продукты неравномерно распределяются по поверхности, что приводит в ряде случаев к нерациональному расходу драгоценных металлов и трудностям в получении разных партий катализатора с идентичными характеристиками.

В последнее время предложено много других методов осаждения активных компонентов на носитель, основанных на разложении на его поверхности паров металлоорганических соединений, формировании моно-

и полиядерных комплексов заданного строения, использовании реакций ионного обмена, вакуумного, катодного и ионно-плазменного напыления. Многие из них, однако, следует отнести к разряду труднореализуемых в условиях производства.

С учетом сказанного разработка новых методов приготовления катализаторов, основанных на простых приемах и применении доступного сырья, продолжает оставаться одной из важных задач препаративной химии.

В настоящей работе мы хотим обратить внимание специалистов в области катализа на возможность получения достаточно простыми методами самых разнообразных по своей химической природе катализаторов на носителях, если воспользоваться для их реализации соединениями и химическими реакциями, которые в определенной мере сходны с применяемыми при изготовлении тонкопленочных устройств электронной техники, в технологии химической металлизации диэлектриков и в фотографических процессах с так называемым физическим проявлением.

В литературе [1, 2] описаны примеры изготовления проводников, резисторов, фотомасок, ферромагнетиков и волноводов в виде пленок регулируемого состава и толщины, основанные на разложении осажденных из растворов на различные типы подложек труднокристаллизующихся на воздухе солей жирных кислот, — резинатов, абиекатов, нафтенатов, стеаратов и др. В зависимости от состава исходной соли и условий разложения на гладкой или шероховатой поверхности стекла, фарфора и различных типов керамик удается получать пленки металлов или оксидов толщиной до 1000—2000 Å. Пленки имеют высокую адгезию к подложкам, а их электрофизические параметры не претерпевают сколько-нибудь существенных изменений в широком интервале температуры.

Нами установлено, что названные соли жирных кислот перспективны не только в тонкопленочной технологии, но и для приготовления катализаторов в виде островковых или сплошных пленок оксидов, металлов и некоторых сплавов, осаждаемых на носители общепринятыми приемами (полив, окувание, пульверизация с последующим удалением растворителя и прокаливанием). Соли жирных кислот образуют элементы, относящиеся к различным группам периодической системы, включая группу благородных металлов. Методики синтеза солей просты и базируются на применении доступного сырья. Соли растворимы в ряде органических растворителей, причем обычно не вызывает затруднений получение растворов, содержащих соли различных элементов одновременно. Важным является то, что разложение солей в окислительной атмосфере протекает при сравнительно невысоких температурах $\sim 350\text{--}500^\circ\text{C}$ [2], причем ему предшествует или сопутствует плавление вещества. Это позволяет достичь равномерности распределения твердых продуктов реакции по поверхности носителя, независимо от его первоначальной формы. Количество осаждаемого вещества на носитель регулируется изменением концентрации раствора и повторением операций пропитки и прокаливания. Таким образом удается получать на поверхности термостойких носителей островковые или сплошные оксидные пленки различного состава, содержащие вполне определенное количество примесного компонента, например, серебра, платины, палладия, родия и др. Самостоятельный интерес для этих же целей представляет применение растворов легкогидролизующихся на воздухе алкоксидов (титана, кремния и др.) [3].

Соли жирных кислот в органических растворителях применены нами для приготовления нескольких серий низкопроцентных палладиевых и платина-палладиевых катализаторов, сформированных в оксидных пленках на поверхности термостойких носителей, имеющих различную форму, состав и величину поверхности *. Катализаторы испытывались в ре-

* Катализаторы приготовлены Н. М. Борисовой, С. Н. Мальченко и Д. И. Мычко. Испытания проводились в отраслевой лаборатории нефтехимических процессов БГУ имени В. И. Ленина и в лаборатории физико-химических методов исследования ИФОХ АН БССР.

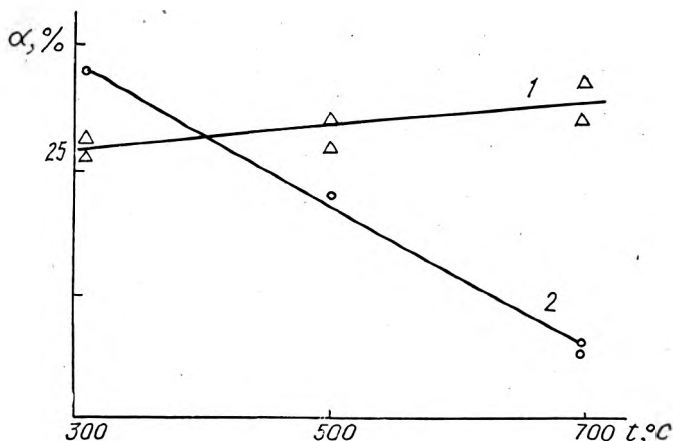
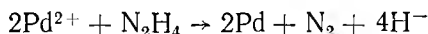
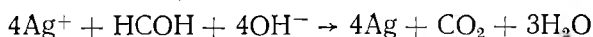
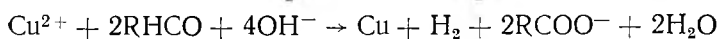
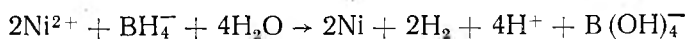
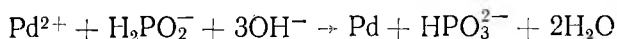
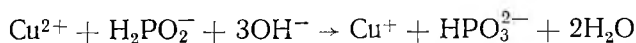
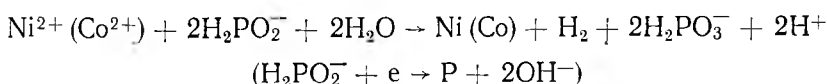


Рис. 1. Зависимость каталитической активности 0,2 % Pd/Al₂O₃ катализатора в реакции дегидрирования циклогексана от температуры обработки в токе водорода со стабилизирующей (1) и без стабилизирующей (2) пленки оксида

акциях изомеризации бутена-1 в бутены-2, дегидрирования циклогексана и окисления углеводородсодержащих газов. Их каталитическая активность во всех случаях оказалась сопоставимой с активностью параллельно изучавшихся образцов, приготовленных традиционным методом пропитки в растворах неорганических солей, но содержащих в несколько раз большие (до 10) количества благородного металла. Приготовленные катализаторы имели заметно более высокую термическую стабильность, что иллюстрируется данными на рис. 1.

В процессе изучения свойств мелкодисперсных частиц серебра, платины, палладия и родия, сформированных в тонкопленочных оксидных структурах различного состава на поверхности термостойких носителей, установлена еще одна важная особенность. Такие частицы способны выполнять функцию каталитически активных центров по отношению к реакциям химического осаждения многих металлов и некоторых сплавов (Ag, Pd, Ni, Co, Cu, Ni-P, Ni-B, Co-P, Ni-Co и др.) из водных растворов в присутствии восстановителей ионов металла, протекающим в соответствии со следующими уравнениями:



Подобного типа реакции в водных растворах являются кинетически заторможенными, т. е. восстановление ионов в объеме, на инертной или пассивированной поверхности твердого вещества протекает с очень небольшой скоростью или большим индукционным периодом. Однако они могут протекать в каталитическом или автокаталитическом режиме, который во многом определяется химической природой каталитически активных центров, их размерами и компонентами, входящими в состав раствора. Поскольку протекание реакции может быть приостановлено

в любой момент времени, на каталитически активной поверхности твердого вещества достаточно просто осадить требуемое количество металла или сплава из раствора.

Следует обратить внимание на то, что к настоящему времени многие особенности протекания реакций химического осаждения в растворах достаточно подробно изучены в связи с их большой практической значимостью и применением в науке и технике: в процессах химической металлизации пластмасс, полимерных пленок, керамики и стекла [4] и в фотографических процессах с физическим проявлением [5, 6]. Это облегчает выбор растворов* для приготовления катализаторов требуемого состава. К растворам предъявляются следующие требования: они должны поддаваться корректировке, содержать доступные компоненты, быть нетоксичными, недорогими и т. д. С целью повышения стабильности при хранении в них вводятся различные поверхностно-активные вещества, слабые окислители и ингибиторы каталитической активности частиц, возникающих в объеме. При необходимости они могут содержать вещества, придающие образующимся на каталитической поверхности осадкам специальные свойства: повышенную коррозионную стойкость, твердость, адгезию и др.

В процессах неселективной (сплошной) металлизации диэлектриков для придания поверхности каталитических свойств на ней осаждают какой-либо благородный металл, обычно палладий. Для этого диэлектрик последовательно обрабатывают в растворе сильного восстановителя (как правило, в растворе SnCl_2) и соли палладия. Такой прием иногда используется для приготовления катализаторов на носителях, например, для осаждения меди или никеля на цеолиты [7]. Известны примеры активации в растворах, из состава которых полностью исключены соли благородных металлов [4, 8].

При необходимости осаждения металлов из растворов не на всю поверхность, а только на отдельные ее участки (процессы селективной металлизации диэлектриков и упоминавшиеся фотографические процессы) каталитически активные центры создаются либо путем облучения материала, содержащего адсорбированные ионы благородного металла, УФ или видимым светом, или электронами, либо на одной из стадий его последующей обработки. Круг веществ, на которых могут быть сформированы такие центры, включает различные соли или светочувствительные композиции, а также оксиды или гидроксиды металлов (титана, цинка и др.), осажденные на полимерную основу или стекло в виде порошка в связующем или в виде тонкой (толщиной 500—2000 Å) прозрачной пленки [5, 6]. Интересно, что фотохимическую активность пленок из диоксида титана на стекле можно увеличить на несколько порядков, если в качестве промежуточного слоя применить тонкую пленку из диоксида кремния [9]. Концентрация каталитически активных центров, представляющих собой мелкодисперсные частицы серебра или палладия на поверхности пленок из диоксида титана, в зависимости от условий их приготовления, может достигать $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ при размерах, меньших 10—20 Å [10]. При электронно-микроскопическом исследовании установлена примерно такая же концентрация и размеры частиц серебра, платины и палладия, выполняющих функцию катализатора в реакциях химического осаждения серебра, образующихся в оксидных пленках алюминия и титана при разложении упоминавшихся ранее солей органических кислот на поверхности стекла. Важно подчеркнуть, что частицы благородных металлов с очень малыми размерами, получаемые в отсутствии стабилизирующих их оксидных пленок (например, путем термического испарения и конденсации на поверхность стекла или углеродных пленок в вакууме, а также при фотолизе светочувствительных ком-

* В практике металлизации диэлектриков их называют растворами химической металлизации, в фотопроцессах — физическими проявителями.

позиций различного состава [10, 11]), обычно растворяются в растворах для химического осаждения металлов. Растворение частиц объясняется [10] их взаимодействием с агрессивными компонентами раствора: комплексообразующими реагентами, pH-регулирующими добавками, продуктами окисления восстановителя и др. (Возможные причины их стабилизации оксидными пленками — тема отдельной работы.)

Следует заметить, что высокая избирательность реакций химического осаждения по отношению к частицам благородных металлов с размерами меньшими или близкими к разрешающей способности электронного микроскопа, являющихся компонентами многих типов катализаторов на носителях, открывает новые возможности для изучения их некоторых свойств. Путем каталитического или автокаталитического осаждения на таких частицах металла из водного раствора можно увеличить их размеры до «видимых» в электронном микроскопе и таким образом получить информацию о количестве каталитически активных центров на поверхности твердого тела и об особенностях участков поверхности, на которых они сформированы.

Реакции химического осаждения из водных растворов использованы нами для приготовления серии серебряных катализаторов, свойства которых изучались в реакции окисления метанола в формальдегид [12]. Предполагалось, что обеспечить стабильную работу катализатора можно при значительно меньшем, чем в промышленных катализаторах, содержании активного металла, если препятствовать агрегированию и спеканию металлических частиц при повышенных температурах. С этой целью серебро осаждали из раствора на носитель, в поверхностном слое которого были предварительно сформированы тонкие пленки инертных оксидов, легированные благородным металлом. Установлено, что начиная с 1 % увеличение содержания серебра в катализаторах не сказывается на конверсии метанола, а их активность такая же, как у промышленных катализаторов, содержащих 36 % серебра. Выход формальдегида на промышленном катализаторе составил 73,1 % при селективности 89,5 %. На новом катализаторе (1 % серебра) эти показатели 75,1 и 89,6 соответственно.

По сходной методике приготовлены никелевые катализаторы на окиси алюминия с содержанием никеля 1—20 %. Они эффективно работали

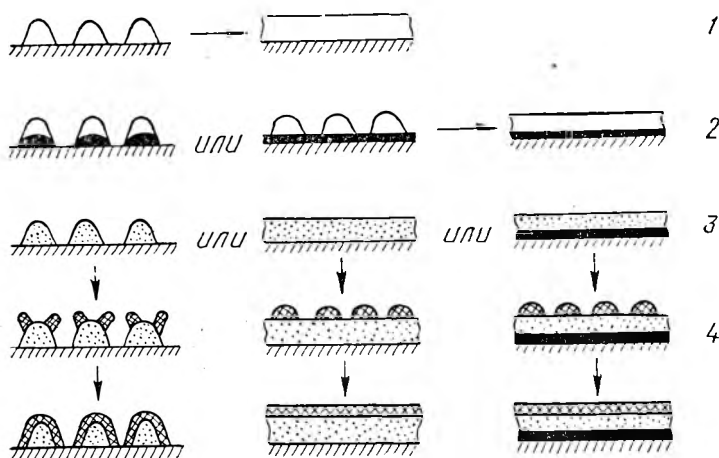


Рис. 2. Возможные варианты формирования каталитически активных структур в виде островковых или сплошных пленок на поверхности термостойкого носителя:

1 — оксидные или смешаннооксидные структуры, получаемые разложением на поверхности носителя труднокристаллизующихся на воздухе солей органических кислот или алкоксидов; 2 — то же с промежуточным слоем изолирующего вещества; 3 — мелкодисперсные частицы металла в оксидных структурах; 4 — регулируемое осаждение металла или сплава из водного раствора в присутствии восстановителя на каталитически активные мелкодисперсные частицы металла в оксидных пленках

в реакции избирательного гидрирования непредельных соединений и не отравлялись серосодержащими соединениями.

Рассмотренный в работе материал позволяет предложить достаточно простую схему приготовления катализаторов различной химической природы на носителях (рис. 2).

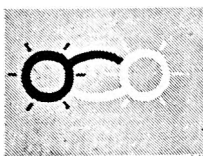
В соответствии со схемой окисдные и смешанноокисдные катализаторы в виде пленок регулируемого состава и толщины предлагается получать путем осаждения и последующего разложения на поверхности носителей труднокристаллизующихся на воздухе солей органических кислот или алкоксидов (1). При необходимости (например, для исключения возможности проникновения примесей из носителя) каталитически активный слой может быть изолирован от носителя слоем промежуточного оксида (2). В него может быть введено заданное количество легирующего компонента, в частности, в виде мелкодисперсных частиц благородного металла, которые, как следует из результатов электронно-микроскопических наблюдений, равномерно распределяются по поверхности носителя вместе с формируемой на нем оксидной пленкой, существенно снижающей возможность агрегации частиц при последующем высокотемпературном прогреве не только в окислительной, но и восстановительной атмосфере (3). Вследствие высокой каталитической активности частиц благородных металлов в реакциях химического осаждения металлов из растворов на носитель дополнительно может быть осаждено заданное количество металла или сплава (4).

С учетом полученных экспериментальных данных практическая реализация представленных вариантов схемы обеспечивает возможность изменения химического состава катализаторов в широких пределах, снижение расхода активных компонентов и улучшение эксплуатационных характеристик катализаторов. При этом в методиках их приготовления используются однотипные приемы и ограниченный класс химических соединений. Таким образом, есть основание надеяться, что рассмотренные методы приготовления катализаторов заинтересуют специалистов и получат дальнейшее развитие.

Автор выражает глубокую благодарность члену-корреспонденту АН БССР профессору В. В. Свиридову и кандидату химических наук В. Н. Макауну за полезные замечания при обсуждении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кно С. У.— Solid State Technol, 1974, v. 17, № 2, p. 49.
2. Пат. США 3.293.055; 3.326.645; 3.326.720; 3.329.526.
3. Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок.— Л., 1971.
4. Шаулкаскас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс.— Л., 1977.
5. Свиридов В. В., Кондратьев В. А.— Успехи науч. fotogr., 1979, т. 19, с. 43.
6. Свиридов В. В., Браницкий Г. А. Доклад С-1.9 на 5-ом Международном конгрессе по репрографии.— Прага, 1979, 18—22 июня.
7. Неймарк И. Е., Пионтовская М. А., Заяц А. И., Деннисенко Г. И., Кублановская А. И. А. с. 386665 G 01 (СССР). Способы получения металлизированных цеолитов.— Оpubл. в БИ, 1973, № 27, с. 17.
8. Степанова Л. И., Браницкий Г. А., Бобровская В. П. А. с. 647361 С 25Д (СССР). Способ активирования поверхности диэлектриков при металлизации.— Оpubл. в БИ, 1979, № 6, с. 95.
9. Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. А. с. 593179 G 03с (СССР). Фотографический материал.— Оpubл. в БИ, 1978, № 6.
10. Воробьева Т. Н., Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А.— ЖФХ, 1980, т. 54, № 10, с. 2570.
11. Браницкий Г. А., Воробьева Т. Н., Свиридов В. В.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1975, № 2, с. 3; № 3, с. 3; 1977, № 2, с. 3.
12. Борисова Н. М., Браницкий Г. А., Макаун В. Н., Матвейчук С. В., Потапович А. К.— Тез. науч. конф. проф.-препод. состава, посвященной 60-летию БГУ имени В. И. Ленина. Минск, 1982, с. 124.



УДК 581.8+582.4/9

Т. А. САУТКИНА, О. А. ЛЕВКЕВИЧ

СРАВНИТЕЛЬНО-АНАТОМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ *GLYCERIA FLUITANS* (L.) R. Br. И *GLYCERIA PLICATA* (FRIES) FRIES

При обработке гербарного материала по роду *Glyceria* R. Br. мы столкнулись с большими трудностями в идентификации видов *Glyceria fluitans* и *Glyceria plicata*, так как признаки, указанные для них в качестве основных диагностических [1—7], при высушивании растений не всегда сохраняются. Кроме того, эти виды могут гибридизировать между собой, что приводит к сглаживанию морфологических особенностей. В связи с этим была предпринята попытка отыскать анатомические признаки, которые можно было бы использовать в диагностике указанных видов.

Материал для исследований был собран в 1978—1979 гг. в Березинском заповеднике. Фиксация проводилась в 70 %-ном этиловом спирте с глицерином (1:1). Анатомические срезы делались от руки в бузине. Срезы окрашивались флороглюцином в соляной кислоте и заклеивались глицерин-желатиной. Рисунки сделаны с помощью рисовального

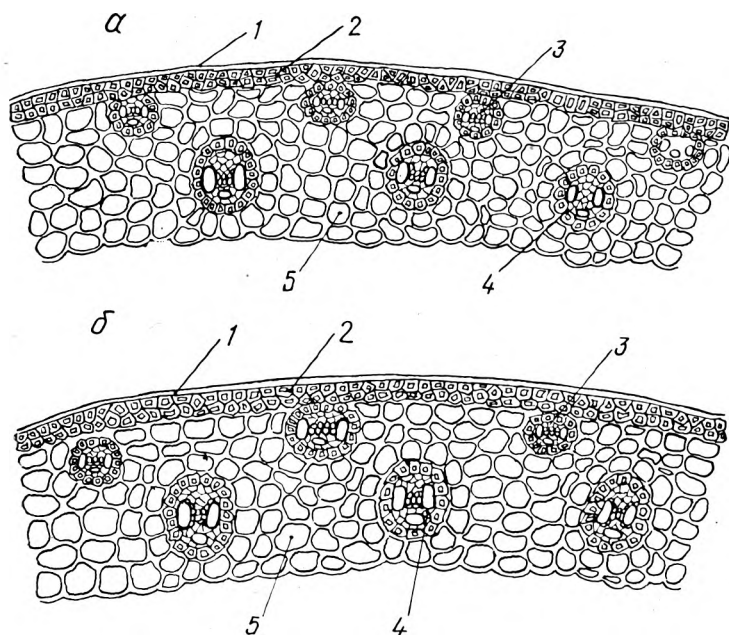


Рис. 1. Поперечный срез стебля *Glyceria fluitans* (а) и *Glyceria plicata* (б):

1 — эпидермис; 2 — склеренхима; 3 — малый проводящий пучок; 4 — большой проводящий пучок; 5 — паренхима

аппарата РА-4 при увеличении 7×10 . Измерения проведены с помощью окуляр-микрометра.

На поперечных срезах стебли изученных видов манников имеют типичное для злаков строение (рис. 1). Сосудисто-волокнистые пучки расположены более или менее равномерно по периферии стеблей. Размеры пучков различны. Ближе к эпидермису располагаются мелкие пучки диаметром от 0,09 до 0,12 мм. Крупные пучки диаметром 0,16—0,26 мм сконцентрированы ближе к центру. Установить закономерность соотношения крупных и мелких сосудисто-волокнистых пучков у *Glyceria fluitans* и *Glyceria plicata* не представилось возможным. Иногда количество мелких пучков равно количеству крупных, иногда мелких пучков значительно больше, чем крупных. Общее число пучков исследованных манников колеблется от 25 до 47. Строение пучков типичное для злаков.

Ассимиляционная ткань в стеблях развита значительно слабее, чем в листьях, и расположена в виде небольших участков. Склеренхима образует непрерывное кольцо под эпидермисом. Толщина эпидермиса со склеренхимой у *Glyceria fluitans* и *Glyceria plicata* почти одинакова и равна 0,046—0,048 мм. Внутрь от кольца склеренхимы располагается бесцветная паренхима. Центральную часть стебля занимает крупная воздухоносная полость.

Таким образом, анатомическое строение стеблей манников не имеет каких-либо существенных различий, которые можно было бы использовать в целях систематики.

Листья манников, наоборот, хорошо различаются анатомически. Прежде всего для них характерен различный характер ребристости. У *Glyceria plicata* поверхность листовых пластинок сильно ребристая (рис. 2, а), у *Glyceria fluitans* — снизу ровная, сверху имеет небольшие

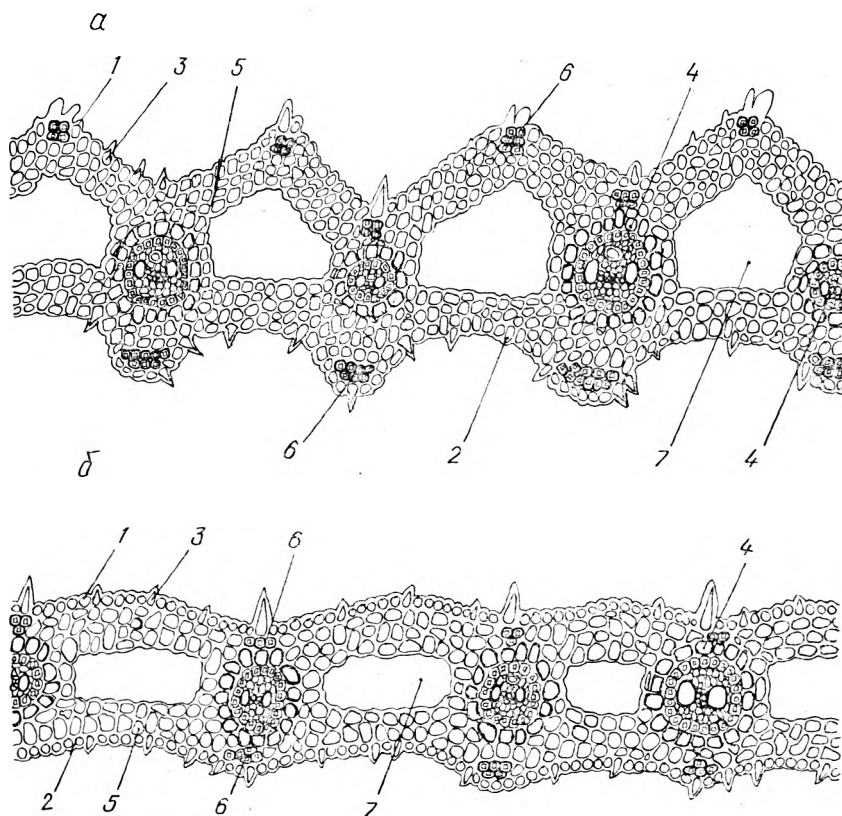


Рис. 2. Поперечный срез листа *Glyceria plicata* (а) и *Glyceria fluitans* (б):

1 — верхний эпидермис; 2 — нижний эпидермис; 3 — трихомы; 4 — проводящий пучок; 5 — хлоренхима; 6 — тяж склеренхимы; 7 — воздухоносная полость

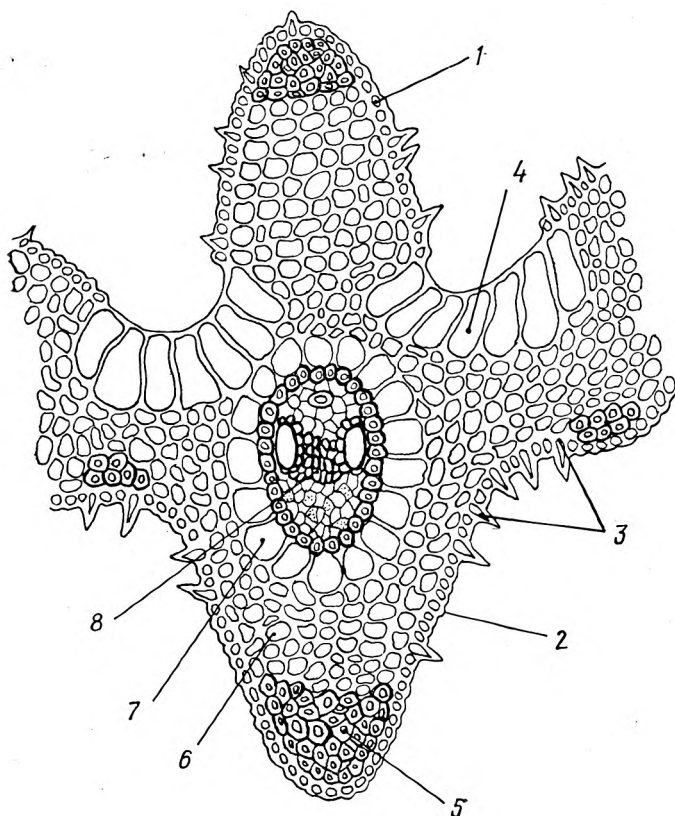


Рис. 3. Поперечный разрез через среднюю жилку листовой пластинки *Glyceria plicata*:

1 — верхний эпидермис; 2 — нижний эпидермис; 3 — трихомы; 4 — моторные клетки; 5 — склеренхима; 6 — хлоренхима; 7 — паренхимная обкладка; 8 — проводящий пучок

возвышения между жилками (рис. 2, б). Форма ребер у манников треугольная. У *Glyceria plicata* своеобразный характер ребристости: вершины нижних ребер соответствуют жилкам, а верхних — тягам склеренхимы, расположенным между жилками и не связанным с проводящим пучком.

В листовых пластинках изученных манников легко различить крупные, средние и мелкие проводящие пучки. Середине листовой пластинки соответствует главная срединная жилка, которая крупнее остальных жилок листа и состоит из одного пучка. Главная жилка на нижней поверхности листовых пластинок образует выступ. У *Glyceria plicata* такой же выступ на верхней стороне (рис. 3). У *Glyceria fluitans* выступ на верхней стороне незначительный, форма его округлая, иногда выступа вообще нет (рис. 4).

Диаметр крупных и мелких проводящих пучков в листе манников зависит от размеров листа. Форма сосудисто-волокнистых пучков в поперечном сечении округлая, реже овальная. Порядок чередования жилок *Glyceria fluitans* и *Glyceria plicata* одинаков. Обычно между двумя крупными жилками располагаются 1—3 мелких жилки.

Хлоренхима в листовых пластинках развита хорошо. Между двумя соседними жилками, верхним и нижним эпидермисами имеются полости, не заполненные хлоренхимой. Клетки хлоренхимы не образуют правильных венцовых обкладок и расположены более или менее равномерно вокруг сосудисто-волокнистых пучков. Все клетки хлоренхимы изодиаметричны.

Сосудисто-волокнистые пучки в листовых пластинках, в особенности самые большие, укреплены в верхней и нижней частях хорошо развиты-

ми тяжами склеренхимы. Между примыкающими к верхнему и нижнему эпидермису тяжами склеренхимы и сосудисто-волокнистыми пучками располагаются участки бесцветной паренхимы.

Края листовых пластинок укреплены достаточно развитыми пучками склеренхимных волокон. Характер распределения склеренхимы в листовых пластинках манников различен и является устойчивым видовым признаком.

Бесцветная паренхима в листовых пластинках развита слабее, чем в стеблях и влагалищах листа, клетки их тонкостенные.

Листья *Glyceria fluitans* и *Glyceria plicata* сверху и снизу покрыты многочисленными сосочками. Уловить зависимость между характером распределения сосочков у изученных видов манников не представилось возможным.

Таким образом, характер складчатости листа, наличие и форма выступа над средней жилкой листовой пластинки, особенности распределения склеренхимы в листовых пластинках у *Glyceria fluitans* и *Glyceria plicata* различны. Нам представляется, что эти признаки являются надежными диагностическими признаками, и их, очевидно, можно рассматривать в качестве основных признаков при идентификации этих двух близких видов.

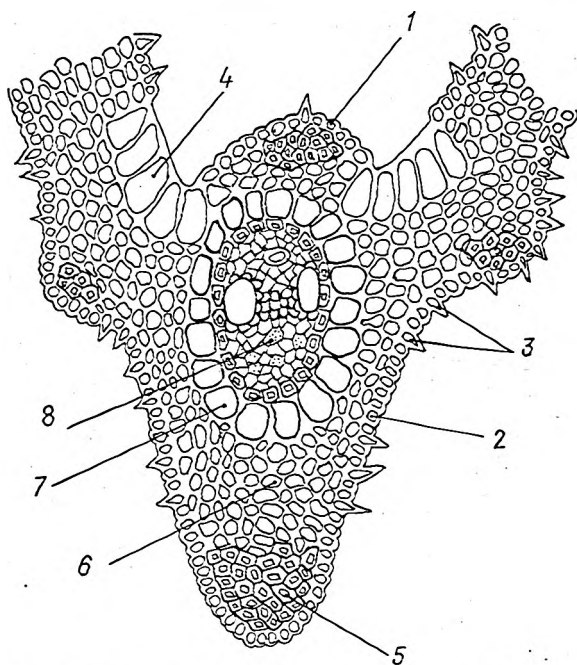


Рис. 4. Поперечный разрез через среднюю жилку листовой пластинки *Glyceria fluitans*:

1 — верхний эпидермис; 2 — нижний эпидермис; 3 — трихома; 4 — моторные клетки; 5 — склеренхима; 6 — хлоропласт; 7 — паренхимная обкладка; 8 — проводящий пучок

ЛИТЕРАТУРА

1. Цвелев Н. Н. Злаки СССР.— Л., 1976, с. 538.
2. Флора европейской части СССР.— Л., 1974, т. 1, с. 320.
3. Флора северо-востока европейской части СССР.— Л., 1974, т. 1, с. 215.
4. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части СССР.— Л., 1964, с. 749.
5. Злаки Украины.— Киев, 1977, с. 399.
6. Флора СССР.— Л., 1934, т. 2, с. 449.
7. Определитель растений Белоруссии.— Минск, 1967, с. 752.

Поступила в редакцию
14.11.80.

Кафедра ботаники

УДК 577.15

М. Ф. КУКУЛЯНСКАЯ, И. П. ХРИПЧЕНКО, Л. А. КОРЯГО,
В. Л. СУЛИМОВА, О. А. УВАРОВА

ОБ УЧАСТИИ ХОЛИНОРЕЦЕПТОРОВ В РЕГУЛЯЦИИ АКТИВНОСТИ ГЕКСОКИНАЗЫ И ХОЛИНЭСТЕРАЗЫ ТКАНЕЙ КРЫС

Изучение механизмов регуляторного влияния холинергических веществ на обмен веществ в органах и тканях представляет большой интерес, так как система холинергической медиации в центральной нервной системе весьма чувствительна ко всякого рода воздействиям и во мно-

гом определяет биохимическую реакцию организма на эти воздействия [1].

В предлагаемой статье представлены результаты изучения действия *in vitro* М- и Н-холинергических препаратов на активность гексокиназы (КФ.2.7.1.1) и холинэстеразы (КФ.3.1.1.8) в головном мозге и сердечной мышце крыс.

Материал и методика

Активность ферментов изучали в субклеточных фракциях надосадочной жидкости (гиалоплазма + микросомы) и митохондриях, выделенных из 10 % -ных гомогенатов мозга и сердечной мышцы [2]. Гексокиназу определяли по убыли глюкозы [3] (в мкМ глюкозы на 1 мг белка в 1 мин), холинэстеразу — методом Хестрина [4], активность фермента выражали в мг ацетилхолина (АХ), разрушенного в течение 30 мин при 37 °С на 100 мг сырой ткани. В пробы за 10 мин до инкубации вносили М-холинотропный препарат ареколин, М-холинотропный препарат амизил, Н-холинотропный препарат никотин и Н-холинотропный препарат бензогексоний в дозах $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-7}$ М (конечная концентрация). Результаты (среднее восьми опытов) обработаны статистически [5].

Результаты и их обсуждение

М-холинергические вещества оказывают активирующее действие на гексокиназу не только мозга, но и сердечной мышцы. Так, ареколин увеличивает активность фермента на 31—38 % соответственно в митохондриях и надосадочной жидкости при концентрации его 10^{-3} М, тогда как при концентрации 10^{-5} и 10^{-7} М сдвиг активности был незначительным. Возрастание скорости фосфорилирования глюкозы наблюдалось и при действии высоких доз амизила: до 131 % в митохондриях и надосадочной жидкости. Таким образом, высокие дозы М-холинергических веществ активируют гексокиназу мозга, наиболее чувствительной в этом плане оказалась надосадочная жидкость. Поскольку результаты, полученные *in vitro*, аналогичны изменениям гексокиназы мозга *in vivo* [6], можно предположить, что при выделении субклеточных фракций из больших полушарий сохраняются целостными рецепторные структуры, которые и в условиях *in vitro* способны осуществлять медиаторную функцию. Механизмы, в какой-то мере объясняющие характер действия холинергических веществ *in vivo* могут быть приняты во внимание при анализе их действия на ферментативную активность *in vitro*.

Итак, и блокада, и возбуждение М-холинорецепторов усиливали гексокиназную активность мозга крыс. Известно, что при возбуждении холинореактивных систем мозга происходит возбуждение и адренергического звена, что сопровождается выбросом катехоламинов из депо мозга [7]. Поскольку гексокиназа усиливается *in vivo* в мозге при введении катехоламинов [6], то этим, вероятно, и опосредовано стимулирующее действие холинергических веществ *in vitro*. Не исключены и другие механизмы, например, непосредственное воздействие, объясняющее действие ареколина и амизила на молекулу фермента.

Известно, что амизил *in vitro* вызывает высвобождение из изолированных нервных окончаний и синаптических везикул ацетилхолина и норадреналина [8], причем, независимо друг от друга, так как эмиссия их вызвана замещением ацетилхолина в макромолекулярных комплексах синаптических везикул молекулами холинотропного агониста. Вместе с тем, как отмечено в наших исследованиях (рис. 1), Н-холинергические вещества, использованные *in vitro*, не оказали столь значительного влияния на активность гексокиназы головного мозга, как М-холинергические. Лишь введение никотина способствовало некоторому усилению гексокиназной активности в надосадочной жидкости при дозе препарата 10^{-3} М. Блокада Н-холинорецепторов бензогексонием практически не отражалась на уровне гексокиназной реакции. Таким образом, гексокиназная активность в мозге крыс зависит от состояния М-холинергической системы

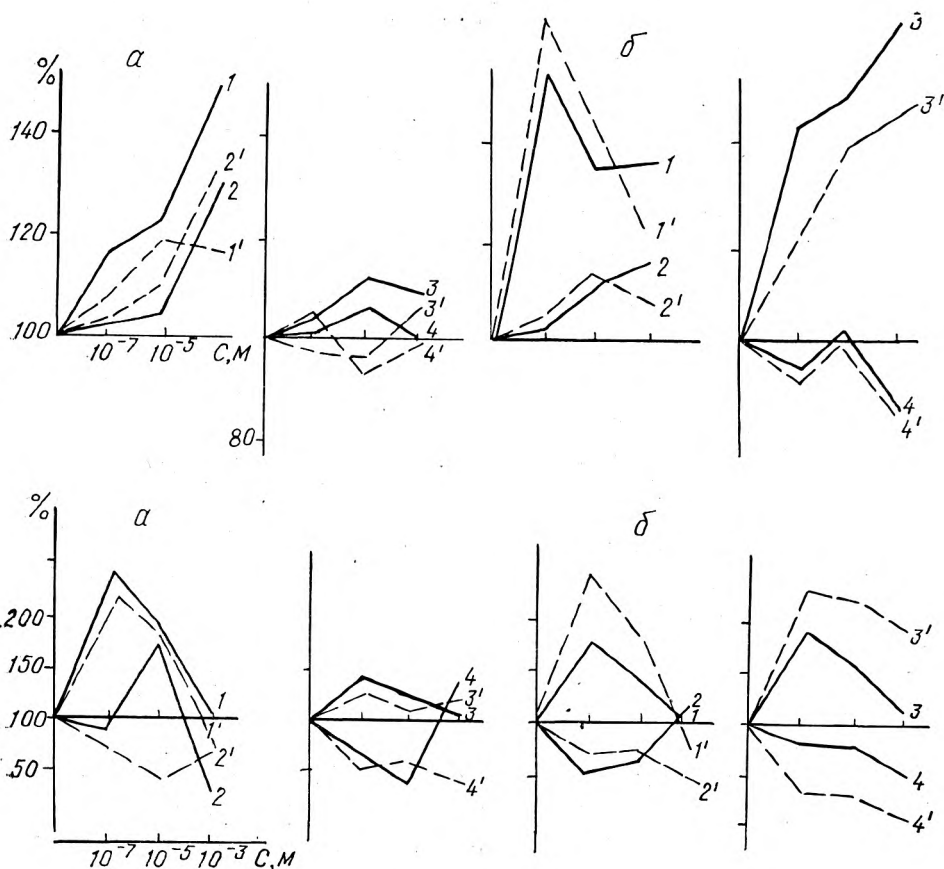


Рис. 1. Активность гексокиназы при действии *in vitro* холинергических веществ (а — головной мозг; б — сердечная мышца):

1 — ареколилин; 2 — амизин; 3 — никотин; 4 — бензогексоний; 1', 2, 3, 4 — надосадоочная жидкость; 1', 2', 3', 4' — митохондрии

Рис. 2. Активность холинэстеразы при действии холинергических веществ *in vitro* (условные обозначения те же, что на рис. 1)

медиации, на преобладание элементов которой в коре больших полушарий указывается рядом авторов [1].

В сердечной мышце (см. рис. 1) следует отметить более выраженный эффект при внесении в пробы миметиков (ареколина и никотина), тогда как литики существенно не влияли на скорость фосфорилирования глюкозы. Ареколин, даже при такой небольшой дозе, как 10^{-7} М, на 52 % активировал гексокиназу в надосадоочной жидкости и на 65 % в митохондриях. С уменьшением концентрации ареколина степень активации гексокиназы снижалась до 34—21 % при 10^{-3} М. Такое холиномиметическое действие ареколина на сердечно-сосудистую систему частично связано с уровнем холинэстеразы [9] и с ее активацией ареколином [10].

Введение блокатора М-холинорецепторов амизила (см. рис. 1) сопровождалось незначительным повышением уровня гексокиназной активности при концентрации 10^{-3} М. Никотин, введенный *in vitro*, вызывал усиление активности гексокиназы в сердечной мышце на 45—60 % при большой дозе (10^{-3} М) и до 142 и 123 % при 10^{-7} М в надосадоочной и митохондриальной фракциях соответственно. Бензогексоний при внесении в пробу перед никотином снижал уровень гексокиназы, вероятно, уменьшая число свободных холинорецепторов, что, по-видимому, можно использовать для объяснения активации гексокиназы никотином через Н-холинорецепторы сердечной мышцы.

Выраженная активация фермента холинэстеразы в митохондриях и надосадоочной жидкости мозга отмечается при действии холиномиметика

ареколина *in vitro* (рис. 2) в концентрации 10^{-5} — 10^{-7} М. С увеличением концентрации ареколина до 10^{-3} М активность в надосадочной жидкости снижалась до 60 % контрольного уровня. В сердечной мышце отмечается аналогичное изменение активности фермента при действии ареколина (см. рис. 2). Н-холинномиметик никотин независимо от дозы активирует фермент во всех исследуемых фракциях сердечной мышцы.

В опытах *in vitro* прослеживается «чистый» эффект действия холинномиметиков на холинэстеразу, что совпадает с известными представлениями [1]. Это свидетельствует о том, что при выделении субклеточных фракций сохраняется холинергическое звено, которое четко реагирует на вводимые препараты.

Дальнейшие наблюдения за поведением холинэстеразы в мозге и сердце крыс при введении холинергических препаратов *in vitro* свидетельствуют о том, что активация М-структур мозга приводит к повышению активности холинэстеразы, а возбуждение М- и Н-структур сердца сопровождается однотипными изменениями активности фермента. Скорость фосфорилирования глюкозы в больших полушариях головного мозга зависит, таким образом, от состояния М-холинорецепторов, тогда как в сердечной мышце лишь возбуждение Н-структур в наибольшей степени способствовало возрастанию гексокиназной активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисенко П. П. Фармакологическая регуляция жизнедеятельности организма через холинергические системы.— Л., 1970.
2. Somogyi e. a.— *Acta physiol.*, 1962, v. 21, p. 295.
3. Long C.— *Biochem. J.*, 1952, v. 50, p. 407.
4. Hestrin S.— *J. Biochem.*, 1949, v. 80, p. 249.
5. Рокицкий П. Ф. Биологическая статистика.— Минск, 1973.
6. Хрипченко И. П., Кукулянская М. Ф., Маркин В. Л., Панина Т. Н.— *Радиобиология*, 1977, т. 17, вып. 44, с. 520.
7. Елаев Н. Р., Подосиновикова М. П.— *Бюл. экспер. биол. и мед.*, 1973, с. 11.
8. Елаев Н. Р., Карьева М. П., Подосиновикова М. П.— *Фарм. и токсикол.*, 1972, т. 35, вып. 5, с. 632.
9. Геворкян Э. С., Поносян Г. А.— *Ж. exper. и клин. мед.*, 1974, т. 14, вып. 1, с. 49.
10. Михельсон М. Д., Зельман Э. В. Ацетилхолин.— М., 1970.

Поступила в редакцию
14.11.80.

Кафедра биохимии

УДК 579.25

ЧАН ТХИ СЫОНГ, Н. В. ГРИЦ, А. Ю. ФОМИЧЕВ

МУТАГЕННЫЙ ЭФФЕКТ ОЗОНА В СИСТЕМЕ *ESCHERICHIA COLI* K12

Озон обладает выраженным бактерицидным действием на различные виды микроорганизмов [1, 2]. Исследования последних лет показали, что одной из причин гибели подвергшихся обработке озоном бактерий являются индуцированные O_3 повреждения молекулы ДНК. Установление ДНК-тропных свойств озона [3—5] стимулировало изучение его мутагенного действия на бактерии. Однако до настоящего времени о мутагенном эффекте озона известно крайне мало [6, 7], и дальнейшие исследования в этом направлении представляют существенный интерес в связи с все более широким применением озона в различных областях сельского хозяйства.

Материал и методика

Бактерии. В качестве объекта исследования были выбраны изогенные штаммы *Escherichia coli* K12: AB 1157 thr⁺ arg⁺ leu⁺ pro⁺ lac⁺ gal⁺ his⁺

arg thi Str^r и его производный АВ 2463 [8]. Последний отличается от штамма АВ 1157 наличием мутации *hcsA13*.

Среды. Бактерии выращивали в жидкой питательной среде, приготовляемой на основе препарата аминокептида [9]. Для определения жизнеспособности интактных и обработанных озоном бактерий готовили плотную питательную среду, содержащую 1,5 % агар-агара. Для выявления мутантов использовали водный агар [10], обогащенный всеми необходимыми для роста бактерий факторами, за исключением треонина (для Thr⁺-мутантов), или аргинина (для Arg⁺-мутантов).

Обработка озоном. Бактерии выращивали в жидкой питательной среде до концентрации $2 \cdot 10^8$ кл/мл (экспоненциальная фаза роста), осаждали центрифугированием и ресуспендировали фосфатным буфером. Ресуспендированные суспензии в объеме 5 мл каждая обрабатывали озоном путем продувания озонированного воздуха в течение разных промежутков времени (до 20 мин). Генератором озона служил трубчатый озонатор, сконструированный на кафедре биофизики физического факультета БГУ имени В. И. Ленина. Концентрация озона на выходе озонатора составляла 0,35 мг/л воздуха, скорость пропускания через бактериальную суспензию — 0,1 л/мин.

Определение летального и мутагенного эффектов озона. В контрольной и обработанной в течение разного времени пробах определяли число жизнеспособных бактерий, формирующих колонии на плотной питательной среде через 24 ч при 37°C. За показатель летального эффекта при-

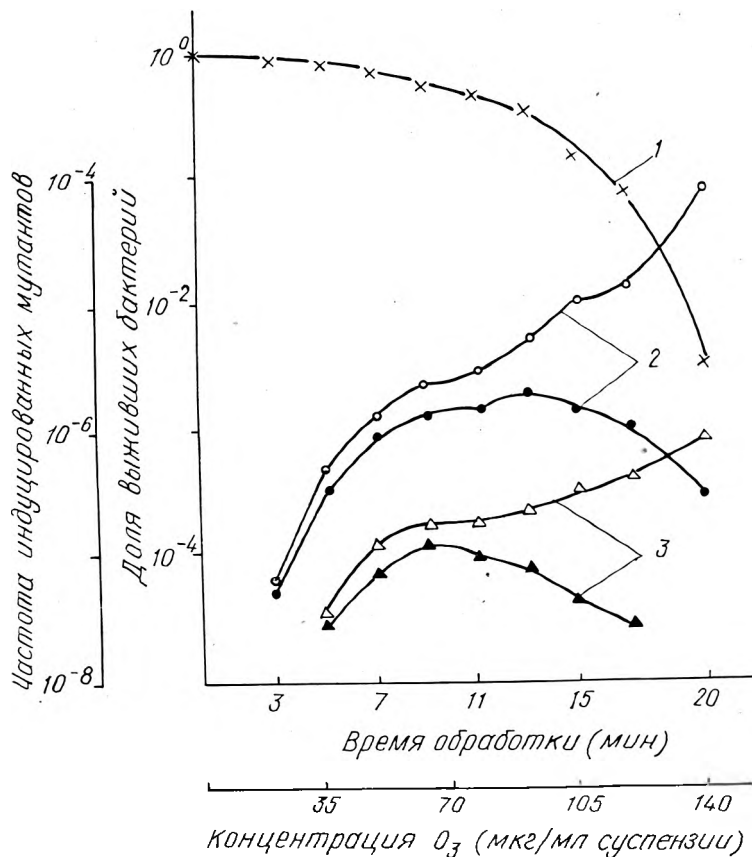


Рис. 1. Выживаемость и мутагенез обработанных озоном бактерий штамма *E. coli* K 12 AB 1157:

1 — выживаемость бактерий; 2 — частота индуцированных мутантов Thr⁺ в пересчете на выжившую (незакрашенные символы) и на обработанную (закрашенные символы) клетку; 3 — частота индуцированных мутантов Arg⁺ в пересчете на выжившую (незакрашенные символы) и на обработанную (закрашенные символы) клетку

нимали отношение числа жизнеспособных после воздействия озоном бактерий к числу жизнеспособных клеток в контрольной пробе.

Учет мутантных бактерий производили через 72 ч роста на плотной селективной среде при температуре 37 °С. Частоту индуцированных мутантов определяли по формулам:

$$F_1 = \frac{M_t - M_0}{N_t}; F_2 = \frac{M_t - M_0}{N_0},$$

где F_1 — частота индуцированных мутантов на одну выжившую клетку; F_2 — частота индуцированных мутантов на одну обработанную клетку; N_0 и N_t — число жизнеспособных бактерий соответственно в контрольной и обработанной в течение времени t пробах; M_0 и M_t — число мутантов соответственно в контрольной и обработанных пробах.

На графиках (рис. 1, 2) и в таблице представлены средние значения результатов, полученных минимум в трех независимых экспериментах.

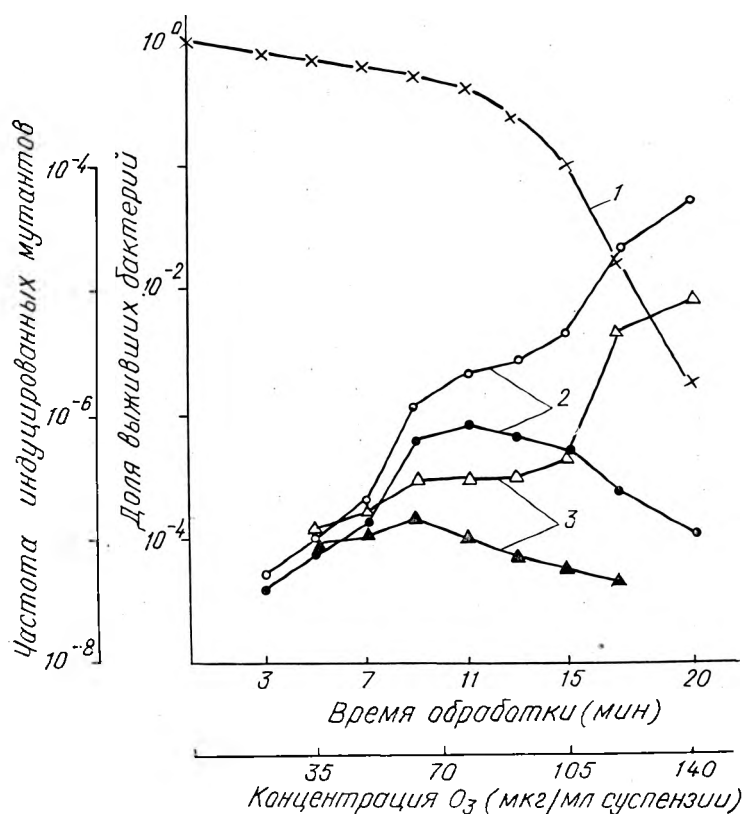


Рис. 2. Выживаемость и мутагенез обработанных озоном бактерий штамма *E. coli* К 12 АВ 2463 гесА13 (обозначения, как на рис. 1)

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что озон в концентрации 0,35 мг/л воздуха обладает выраженным мутагенным действием как в отношении бактерий штамма АВ 1157, так и в отношении рекомбинационно-дефектных бактерий штамма АВ 2463 гесА13 (рис. 1, 2). Причем реверсии к треониннезависимости индуцируются с большей вероятностью по сравнению с реверсиями к аргининнезависимости, и эта закономерность прослеживается на протяжении всего эксперимента. У штамма АВ 2463 гесА13 наблюдаемые различия в эффективности воз-

**Максимальные значения частот
индуцированных Thr^+ -мутантов
на одну обработанную клетку
при разных pH среды в момент обработки озоном**

pH	Штамм АВ 1157		Штамм АВ 2463 гесA13	
	Частота мутантов	Выживаемость бактерий, %	Частота мутантов	Выживаемость, бактерий, %
5,0	$2,84 \cdot 10^{-6}$	25,70	$1,98 \cdot 10^{-6}$	20,52
7,0	$2,07 \cdot 10^{-6}$	42,39	$1,12 \cdot 10^{-6}$	37,33
9,0	$1,49 \cdot 10^{-6}$	52,28	$0,93 \cdot 10^{-6}$	36,72

никновения индуцированных мутаций Thr^+ и Arg^+ выражены в меньшей степени.

Следует отметить, что, если частота индуцированных ревертантов, приходящихся на одну выжившую клетку (F_1), непрерывно возрастает с увеличением времени воздействия озоном, F_2 (частота индуцированных мутантов в пересчете на одну обработанную клетку) достигает своего максимального значения, после чего последовательно снижается. Причем частота индуцированных мутантов Thr^+ (на обработанную клетку) у штамма АВ 1157 достигает максимума при суммарной концентрации озона 90 мкг/мл бактериальной суспензии (у штамма АВ 2463 максимум частоты Thr^+ -мутантов достигается при воздействии озоном в концентрации 80 мкг/мл суспензии). Для обоих штаммов частота индуцированных Arg^+ -мутантов понижается при суммарных концентрациях озона, превышающих 65 мкг/мл суспензии.

Таким образом, индуцируемые озоном предмутационные повреждения ДНК способны реализоваться в мутации к треонин- и аргининнезависимости бактерий *E. coli* К 12 АВ 1157 и АВ 2463 гесA13. Число выявляемых мутантов возрастает по мере увеличения продолжительности обработки от 3 до ~ 10 мин, что соответствует увеличению концентрации O_3 от 20 до 70 мкг/мл обрабатываемой суспензии. Характерно, что в данных условиях жизнеспособность сохраняют 50—90 % обработанных бактерий (см. рис. 1, 2). Похожие результаты получены при индукции озоном у *E. coli* К 12 Met^+ и Mal^+ реверсий [6]. Наблюдаемое уменьшение числа индуцированных мутантов при воздействии озоном в высоких дозах, по-видимому, обусловлено двумя причинами. Во-первых, при продолжительной обработке бактерий в молекуле ДНК накапливаются повреждения в таком количестве, что клетка становится нежизнеспособной, и значительная доля потенциальных мутаций не выявляется (практически все известные мутагены, применяемые в больших дозах, приводят к аналогичному эффекту). Однако уменьшение числа индуцированных мутантов при длительном воздействии O_3 обуславливается как летальными повреждениями ДНК, так и в значительной мере нарушением проницаемости клеточной стенки, приводящим к лизису отдельных бактерий, в том числе и мутировавших. Последнее объяснение подтверждается установленным фактом существенного уменьшения оптической плотности бактериальных суспензий по мере увеличения продолжительности обработки.

Нами исследована также эффективность O_3 -мутагенеза бактерий *E. coli* при разных pH среды в момент обработки; в результате установлено, что с увеличением значений pH среды (5,0—9,0) наблюдается уменьшение числа индуцированных Thr^+ -ревертантов как у штамма АВ 1157, так и у АВ 2463 гесA13. Эта закономерность сохранялась всегда и не зависела от продолжительности озонирования. В таблице суммированы значения частот индуцированных мутантов, а также жизнеспособность обработанных бактерий, соответствующие максимальному мутагенному эффекту озона. Эти данные свидетельствуют, что при разных

рН среды число индуцированных O_3 мутантов достигает максимальных значений при различных уровнях жизнеспособности бактерий.

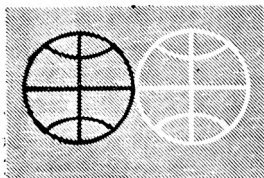
Таким образом, рН среды в момент обработки озоном оказывает существенное влияние на мутационный процесс у бактерий *E. coli* K 12. Существует мнение, что снижение мутагенного действия O_3 при повышении рН обусловлено его тенденцией к разложению [7]. Это предположение основано на экспериментально установленном факте снижения скорости распада озона в водных растворах путем подкисления последних [11]. Сопоставление максимальных частот мутантов и жизнеспособности бактерий (см. таблицу) указывает, что подобное объяснение влияния рН среды на мутагенез не представляется правомочным, так как предполагает максимальный выход мутантов при одинаковом летальном эффекте (при разных значениях рН среды одинаковый летальный эффект озона достигается изменением продолжительности озонирования суспензий), чего не наблюдается в экспериментах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Manning W. J.— Microbiol. Aerial Plant Surfaces, London e. a., 1976, p. 160.
2. Чан Тхи Сыонг, Евтушенко А. Н.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1981, № 1, с. 52.
3. Scott D. B. M.— Aquatic application of ozone, N. Y., 1975, p. 226.
4. Hamelin C., Sarhan F., Chung Y. S.— Biochem. and Biophys. Res. Commun., 1977, v. 77, № 1, p. 220.
5. Hamelin C., Sarhan F., Chung Y. S.— Experientia, 1978, v. 34, № 12, p. 1578.
6. Hamelin C., Chung Y. S.— Mutat. Res., 1974, v. 24, № 3, p. 271.
7. Hamelin C., Chung Y. S.— Mutat. Res., 1975, v. 28, № 1, p. 131.
8. Howard-Flanders P., Theriot L.— Genetics, v. 53, № 6, p. 1137.
9. Гриц Н. В.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1976, № 3, с. 38.
10. Клаус Р., Хейс У.— Сборник методик по генетике микроорганизмов. М., 1970, с. 200.
11. Fetner R. H., Ingols R. S.— G. Gen. Microbiol., 1956, v. 151, p. 381.

Поступила в редакцию
14.05.82.

Кафедра микробиологии,
Проблемная НИЛ экспериментальной биологии



УДК 338.91(476)

Л. А. ПАВЛОВИЧ

БЕЛОРУССИЯ В СЕМЬЕ БРАТСКИХ РЕСПУБЛИК

Огромные достижения во всех сферах материальной и духовной жизни, с которыми Белоруссия приближается к 60-летию образования СССР — неопровержимое доказательство торжества ленинской национальной политики, направленной на укрепление дружбы, сотрудничества и взаимопомощи всех народов страны.

В экономике дореволюционной Белоруссии преобладало сельскохозяйственное производство, где было занято около 90 % населения. В 1913 г. на его долю приходилось свыше $\frac{2}{3}$ продукции народного хозяйства, 56,9 % национального дохода [1]. Доля промышленной продукции в совокупной продукции промышленности и сельского хозяйства составляла 25 % против 42 % всей России [1].

До революции уровень промышленного развития был чрезвычайно низким. Мелкие кустарные предприятия в основном перерабатывали сельскохозяйственное и лесное сырье. В 1913 г. Белоруссия с населением 4,1 % Российской империи давала лишь 2,8 % ее национального дохода. Уровень производства промышленной продукции на душу населения в Белоруссии (в ее современных границах) был почти в 5 раз ниже, чем в целом по России [1]. В структуре промышленности преобладали отрасли пищевкусовой, деревообрабатывающей, стекольной и легкой. Машиностроение в современном понимании отсутствовало, металлообработка давала в 1913 г. немногим более 4 % общего выпуска валовой продукции крупной промышленности [1]. Белоруссия производила 26,8 % пиломатериалов, 23,5 — фанеры, 11,7 — спичек, 10,2 — бумаги, 9,9 — спирта и 6,4 % — стекольной продукции общероссийского производства [1].

В настоящее время БССР входит в общесоюзный народнохозяйственный комплекс как крупный экономический район с развитой многоотраслевой промышленностью и интенсивным сельскохозяйственным производством. Занимая среди союзных республик шестое место (1 %) по территории, пятое по численности населения (4 %), Белоруссия вышла на первое место в стране по производству силосоуборочных комбайнов, калийных удобрений, второе — по грузовым автомобилям, химическим волокнам, мотоциклам, наручным часам, третье — по минеральным удобрениям, металлорежущим станкам, тракторам, пиломатериалам, оконному стеклу, шерстяным тканям, чулочно-носочным изделиям, верхнему и бельевому трикотажу, телевизорам, велосипедам, мебели, животному маслу.

В общесоюзном территориальном разделении труда республика специализируется на высококвалифицированном трудоемком машиностроении, химической, текстильной, деревообрабатывающей и других отраслях промышленности, молочно-мясном скотоводстве, свиноводстве, производстве льна, картофеля, овощей.

Специализация промышленности республики в общесоюзном разделении труда сформировалась за годы развития экономики Белоруссии в составе Союза Советских Социалистических Республик и обусловлена, с одной стороны, потребностями народного хозяйства, а с другой — природными и экономическими особенностями.

С первого дня образования БССР в своем индустриальном развитии опирается на помощь братских республик Советского государства. Советским правительством, центральными планирующими органами проводилась последовательная политика подтягивания уровня промышленного развития БССР. Это выражается в более высоких, чем общесоюзные, темпах развития производства, предусматриваемых темпах роста объемов капиталовложений, оказании непосредственной материально-технической помощи республике и в организации новых прогрессивных отраслей промышленности.

Экономика Белоруссии, территория которой во время двух мировых войн и интервенции была ареной военных действий, понесла колоссальный урон. Достаточно сказать, что в 1921 г. уровень промышленного производства в БССР составлял всего лишь 21,3 % уровня 1913 г. В это время в условиях всеобщей разрухи Высший совет народного хозяйства РСФСР нашел средства, чтобы предоставить Белоруссии денежный аванс для восстановления народного хозяйства и дал распоряжение направлять республике необходимые материалы в первую очередь.

В течение довоенных пятилеток промышленный потенциал Белоруссии по сравнению с дореволюционным возрос более чем в 8 раз. Объем капиталовложений в промышленность республики за период 1919—1941 гг. составил 156 млн. руб., или 18 % всех капиталовложений в народное хозяйство БССР. Были построены сотни промышленных предприятий, и к началу 40-х годов республика имела многоотраслевую развитую индустрию.

Разорению и опустошению подверглась Белоруссия за три года немецко-фашистской оккупации. Только потери от прямого уничтожения и разграбления имущества составили в ценах 1941 г. 75 млрд. руб. Валовая продукция промышленности республики в декабре 1944 г. составила лишь 10 % к декабрю 1940 г.

Щедрой была помощь всего советского народа в восстановлении хозяйства республики. Правительство СССР в 1943—1944 гг. ассигновало для Белоруссии 429 млн. руб., выделило 1 тыс. металлорежущих станков, 2 тыс. т металла, 1542 трактора и различные строительные материалы. Кроме того, были присланы грузовые автомобили, запасные части, оборудование для МТС и другая сельскохозяйственная техника, 80 тыс. голов крупного рогатого скота, 180 тыс. овец, 50 тыс. свиней, 150 тыс. штук птицы и 13 тыс. лошадей. Объем капиталовложений в народное хозяйство Белоруссии в IV пятилетке, основной задачей которой было восстановление разрушенного хозяйства, превысил сумму капиталовложений за предыдущие пятилетки.

Благодаря самоотверженному труду белорусского народа и братской помощи всех республик довоенный промышленный потенциал БССР был восстановлен уже в 1949 г., а в 1950 г. превзойден на 15 %.

Велика роль теснейшего экономического сотрудничества и взаимопомощи республик в совершенствовании отраслевой структуры хозяйства Белоруссии. За годы советской власти Белоруссия из отсталой аграрной превратилась в высокоразвитую индустриально-аграрную. Возникли десятки новых видов производств, сформировались целые отрасли промышленности, которые, обеспечивая наиболее рациональное использование местных ресурсов, способствовали подъему ее индустриального уровня. Это автомобилестроение и тракторостроение, радиотехническая и электротехническая, электронная промышленность, приборостроение, химическая, нефтедобывающая, нефтехимическая и др.

БССР в 1981 г. давала более половины производимых в стране калийных удобрений, 22,6 % химических волокон и нитей, 13,7 — тракто-

ров, 11,9 — часов, 11,3 — металлорежущих станков, 10,3 — бытовых холодильников, 8,1 — бельевого и верхнего трикотажа, 8 — телевизоров и 6,2 % радиоприемников.

Промышленное производство Белоруссии развивается устойчивыми и высокими темпами: по сравнению с 1913 г. оно выросло в 200, с 1941 г. — в 25 раз. В течение 20 лет (1945—1965) каждый год увеличивался темп производства промышленности на 20 %, в VIII пятилетке объем промышленного производства возрос на 80 % (СССР на 50 %), в IX пятилетке — на 64 (СССР на 43 %), в X пятилетке — на 43 % (СССР на 39 %). Каждые 7 лет промышленный потенциал удваивается. Темпы развития промышленности в БССР выше общесоюзных: за последние 10 лет — 2,3 % (СССР на 1,8 %). В XI пятилетке опережение незначительное: в БССР 26—29, в среднем по стране — 26—28 %.

Динамизм развития индустрии республики виден также из следующих данных. Если за VIII пятилетку объем промышленного производства в ней составил 44,3 млрд. руб., то за IX — 74,6 млрд., а за X — 111,5 млрд. руб. Только за один день последнего года X пятилетки в БССР производилось 93 млн. кВт·ч электроэнергии, 38 тыс. т минеральных удобрений, 245 тракторов, более 1 тыс. т бумаги и картона, 593 мотоцикла, 1900 велосипедов, почти 20 тыс. наручных часов, 1366 радиоприемников, 1658 бытовых холодильников, 816 т сахара, 273 т животного масла. Ныне с конвейеров белорусских заводов каждые 6 мин сходит трактор, каждые 13 мин — грузовой автомобиль, и каждые 18 мин — сложный металлорежущий станок [2].

Экономические связи между советскими республиками представляют собой широкий комплекс взаимоотношений. Внутри страны вывоз из республики (27,5 % произведенной продукции) превышает ввоз (27,3 % потребленной продукции) [2].

Для удовлетворения своих потребностей Белоруссия ввозит уголь, металл, минеральные и строительные материалы, природный газ с Украины. Важнейшим экономическим партнером является РСФСР. Из Центрального района РСФСР идут различные машины, приборы и ткани, с Северо-Запада — апатиты, лес, природный газ, оборудование, рыба. Металл поступает с Урала, нефть — из Поволжья. Значительный обмен разнообразной продукцией идет с прибалтийскими республиками, Молдавией, Закавказьем. Некоторые виды сырья и продукции поступают из отдаленных районов: южные фрукты, казахстанская пшеница, сибирская целлюлоза, среднеазиатский хлопок.

БССР отправляет во все районы страны автомобили, тракторы, металлорежущие станки, электронно-вычислительные машины, часы, приборы, подшипники; в соседние районы РСФСР, на Украину и в Прибалтику — продукты нефтепереработки, химические волокна, калийные удобрения, льняные и шерстяные ткани, трикотажные и швейные изделия, обувь. В свою очередь, Белоруссия получает различные виды промышленной продукции, сырья из других республик. Например, только для нужд легкой промышленности БССР сырье поступает из 11 братских республик. Белорусскому объединению по производству большегрузных автомобилей комплектующие изделия, узлы, детали и сырье поставляют свыше тысячи заводов. В то же время белорусские автомобилестроители наладили выпуск специального семейства автомобилей и автопоездов, максимально приспособленных к работе в сложных условиях, для строителей БАМа. Минский завод автоматических линий изготовил для камского автогиганта уникальный обрабатывающий комплекс из трех автоматических линий. В последнее время интеграция приобрела качественно новый характер. Создаются производственные объединения, в состав которых входят промышленные предприятия различных республик.

Больших успехов за годы Советской власти достигла Белоруссия в области сельского хозяйства, которое превратилось в крупное высокомеханизированное производство. На помощь колхозам и совхозам при-

шли наука и современная техника. Если в начале 30-х годов хозяйства республики имели около 1,5 тыс. тракторов, то в 1980 г. — 107 тыс., свыше 26 тыс. зерноуборочных комбайнов, 54 тыс. грузовых автомобилей. В среднем на каждый колхоз и совхоз приходилось 36,4 трактора, 9 зерноуборочных комбайнов. За 40 лет парк тракторов увеличился в БССР в 13 раз, зерноуборочных комбайнов — в 43, а грузовых автомашин — в 29 раз [3].

Использование резинообразной техники, достижений науки и техники, осушение заболоченных земель, дальнейшая интенсификация сельскохозяйственного производства позволили увеличить продуктивность каждого гектара, повысить урожайность зерновых. Если в 1913 г. зерновых было получено по 7,1 ц/га, то в 1980 г. по 22,6 ц/га.

На долю БССР приходится $\frac{1}{6}$ всего урожая картофеля страны, примерно 5—6 % общесоюзного производства мяса. Республика занимает третье место в стране по производству льнопродукции (Белоруссия дает $\frac{1}{5}$ льноволокна); развиваются свекловодство, овощеводство и садоводство.

Успехи, достигнутые в промышленности и сельском хозяйстве, стали надежной основой стабильного повышения жизненного уровня трудящихся республики.

Значительных успехов республика достигла в области народного образования, здравоохранения, науки и культуры. До революции большинство населения было неграмотным. В 1914—1915 учебном году в общеобразовательных школах Белоруссии обучалось всего 488,6 тыс. чел., в 1980—1981 учебном году — 1525, 2 тыс. чел. [3].

Общепризнана роль интеллигенции в осуществлении культурной революции. Если при царизме в Белоруссии на одного грамотного приходилось четверо неграмотных, то ныне практически завершён переход ко всеобщему среднему образованию. Еще в 1939 г. высшее и среднее (полное и неполное) образование имело 11 % занятых в народном хозяйстве республики. Теперь таким уровнем подготовки обладает более $\frac{3}{4}$ работающего населения, в том числе среди городского 90 %, а сельского — 59 %. В народном хозяйстве республики трудятся 1050 тыс. дипломированных специалистов (в 5,3 раза больше, чем во всей царской России), вдвое превышает численность специалистов, занятых в народном хозяйстве страны в начале первой пятилетки.

В крае, где до революции не было ни одного высшего учебного заведения, в 3 университетах, 28 институтах и 133 техникумах готовятся высококвалифицированные кадры почти по 200 специальностям. По количеству студентов на 10 тыс. человек Белоруссия опережает такие капиталистические страны, как Великобритания, ФРГ, Франция, Япония.

С каждым годом растет сеть культурно-массовых учреждений. В 1980 г. в БССР насчитывалось 6954 массовых библиотек (в 1913 г. их было 851), число клубных учреждений в 1980 г. составило 6307, киноустановок — 7121.

До революции не было ни одной массовой газеты. Теперь в республике издается 198 газет, 115 журналов и других периодических изданий общим тиражом 816 млн. экземпляров в год [3].

Широкие перспективы развития намечены для Белоруссии и на XI пятилетку. Наиболее высокими темпами будут развиваться машиностроение, металлообработка, химическая, нефтехимическая, радиотехническая, электронная и приборостроительная промышленность. Предстоит увеличить среднегодовой объем валовой продукции сельского хозяйства [4]. Реализация намеченных на XI пятилетку заданий станет новым этапом в экономическом и социальном развитии БССР.

Огромный рост производительных сил Белоруссии, материального и культурного уровня жизни населения — яркое свидетельство преимуществ советского строя, создавшего необходимые условия для расцвета творческих сил белорусского народа в единой семье братских народов.

ЛИТЕРАТУРА

1. География Белоруссии / Под ред. В. А. Дементьева и др.— Минск, 1977, изд. 2-е перераб., с. 129, 130.
2. Боровик Ф.— Промышленность Белоруссии, 1982, № 3, с. 26.
3. БССР в цифрах. 1980 год: Краткий стат. сборник.— Минск, 1981.
4. Материалы XXVI съезда КПСС.— М., 1981, с. 189.

Поступила в редакцию
14.11.80.

Кафедра экономической географии СССР

УДК 631.41

Л. Ф. ВАШКЕВИЧ

ДИНАМИКА ПОДВИЖНОГО КОБАЛЬТА В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ МЕЛИОРИРОВАННЫХ ПОЧВ СТАЦИОНАРА «ВЕРХОВЬЕ р. ЯСЕЛЬДЫ»

Естественный почвенный покров Белоруссии подвергается значительному изменению и преобразованию вследствие различных хозяйственных мероприятий, направленных на повышение плодородия почв, в частности, осушения болот и заболоченных территорий. Почва является большей частью единственным источником микроэлементов для растений, а через них для животных и человека, и выяснение закономерностей распределения и динамики микроэлементов в почве, особенно доступных для растений форм, имеет первостепенное значение. Данные по содержанию микроэлементов в почвах позволяют судить о характере процессов, протекающих в них, и являются одной из составных частей геохимической характеристики почв при их классификации и диагностике. Изучение динамики микроэлементов в почвах может оказать помощь в определении сроков и доз применения микроудобрений, а также оптимальных сроков отбора образцов при составлении картограмм микроэлементов в почвах.

В настоящей работе изложены результаты исследований годовой и сезонной динамики подвижного кобальта, проведенных на 10 почвенных разновидностях в течение шести лет на территории стационара «Верховье р. Ясельды» (граница Брестской и Гродненской областей). Для исследований были подобраны автоморфные, осушенные и неосушенные полугидроморфные и гидроморфные почвенные разновидности. Небольшая часть изученных почв находилась под влиянием осушительной мелиорации. Следует отметить, что такие исследования в республике проводились впервые.

Почвенные образцы отбирали в вегетационный период из верхних горизонтов (T_1 , T_n , A_1) в апреле, июле и сентябре (с 20 по 25) на протяжении 1974—1979 гг., а по генетическим горизонтам — в сентябре 1974, 1976 и 1979 гг. За весь период исследований кобальтсодержащие удобрения в почвы не вносили.

Подвижный кобальт определяли по Ринькису с фотоколориметрическим окончанием [1]. Всего проанализировано 328 почвенных образцов.

Выбранные ключевые площадки с изученными на них почвенными разновидностями наиболее распространены и характерны для территории стационара. Исследования динамики подвижного кобальта проводили на автоморфных почвенных разновидностях (пл. 3015 и 3508) с насаждением 30—40-летнего соснового леса и находящихся под влиянием смежного осушения болотного массива. Пл. 3015 расположена на дерново-подзолистой глубокоогуленной песчаной почве на связных песках, переходящих с глубины 25 см в рыхлые и подстилаемых с глубины 120 см опесчаненным моренным суглинком, а пл. 3508 — на дерново-подзолистой слабоподзоленной песчаной почве на связных песках, переходящих с глубины 20 см в мощные рыхлые.

Полугидроморфные почвы представлены осушенной почвенной разновидностью (пл. 2005, пашня), а также почвенными разновидностями,

находящимися в зонах влияния осушения (пл. 3021, лес) и без него (пл. 3012, выпас). На пл. 2005 распространена дерново-перегнойно-глеевая осушенная песчаная почва на связных песках, переходящих с глубины 36 см в мощные рыхлые пески с прослойкой супеси и суглинка на глубине 49—90 см; на пл. 3012 — дерново-подзолисто-глееватая песчаная почва на связных песках, переходящих с глубины 21 см в мощные рыхлые, и на пл. 3021 — дерново-подзолисто-остаточно оглеенная песчаная почва на связных песках, переходящих с глубины 25 см в мощные рыхлые.

Наблюдения проводились и на гидроморфных почвах, часть которых, используемая под пашней (пл. 2013, 3014, 3017), была подвергнута в разной степени и в разные сроки осушительной мелиорации, а другая (пл. 3013 и 4001) является заповедной. Однако пл. 4001 находится под значительным влиянием смежного осушенного болотного массива и выделяется большими колебаниями уровня грунтовых вод (УГВ) в течение года. Площадки представлены следующими почвенными разновидностями: пл. 3017 — торфяно-болотная среднемощная осушенная почва низинного типа с мощностью торфяной залежи (Т) 125 см; пл. 3014 — торфяно-болотная среднемощная осушенная почва низинного типа с Т=177 см; пл. 2013 — торфяно-болотная среднемощная осушенная почва низинного типа с Т=190 см; пл. 3013 — торфяно-болотная среднемощная целинная почва низинного типа с Т=185 см; пл. 4001 — торфяно-болотная маломощная целинная почва низинного типа с Т=63 см.

Органогенные почвы различны по ботаническому составу; для них характерно присутствие древесины. Все изученные болотные почвы подстилаются мелкозернистыми песками.

Существенное влияние на динамику микроэлемента в почвах оказывает гидротермический фактор. Анализ наблюдений метеостанции г. Пружаны не выявил резких отклонений температурного режима за апрель, июнь и сентябрь от многолетних данных, за исключением сентября 1977 г., когда среднемесячная температура была на 3,6 °С ниже средней многолетней. Более высокие температуры по сравнению со средними многолетними отмечены в 1975 и 1979 гг., а более низкие — в 1974, 1977 и 1978 гг. В целом выпадение осадков было неравномерным и по годам, и по месяцам. Так, 1976 и 1979 гг. выделяются наименьшим количеством выпавших осадков по всем месяцам вегетационного периода, тогда как в остальные годы их выпало значительно больше по сравнению со средними многолетними данными.

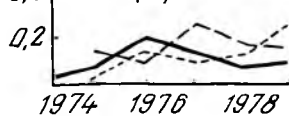
Для покрытия потребностей растений в кобальте содержание его доступных форм, по литературным источникам [2—4], не должно быть ниже 2—6 мг/кг в органогенных и 1—3 мг/кг в минеральных почвах. Согласно нашим исследованиям [5], среднее содержание кобальта в верхних горизонтах автоморфных почв Белоруссии составляет 0,36 мг/кг ($n=37$), полугидроморфных — 0,90 ($n=49$) и гидроморфных — 1,28 мг/кг ($n=45$). Содержание кобальта в этих почвах изменялось от 0,01 до 3,36 мг/кг. Количество кобальта в почвах стационара «Верховье р. Ясельды» составляло в среднем 0,24 мг/кг с колебаниями по сезонам и годам от 0,01 до 1,20 мг/кг. Следовательно, почвы стационара, как и почвы республики в целом, нуждаются в кобальтсодержащих удобрениях.

Анализируя приведенные графики (см. рисунок), можно сказать о достаточно высокой изменчивости количества кобальта по сезонам и годам для большинства рассматриваемых почвенных разновидностей, которая зависит прежде всего от степени гидроморфности, возрастая от автоморфных к полугидроморфным и гидроморфным почвам. В то же время динамика исследуемого микроэлемента в мелиорированных почвах ежегодно усложняется значительными колебаниями УГВ и погодными условиями.

Автоморфные почвы очень бедны подвижным кобальтом. Содержание этого элемента по сезонам и годам в верхних горизонтах почв варьировало от 0,01 до 0,28 мг/кг. За шестилетний период исследований

Автоморфные почвы

3015(A,8-18)

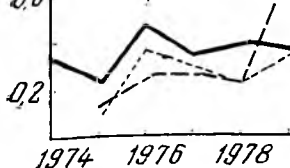


3508(A,8-18)

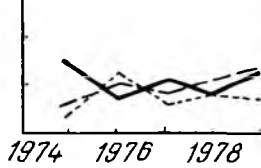


Полугидроморфные почвы

2005(A_п5-15)



3012(A,5-15)

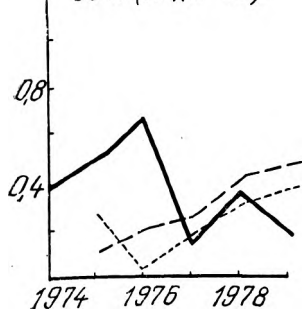


3021(A,5-13)

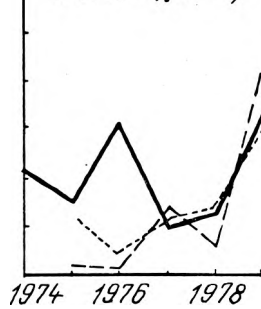


Гидроморфные осушенные почвы

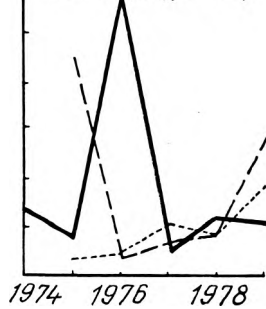
3017(AT_п5-15)



2013(AT_п5-15)

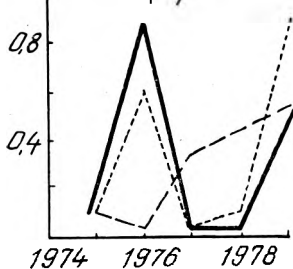


3014(AT_п5-15)

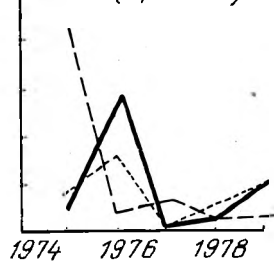


Гидроморфные целинные почвы

3013(T,10-20)



4001(T,10-20)



----- Апрель - - - - - Июнь — Сентябрь

Динамика содержания подвижного кобальта, мг/кг, в верхнем горизонте автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных почв за период с 1974 по 1979 г.

наблюдается некоторое общее увеличение содержания элемента по годам, но слабая его динамичность по сезонам. Результат наблюдений в сухие 1976 и 1979 гг. показывает незначительное увеличение кобальта, тогда как более влажные годы характеризуются уменьшением содержания его в рассматриваемых почвах, хотя и не всегда четкое.

Слабая динамичность по сезонам и годам отмечена на полугидроморфной дерново-подзолисто-глееватой почве (пл. 3012), которая не

подвергалась осушению или его влиянию. Однако осушенные полугидроморфные дерново-перегнойно-глеевые почвы (пл. 3021) значительно отличаются от рассмотренных большой изменчивостью содержания кобальта по сезонам и годам: от 0,08 до 0,72 мг/кг.

Гидроморфные осушенные почвы (пл. 2013, 3014, 3017) отличаются более высокими амплитудами изменения содержания кобальта (0,02—1,20 мг/кг почвы), чем автоморфные и полугидроморфные. По степени обеспеченности микроэлементом эти почвы в отдельные сроки вегетационного периода переходят из бедных в группу среднеобеспеченных. Для органогенных почв, как и для рассмотренных, обнаружена общая тенденция увеличения количества кобальта в верхних горизонтах.

Неожиданным оказалось резкое колебание содержания кобальта по сезонам и особенно по годам на естественном болоте (пл. 3013). Здесь выявлена большая динамичность микроэлемента, кривые содержания его резко возрастают в засушливые и уменьшаются во влажные годы с разницей колебания в 0,84 мг/кг (см. рисунок).

Затухание динамичности кобальта выявлено в последние три года наблюдений на пл. 4001, представленной торфяно-болотной маломощной почвой на естественном травяном болоте в 650 м от границы обширного осушенного торфяного массива. На этой площадке отмечается влияние смежного мелиорированного массива, выражающееся прежде всего в подсушивании этой территории в летне-осенний период и усиливающееся с каждым годом. Одновременно увеличиваются амплитуды колебаний УГВ в течение вегетационного периода. При сложившихся условиях верхние горизонты этой почвы все более продолжительное время вегетационного периода находятся в подсушенном состоянии и почти не испытывают влияния богатых по химическому составу почвенно-грунтовых вод. В результате процесс динамичности исследуемого элемента снижается, и в последние годы наблюдается тенденция к его стабильности.

За время исследований отмечено максимальное накопление кобальта в органогенных почвах в сентябре 1976 г., в период затухания роста растительности. Подобное явление наблюдалось на всех осушенных и неосушенных торфяных почвах. Резкое увеличение содержания кобальта совпадает с периодом пониженного количества осадков (34 против 57,6 мм средней многолетней) и более высоких для этого срока температур (12,4 против 11,8°C средней многолетней), хотя в августе осадков выпало в два раза больше, чем в сентябре. Возможно, эти условия создали благоприятные температурные и водно-физические условия и оказались оптимальными для окислительно-восстановительных процессов в почве, микробиологической деятельности, усиленной минерализации органического вещества и биохимических процессов, способствующих значительному повышению содержания кобальта.

Анализируя сезонные изменения содержания кобальта на почвенных разновидностях по средним показателям за шесть лет, видим значительные колебания его в течение всего вегетационного периода (см. таблицу). Если для автоморфной почвы пл. 3508 отмечается примерно равное содержание этого элемента в течение вегетационного периода, а на автоморфной почве пл. 3015 разница между величинами микроэлемента в различные сроки наблюдений составляет только 0,06 мг/кг, то на полугидроморфной почве пл. 3021, также занятой лесом, эта разница возрастает до 0,09 мг/кг. Для отдельных органогенных почв эта изменчивость уже весьма существенна и составляет 0,2 мг/кг (пл. 3014). Колебания содержания кобальта в почве в таких случаях могут выходить за пределы граничных чисел, и при составлении картограмм содержания этого элемента почва может быть отнесена к различным группам по степени обеспеченности им в зависимости от того, в какой из сроков вегетационного периода определялся микроэлемент. Очевидно, что скорость динамики подвижного кобальта в течение вегетационного периода довольно велика. Это важное обстоятельство необходимо учитывать при

составлении картограмм содержания кобальта в почвах и в первую очередь полугидроморфных и гидроморфных. Такой вывод вытекает из материалов изменения содержания кобальта по сезонам за многолетний срок наблюдений на стационарных почвенных площадках. При сопоставлении средних данных содержания кобальта в верхнем горизонте всех изученных почв весной (0,22 мг/кг), летом (0,26 мг/кг) и осенью (0,25 мг/кг) выявляем наибольший дефицит его в весенний период (см. таблицу). Лучшим сроком отбора почвенных образцов для составления картограмм содержания подвижного кобальта в условиях Белорусского Полесья, особенно для территорий, где преобладают мелиорированные почвы, являются весенние и первые летние месяцы.

Анализируя распределение и изменение содержания кобальта по генетическим горизонтам исследуемых почв за три срока наблюдений в сентябре, можно отметить, что в большинстве случаев количество элемента распределяется в соответствии с генезисом и морфологией каждой почвы. У всех почвенных разновидностей максимальное содержание кобальта отмечается в верхних горизонтах: вниз по профилю количество его уменьшается, и на глубине 80—150 см обнаруживается вторая область накопления элемента. Особенно это характерно для осушенных гидроморфных почв. Если для пл. 3015 увеличение содержания кобальта на глубине 120—150 см объясняется резким скачком изменения гранулометрического состава, а на пл. 2005 и наличием карбонатов, то в осушенных торфяных почвах — колебаниями УГВ, которые ежегодно изменяют положение второго максимума накопления микроэлемента по профилю почвы, и особенностями ботанического состава торфяной толщи. Значительное влияние на распределение кобальта в нижней части почвенного профиля оказывает УГВ и в полугидроморфных почвах. Так, на дерново-подзолисто-остаточно оглеенной почве пл. 3021 в нижней части профиля за все сроки наблюдений отмечено перемещение второго максимума содержания кобальта с глубины 90 на 130 см.

Исследования выявили большую динамичность этого микроэлемента не только в верхнем горизонте почв, но и на глубине, где протекают биохимические и физико-химические процессы, интенсивность которых зависит от пород, влажности, температуры почвы и др.

При последнем сроке исследований в автоморфных почвах обнаружено незначительное увеличение количества кобальта по всем генетическим горизонтам по сравнению с предыдущими наблюдениями; менее четкое возрастание содержания этого элемента наблюдается в полугидроморфных почвах, и более динамичными оказались гидроморфные осушенные почвы, где заметен процесс накопления элемента по генетическим горизонтам, хотя и не у всех почв четко выраженный. Для неосушенных органогенных почв (пл. 3013, 4001) отмечается уменьшение содержания исследуемого микроэлемента в горизонте Т₁.

Таким образом, количество подвижной формы кобальта в изучен-

Изменение содержания подвижного кобальта за различные сроки вегетационного периода, мг/кг

Номер площадки	Средние показатели за 5—6 лет наблюдений		
	апрель	июнь	сентябрь
Автоморфные почвы			
3508	0,12	0,12	0,12
3015	0,13	0,15	0,09
Полугидроморфные почвы			
3021	0,21	0,24	0,30
3012	0,16	0,20	0,22
2005	0,26	0,31	0,29
Гидроморфные осушенные почвы			
3014	0,19	0,38	0,39
2013	0,30	0,34	0,35
3017	0,25	0,30	0,31
Гидроморфные целинные почвы			
4001	0,16	0,27	0,18
3013	0,40	0,28	0,30
В целом по площадкам:	0,22	0,26	0,25

ных почвах подвержено изменениям как по сезонам вегетации, так и по годам. Выявлена общая тенденция увеличения содержания этого элемента для всех мелиорированных почвенных разновидностей. Изменение по сезонам вегетации сводится к снижению количества элемента весной, некоторого увеличения в летний, а для ряда почв — и в осенний период. Четкого представления о количественном изменении этого микроэлемента в зависимости от погодных условий не наблюдается, однако повышенное содержание его, особенно осенью, отмечается для всех почв в сухие годы. Лучшим сроком отбора почвенных образцов для составления картограмм содержания подвижного кобальта в почвах являются весенние и первый летний месяцы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ринькис Г. Я. Методы ускоренного колориметрического определения микроэлементов в биологических объектах.— Рига, 1963, с. 95.
2. Ковальский В. В.— В сб.: Биосфера и ее ресурсы.— М., 1971, с. 36.
3. Ковальский В. В.— В сб.: Физиологическая роль и практическое применение микроэлементов.— Рига, 1976, с. 177.
4. Анспок П. И. Микроудобрения.— Л., 1978, с. 55.
5. Васькевич Л. Ф., Свирновский Л. Я.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1974, № 1, с. 62.

Поступила в редакцию
23.02.81.

Проблемная НИЛ мелиорации ландшафтов

УДК 631.6

Н. К. ЧЕРТКО

ВЫНОС ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВОДАМИ МАЛЫХ И СРЕДНИХ РЕК БССР ПОД ВЛИЯНИЕМ ОСУШИТЕЛЬНОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ МЕЛИОРАЦИИ

Поверхностные воды являются активным геохимическим агентом: они участвуют в образовании и разрушении минеральных и органических соединений. В условиях промывного водного режима и кислой реакции среды характерно растворение неустойчивых, синтез и аккумуляция устойчивых соединений; происходит активный вынос водами химических элементов в ионной, коллоидной и суспензионной формах.

Речные воды Белоруссии формируются за счет подземных, почвенно-грунтовых вод и атмосферных осадков. Химический состав их зависит от характера водовмещающих, дренирующих пород, а также техногенного воздействия.

Нами изучался гидрохимический состав девяти малых и средних рек, бассейны которых, расположенные в пределах северной, центральной и южной ландшафтно-геохимических провинций Белоруссии с различным составом и генезисом почвообразующих пород [1], подвержены техногенному воздействию.

На севере республики в водосборе Западной Двины исследовался состав вод рек Дисны (водопост Шарковщина), Уллы (д. Промыслы); в водосборе р. Неман — р. Вилии (г. Вилейка), р. Ошмянки (д. Великие Яцыны). Бассейны рек Шары (г. Слоним) и Прони (с. Летяги) расположены в центральной провинции. В южной провинции к водосбору р. Припяти относятся реки Ясельда (г. Береза), Случь (д. Ленино), Оресса (д. Андреевка). В южной провинции изучался также гидрохимический режим оз. Червоное, в центральной — водохранилища Гоголес на р. Свислочь. Сравнительный химический состав вод анализировался за периоды с 1956 по 1965 г. и с 1966 по 1975 г. Для рассматриваемых бассейнов рек, за исключением р. Орессы, характерно проведение интенсивной осушительной мелиорации после 1965 г. За эти же годы анализировалась химическая мелиорация почв Белоруссии.

Результаты и их обсуждение

Из общего объема местного стока около 40 % поступает в реки за

Гидрохимический режим малых и средних рек БССР по 9 бассейнам

Показатели	Зима		Весна		Лето		Осень		Среднегодовые	
	1*	2**	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	7,22	7,40	7,60	7,68	7,67	7,63	7,58	7,61	7,45	7,56
Катионы, мг/л:										
Ca ²⁺	40,1	50,5	42,8	51,0	44,7	53,3	45,3	54,5	38,1	49,1
Mg ²⁺	8,5	9,8	9,1	12,1	9,1	9,5	8,5	9,7	7,8	9,4
Na ⁺ + K ⁺	5,1	10,1	3,2	5,7	4,1	8,6	5,6	5,4	4,8	7,1
Анионы, мг/л:										
HCO ₃ ⁻	172,4	176,4	165,4	190,8	181,0	189,2	173,6	192,6	121,4	172,1
SO ₄ ²⁻	8,4	16,5	6,2	17,8	7,3	17,7	8,6	13,6	7,65	16,5
Cl ⁻	4,0	16,8	1,7	8,7	3,4	12,8	4,3	10,1	2,9	11,6
NO ₃ ⁻	1,10	2,14	0,55	1,88	0,26	0,70	0,78	0,96	0,59	1,43
NO ₂ ⁻	0,023	0,031	0,026	0,018	0,018	0,024	0,019	0,026	0,019	0,025
Сумма ионов, мг/л	214,8	285,2	226,6	287,9	243,3	281,5	258,7	300,2	174,0	269,3
Фосфаты, мг/л	0,017	0,033	0,018	0,018	0,025	0,023	0,027	0,023	0,023	0,023
Кремний, мг/л	4,7	4,5	2,6	2,8	3,9	3,2	4,2	2,5	3,5	3,2
Железо общее, мг/л	2,36	1,01	0,98	0,35	1,09	0,46	1,25	0,41	1,25	0,56
Жесткость общая, мг-экв/л	8,04	3,32	8,23	3,54	8,22	3,44	8,44	3,53	7,53	3,22
Окисляемость бихроматная, мг O ₂ /л	49,1	26,3	36,2	22,1	29,6	28,7	35,5	31,1	41,3	27,8
Цветность, град	88	79	75	44	84	75	49	69	16,2	10,7

* Средние за 1956—1965 гг.

** Средние за 1966—1975 гг.

счет подземных вод. Дождевое питание рек по всей республике составляет 10—20 %, снеговое — на западе республики 25—30, на востоке — до 60 %. Инфильтрация атмосферных осадков в северной провинции не превышает 0,7—10,0 %, в центральной — 24—30, в южной — 27—55 %. Мощность зоны пресных вод в центральной провинции 150—200 м, в южной 350—450 м. Минерализация вод колеблется в пределах 40—150 мг/л. В местах вертикальной разгрузки глубинных подземных вод минерализация поверхностных вод повышается до 1 г/л [2].

Максимальный модуль ионного стока (44,3 т/км²) характерен для центральной, минимальный (24,6 т/км²) для южной провинции. Модуль ионного стока для северной провинции близок по значению (42,7 т/км²) к модулю центральной провинции. По величине модуля ионного стока крупные реки БССР образуют следующий ряд: Сож > Неман > Западная Двина > Днепр > Березина > Припять > Буг. В водах рек центральной провинции по сравнению с северной и южной содержится больше ионов Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , HCO_3^- , а в южной — Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Fe^{2+} [3].

Для речных вод Белоруссии, по обобщенным нами данным, пределы колебаний химических элементов следующие: в мг/л — Ca^{2+} 10—86, Mg^{2+} 0,2—38, $Na^+ + K^+$ 0,1—70,0, HCO_3^- 32—270, SO_4^{2-} 1—30, Cl^- 0—125, NO_3^- 0—10, NO_2^- 0—0,090, $Fe_{общ}$ 0,01—12, сумма ионов 50—470; в мкг/л: Al 10—40, Mn 1—18, Cu 4—25, Mo 0,2—2,0, Ni 0—2, Pb 0—1,0, Co 0,5—0,1, B 1—6.

Варьирование содержания химических элементов весьма высокое по годам, гидрологическим фазам и временам года. Средние данные (табл. 1) свидетельствуют о существовании определенной закономерности. Устойчивыми показателями, независимо от техногенного воздействия, являются реакция воды (понижилась на pH 0,1 после 1965 г.), содержание растворимых газов (O_2 , CO_2), фосфатов и кремния. Наши выводы находятся в соответствии с масштабом химической мелиорации за это время [4]. Известкование кислых почв в широких масштабах начали проводить в 1964—1965 гг., но вносились половинные нормы извести, рассчитанные по гидролитической кислотности. В результате ожидаемого понижения кислотности почвы в большинстве случаев не произошло. Внесение фосфорных удобрений в почву после 1965 г. увеличилось в 1,5 раза. Однако фосфор прочно закрепляется в почве и выносится водами за пределы профиля в незначительном количестве, что подтверждает анализ геохимического режима речных вод. В ландшафтных условиях Белоруссии соединения кремния устойчивы, и миграция элемента остается практически постоянной и небольшой величиной.

За период 1966—1975 гг. в речных водах увеличилось содержание следующих ионов: Cl^- в 4 раза, NO_3^- в 2,4, SO_4^{2-} в 2,1, HCO_3^- в 1,4, NO_3^- и $Na^+ + K^+$ в 1,3, Ca^{2+} в 1,2, сумма ионов в 1,5 раза. Хлор, поступающий в почву с калийными удобрениями, не закрепляется в ней и активно выносится почвенно-грунтовыми водами. Хорошо растворимы и сравнительно легко выносятся из почвы азотные удобрения в форме нитратов и нитритов, сульфаты. Внесение извести в почву после 1965 г. увеличилось более чем в 1,5 раза, что близко к выносу ионов HCO_3^- и Ca^{2+} водами рек. Внесение минеральных удобрений в почву за рассматриваемый период увеличилось в 2 раза, что лишь незначительно превосходит общий вынос ионов речными водами.

После 1965 г. в речных водах уменьшилось содержание общего железа в 2,2 раза, понизилась общая жесткость в 2,3 раза, цветность в 1,3, бихроматная окисляемость в 1,5 раза. Снижение миграции железа, органического вещества (косвенное суждение по бихроматной окисляемости) объясняется расширением ареала окислительной геохимической обстановки в связи с увеличением площадей осушенных почв.

Распределение содержания химических элементов в речных водах по гидрологическим фазам следующее: минимальное содержание ионов в 1 л воды характерно для весеннего половодья, летнего и осеннего павод-

Изменение гидрохимических показателей малых и средних рек БССР

Показатели	Северная провинция				Центральная				Южная провинция			
	р. Дисна		р. Улла		р. Щара		р. Проня		р. Случь		р. Ореса	
	1 *	2 **	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	7,47	7,63	7,05	7,73	—	7,79	7,64	7,65	7,26	7,28	7,12	7,21
Катионы, мг/л:												
Ca ²⁺	37,5	45,8	33,7	46,8	54,4	48,8	38,4	32,0	36,8	43,0	35,6	44,6
Mg ²⁺	10,3	12,8	8,6	10,7	6,3	7,6	9,0	10,2	6,8	7,7	5,2	7,17
Na ⁺ K ⁺	6,2	8,3	3,5	4,8	3,5	5,2	3,3	6,2	4,9	20,3	7,1	8,2
Анионы, мг/л:												
HCO ₂ ⁻	158,3	179,9	140,8	168,2	153,9	162,6	157,8	167,8	152,6	143,3	123,8	136,3
SO ₄ ²⁻	9,1	16,9	7,3	17,7	6,8	21,3	6,6	12,1	5,2	13,6	10,6	21,0
Cl ⁻	4,4	12,4	1,9	8,1	2,6	9,9	1,7	6,4	5,2	41,5	7,3	13,8
NO ₃ ⁻	0,57	1,71	0,82	1,73	0,86	1,40	0,73	1,98	0,3	1,57	0,84	2,7
Сумма ионов, мг/л	226,3	277,8	196,6	258,0	216,5	256,8	217,4	236,7	208,9	259,3	190,5	233,8
Фосфаты, мг/л	0,029	0,032	0,029	0,025	0,030	0,026	0,023	0,032	0,018	0,027	0,012	0,026
Кремний, мг/л	2,2	1,6	2,4	2,7	4,1	2,7	3,8	3,4	4,4	4,7	5,6	5,0
Fe _{общ} , мг/л	0,48	0,18	0,50	0,19	1,15	0,50	1,11	0,29	2,37	1,06	3,32	1,71
Бихроматная окисляемость, мг O ₂ /л	59,9	28,7	46,0	26,9	35,8	33,0	—	17,6	—	31,7	—	36,2
Господствующие породы	глина,	сугл.	супесь,	сугл.	супесь,	сугл.,	сугл.,	супесь	сугл.,	песок,	песок,	торф
					песок				торф			

* Средние за 1956—1965 гг.

** Средние за 1966—1975 гг.

ков; максимальное — в период зимней, летней и осенней межени; сумма ионов в воде в среднем увеличивается в меженный период от зимы к осени. Зимой реки питаются грунтовыми водами и отражают их относительно постоянный химический состав. В летний и осенний периоды содержание химических элементов в воде увеличивается за счет гидролиза почвообразующих пород, минерализации органического вещества, внесения удобрений.

Указанные общие закономерности миграции химических элементов с речными водами характерны также для анализируемых индивидуальных бассейнов малых и средних рек (табл. 2). Встречающиеся отклонения обычно обусловлены химическим составом водовмещающих пород, их генезисом, особенностями техногенного воздействия в пределах бассейна. По сумме ионов в 1 л воды рассматриваемые реки образуют следующий убывающий ряд. За 1955—1965 гг.: Ошмянка > Дисна > Проня > Щара > Вилия > Случь > Улла > Оресса > Ясельда; за 1966—1975 гг.: Ошмянка > Дисна > Случь > Улла > Щара > Ясельда > Проня > Вилия > Оресса.

Влияние промышленного техногенеза четко прослеживается в гидрохимическом режиме р. Случь. Вынос хлора с водами увеличился в восемь раз после 1965 г. и является максимальной величиной для региона. Это обусловлено внесением хлористого калия как удобрения и выносом его поверхностными и подземными водами из отвалов Солигорского калийного комбината.

Т а б л и ц а 3

Химический состав атмосферных осадков на территории БССР, мг/л

Место отбора	Минерализация	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	Автор
Минск	107,76	11,62	8,26	6,21	—	36,60	36,21	7,00	Козлов М. Ф., Кудельский А. В. 1972
Солигорск	191,80	43,70	4,60	2,90	—	31,70	94,30	12,00	» »
Пружаны	40,50	8,00	2,20	0,90	1,20	21,20	4,20	2,00	Чертко Н. К., 1977
Лельчицы	72,62	6,86	6,47	2,53	1,85	34,42	16,80	3,69	Пашкевич В. И. 1980

Дополнительным источником химических элементов речных и озерных вод являются атмосферные осадки, с которыми поступает до 200 мг/л минеральных веществ. Более высокая минерализация атмосферных осадков отмечена в районах активного проявления техногенеза (табл. 3). Если минерализацию атмосферных осадков в среднем принять 40 мг/л, то на поверхность почв и водоемов республики поступает до 2,4 ц/га солей при условии выпадения 600 мм осадков в год.

Химический режим озерных вод республики, на примере оз. Червоное, показывает слабую тенденцию к увеличению содержания большинства ионов в водоеме после 1965 г. Уменьшилось содержание большинства окислов азота, фосфатов, общего железа. Гидрохимический режим водохранилища Гонолес находится в прямой зависимости от гидрохимического режима реки Свислочь.

Выводы

1. Гидрохимический режим малых и средних рек Белоруссии, озер и водохранилищ, являясь величиной непостоянной, имеет общую тенденцию к увеличению минерализации за счет ионов кальция, натрия, калия, гидрокарбонатов, сульфатов, хлора под влиянием осушительной и химической мелиорации почв, а также техногенного воздействия.

2. Содержание в водах фосфатов, кремния и величина реакции вод претерпевают лишь несущественные изменения.

3. Осушение почв привело к уменьшению содержания в речных водах общего железа, понизилась жесткость, цветность и бихроматная окисляемость воды за счет распространения геохимической окислительной обстановки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гидрологический ежегодник.— Минск, 1956—1975 гг.
2. Комплексное геолого-геофизико-геохимическое и гидрогеологическое изучение земной коры Белоруссии.— Минск, 1969, с. 54.
3. Лавров А. П.— В сб.: Режим и баланс подземных вод.— Минск, 1967, вып. 2, с. 157.
4. Кулаковская Т. Н. Применение удобрений.— Минск, 1970.

Поступила в редакцию
12.10.81.

Проблемная НИЛ мелиорации ландшафтов

УДК 911.2:55.4

П. А. КОВРИГО

РЕЖИМ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НАД МЕЛИОРИРОВАННЫМИ ТОРФЯНО-БОЛОТНЫМИ ПОЧВАМИ ПРИПЯТСКОГО ПОЛЕСЬЯ

Влажность воздуха является важным элементом климата, влияющим на рост и развитие растений. Она определяет интенсивность транспирации растений и испарение с поверхности почвы, воздействует на химический состав, урожайность и качество сельскохозяйственной продукции.

При изучении влияния мелиорации на микроклимат нами выявлены особенности режима влажности воздуха (относительной (%)) и упругости водяного пара (мб) над торфяно-болотными почвами и суходолом. Исследования проводились с мая по сентябрь 1971—1975 гг. на территории Полесской опытной болотной станции (Лунинецкий район) на четырех участках: осушенном (1), осушенном и орошаемом дождеванием (2), неосушенном болоте (3) и суходольном с песчаной почвой (4). Влажность воздуха измерялась суточными гигрографами и аспирационными психрометрами в 50 и 150 см от поверхности почвы, занятой травянистым покровом.

Влажность воздуха зависит от его температуры, влажности почвы, интенсивности испарения с поверхности почвы и транспирации растений.

Анализ многолетних данных [1] показывает, что атмосферные осадки, которые являются важнейшим источником влаги для почвы и приземного слоя воздуха, на территории Припятского Полесья выпадают крайне неравномерно как по годам, так и в течение вегетационного периода. В отдельные годы сумма осадков почти на 40 % оказывается меньше средней. При среднем количестве осадков за май—сентябрь 300—400 мм в отдельные годы их выпадает менее 200 мм. По данным [2], за вегетационный период сельскохозяйственные культуры потребляют в среднем 300—500-миллиметровый слой воды. Таким образом, культурные растения в Полесье не всегда обеспечены влагой. Кроме того, во время вегетации растений нередко наблюдаются периоды, когда в течение 10—25, а в отдельных случаях и 40 дней, или вовсе не выпадает или выпадает ничтожное количество атмосферных осадков. За май—август, как правило, насчитывается от 5 до 10 случаев, когда дожди не выпадают в течение 5 и более дней, чаще всего продолжительные периоды без осадков приходится на июнь—июль, когда интенсивность суммарной солнечной радиации, а следовательно, интенсивность испарения и транспирации растений достигают максимума. Значительный дефицит влаги в почве вызывает почвенную засуху, которая иногда сочетается с атмосферной, когда относительная влажность воздуха понижается до 30 % и менее.

Наблюдения за режимом влажности торфяных почв в 1971—1975 гг. показали, что засушливые периоды продолжительностью 10—15 дней,

совпадающие с периодами интенсивного развития растительности, приводят к истощению влагозапасов корнеобитаемого слоя почвы до влажности разрыва капилляров, а также к уменьшению относительной влажности воздуха до 60—70 %. При засушливом периоде в 20—25 дней относительная влажность воздуха уменьшается до 50—60 %. В это время растения начинают увядать. При влажности разрыва капилляров в почве и низкой относительной влажности воздуха растения резко уменьшают накопление органической массы, что отрицательно сказывается на урожайности. Когда количество влаги в почве достигает влажности увядания, а относительная влажность — 30—40 %, растения гибнут.

Относительная влажность, характеризующая степень насыщения воздуха водяными парами, находится в обратной зависимости от температуры воздуха.

Высокая среднегодовая относительная влажность воздуха в 13 ч в Припятском Полесье (64—66 % [3]) обусловлена главным образом зимним периодом, когда она в это время достигает 86—88 %. В летние же месяцы (июнь—июль) относительная влажность понижается до 54—55 %. В мае она бывает на 2—4 % ниже, чем в июне, и на 6—9 % ниже, чем в июле. В Полесье нередко наблюдаются сухие дни, когда относительная влажность в один из сроков наблюдений 30 % или менее. Сухих дней в году насчитывается 17—19, а в отдельные годы 21—26. Максимальное количество сухих дней приходится на май и июнь, реже — на июль и август. Усиленное испарение влаги растительностью, вызванное засушливой погодой, приводит к истощению почвенных влагозапасов, а в сочетании с небольшим количеством атмосферных осадков к ухудшению условий роста и развития культурной растительности.

Наиболее существенные различия относительной влажности воздуха наблюдаются между торфяно-болотными почвами и суходолом (табл. 1, 2). Величина этих различий зависит от количества выпавших осадков, влажности почвы и температуры воздуха. В период вегетации среднедекадные значения относительной влажности над осушенным болотом на 3—8 % выше, чем на суходоле. В период с обильными осадками это раз-

Таблица 1

Среднедекадная относительная влажность воздуха, %
на высоте 150 см (1971—1975)

Номер участка	май		июнь			июль			август		
	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Ночь											
1	88	88	92	94	96	92	95	94	93	94	91
2	89	89	97	95	98	94	98	97	96	98	90
3	88	89	96	96	98	95	97	95	94	97	94
4	73	80	82	89	90	86	88	90	88	84	84
День											
1	55	73	65	75	75	70	65	58	55	57	67
2	57	75	71	78	76	71	66	56	55	60	60
3	59	76	79	77	76	72	64	52	57	59	60
4	49	65	57	69	69	65	60	54	54	54	61
Среднесуточная											
1	69	79	76	82	84	79	78	73	71	72	77
2	70	80	82	85	85	81	79	73	72	76	76
3	71	81	86	83	85	81	79	74	73	73	78
4	59	72	67	77	77	73	72	69	68	67	71

Среднемесячная относительная влажность воздуха, %, в ясную и пасмурную погоду на высоте 150 см (1971—1975)

Номер участка	май	июнь	июль	август	май	июнь	июль	август
	ясная погода				пасмурная погода			
Ночь								
1	86	90	94	94	94	97	94	94
2	90	94	96	97	96	98	99	96
3	92	98	94	97	98	97	96	97
4	75	75	88	90	93	93	92	92
День								
1	51	50	57	52	84	84	82	86
2	53	56	58	57	83	86	87	85
3	55	55	59	58	85	84	82	85
4	36	36	53	51	79	79	81	80
Среднесуточная								
1	65	67	71	69	88	89	87	89
2	66	72	70	72	88	91	87	90
3	68	75	72	75	90	90	88	90
4	52	52	67	67	84	84	86	86

личие в пользу торфяников уменьшается до 1—3 и увеличивается до 8—10 % в сухие периоды. Характерно, что указанные различия между участками сохраняются на протяжении суток.

Наблюдения за влажностью почвы показывают, что наиболее влажными являются неосушенные болота, у которых в слое 0—50 см абсолютная влажность составляет 315 мм, а у осушенных открытым дренажем торфяниках влажность ниже — 258 мм. Влажность минеральной почвы — минимальная (40 мм). Более высокая влажность и более низкие температуры воздуха над торфяно-болотными почвами способствуют повышению относительной влажности над ними.

В июле—августе относительная влажность воздуха над неосушенным болотом на 1—2 % выше, чем на осушенном; в мае и сентябре, наоборот, что объясняется режимом температуры воздуха, которая в июле и августе несколько выше над осушенным болотом.

Относительная влажность воздуха над торфяно-болотными почвами при двухстороннем регулировании их водного режима (осушение и орошение) (участок 2) превосходит на 2—3 % влажность воздуха над почвами одностороннего осушения (участок 1).

Заметные различия величин относительной влажности воздуха наблюдаются в ясную и пасмурную погоду. В ночное время в пасмурную погоду относительная влажность воздуха на торфяно-болотных почвах на 3—5, а на минеральной почве на 5—8 % выше, чем в ясную погоду. Днем эти различия достигают 20—30 на торфяно-болотных и 30—40 % на осушенной почве.

Относительная влажность воздуха над осушенным болотом с развитым травостоем на высоте 50—150 см изменяется в пределах 2—3 %. В то же время на суходоле с разреженным травостоем этот показатель изменяется незначительно. Над осушенным болотом, где проводится дополнительное увлажнение дождеванием, изменения относительной влажности воздуха с высотой составляют 10—15 %.

Анализ суточного хода относительной влажности воздуха показывает, что минимальные ее значения наблюдаются в 14—15 ч, резко увеличи-

ваясь утром и вечером. Максимум влажности отмечается в 4—5 ч, когда температура воздуха достигает минимальных значений.

Наибольшие колебания относительной влажности воздуха прослеживаются при ясной и малооблачной погоде. В ясные дни значения суточной амплитуды относительной влажности изменяются от 40—45 на торфяно-болотных почвах до 30—35 % на песчаных. В пасмурные дни величина амплитуды составляет 10—15 %, причем различия амплитуд между типами почв небольшие.

Более высокая относительная влажность воздуха над болотными массивами благоприятствует развитию сельскохозяйственных культур. Однако обилие влаги и интенсивное испарение на торфяно-болотных почвах приводит нередко к излишнему (более 80 %) повышению влажности воздуха среди травостоя сельскохозяйственных культур, что является одной из причин развития грибковых болезней у растений и способствует полеганию зерновых культур.

Повышение относительной влажности воздуха ночью на осушенном и освоенном болоте приводит к увеличению частоты и интенсивности туманов, выделению обильной росы. С туманами связаны радиационные инверсии температуры воздуха. Выделение росы способствует дополнительному увлажнению подстилающей поверхности, препятствует дальнейшему понижению температуры воздуха и тем самым образованию длительных и сильных заморозков.

Упругость водяных паров, которая характеризует абсолютное содержание влаги в воздухе и находится в прямой зависимости от температуры, в среднем многолетнем на территории Полесья достигает 14,5—15,4 мб летом и падает до 3,5—5,0 мб зимой.

С повышением температуры от весны к лету влагосодержание воздуха увеличивается. Так, в мае упругость водяного пара составляет 8—10 мб, в июле достигает максимальных значений (18—20 мб), затем с понижением температуры уменьшается в сентябре до 11—12 мб.

Над песчаными почвами упругость водяного пара на 0,5—1,0 мб меньше, чем над торфяно-болотными. Более высокие значения упругости водяного пара над торфяно-болотными почвами обусловлены интенсивным испарением, транспирацией, а на участках, занятых растительностью, также уменьшением турбулентного теплообмена.

В дневное время содержание водяного пара с высотой уменьшается, а в ночное — увеличивается. Градиент упругости водяных паров может служить показателем интенсивности испарения и транспирации. На торфяно-болотных почвах, испарение и транспирация с которых происходит более интенсивно, градиент упругости водяных паров между высотами 50 и 150 см составляет 0,3—0,5, а на песчаных — 0,2—0,3 мб.

Исследованиями установлено, что наиболее благоприятные условия роста, развития и накопления урожая сельскохозяйственных растений складываются при относительной влажности 60—80 %. В Припятском Полесье в засушливые периоды относительная влажность нередко оказывается менее 50 %, что снижает урожайность, а следовательно, эффективность мелиорации.

Чтобы обеспечить оптимальные условия произрастания сельскохозяйственных культур на переувлажненных землях Полесья необходимо создавать системы двухстороннего (осушение и орошение) регулирования водного режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агроклиматический справочник. — Минск, 1970, с. 248.
2. Шебеко В. Ф. Изменение микроклимата под влиянием мелиорации болот. — Минск, 1977, с. 288.
3. Шкляр А. Х. Климатические ресурсы Белоруссии и использование их в сельском хозяйстве. — Минск, 1973, с. 302.

Краткие сообщения

УДК 66.095.26 : 661.728

В. М. СИДЕРКО, Г. П. РОГУЛЯ,
Г. М. ПАВЛЮЧЕНКО, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ ВТОРИЧНОГО АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕГО ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Широко применяемые в различных областях народного хозяйства ацетаты целлюлозы обладают рядом недостатков: невысокой устойчивостью к истиранию, электризуемостью, недостаточно интенсивной окрашиваемостью [1, 2]. Устранить эти нежелательные свойства можно, механически смешивая ацетаты целлюлозы с другими полимерами [3, 4], однако при этом возникают затруднения, связанные с малой совместимостью полимеров в растворе [5]. Модифицирование свойств ацетатов целлюлозы возможно также путем их привитой сополимеризации с мономерами, имеющими ионогенные группы [6—8]. В связи с этим изучение свойств растворов привитых сополимеров ацетатов целлюлозы представляет практический интерес.

В данной работе исследовано гидродинамическое поведение растворов вторичного ацетата целлюлозы (ВАЦ) и его привитого сополимера с полиметакриловой кислотой (степень прививки 1,4 %).

Для исследования использован промышленный ВАЦ с молекулярной массой 3×10^4 и содержанием ацетатных групп 51 %. Привитый сополимер получали в гетерогенных условиях в среде метанола при 70 °С (концентрация метакриловой кислоты 1,97 моль/л и персульфата калия 4,1 ммоль/л). Время полимеризации 4 ч. По окончании реакции продукт многократно промывали метанолом. Непрореагировавший ВАЦ не отделяли. Вязкость 3,3 %-ных растворов, приготовленных в смеси ацетон—

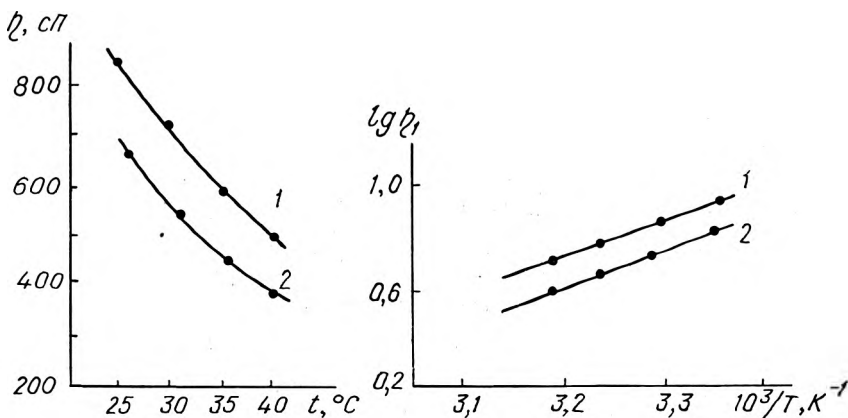


Рис. 1. Зависимость вязкости растворов привитого сополимера (1) и ВАЦ (2) от температуры

Рис. 2. Зависимость вязкости от обратной температуры для растворов привитого сополимера (1) и ВАЦ (2)

метанол в объемном соотношении 6:1,55, определяли вискозиметром Хеплера [9], плотность растворов — пикнометрически [10].

На рис. 1 показана температурная зависимость вязкости растворов указанных полимеров.

Для вычисления теплоты активации вязкого течения зависимость вязкости растворов от температуры представлена в координатах $\lg \eta - 1/T$ (рис. 2). По тангенсу угла наклона прямых, равного $\Delta H_v/2,303$, определена теплота активации вязкого течения. Свободные энергии активации вязкого течения рассчитаны по формуле [11]: $\Delta G_v = 2,303 RT \lg \frac{\eta}{10^{-3}}$.

По разности ΔH_v и ΔG_v рассчитаны значения $T\Delta S_v$ (см. таблицу). Свободная энергия активации вязкого течения составляет 21—22 кДж/моль. Теплота и энтропия активации вязкого течения положительны.

Значения ΔG_v , ΔH_v и $T\Delta S_v$

Раствор	ΔG_v		ΔH_v		$T\Delta S_v$	
	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль	ккал/моль	кДж/моль
ВАЦ	5,16	21,5	7,1	29,6	1,94	8,1
Сополимер	5,31	22,1	6,1	25,5	0,8	3,3

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в изученном интервале температур с ростом температуры растворы ВАЦ и его привитого сополимера с полиметакриловой кислотой становятся менее структурированными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кавалюнас Р. И., Лившиц Р. М., Ложкин В. Е., Роговин З. А. — Высокомолек. соед., 1969, т. А9, № 3, с. 672.
2. Синтез высокомолекулярных соединений. — Ташкент, 1972.
3. Исмаилов Ф. А., Шиходжаев Т. — Хим. волокна, 1972, № 6, с. 9.
4. Кучменко А. В., Перельдик А. П. — Хим. волокна, 1973, № 2, с. 64.
5. Папков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. — М., 1971.
6. Смоляков О. И., Морин Б. П., Роговин З. А., Линияева М. А., Перельдик А. П. — Хим. волокна, 1975, № 4, с. 47.
7. Смоляков О. И., Хлыстова Л. И. — Хим. волокна, 1976, № 1, с. 62.
8. Кавалюнас Р. И., Роговин З. А., Лившиц Р. М. — Хим. волокна, 1968, № 6, с. 43.
9. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л., 1972.
10. Воскресенский П. И. Начала техники лабораторных работ. — М., 1971.
11. Тагер А. А., Ботвинник Г. О. — Высокомолек. соед., 1974, т. А16, № 6, с. 1284.

Поступила в редакцию
15.12.80.

Кафедра высокомолекулярных соединений
и коллоидной химии

УДК 541.15

Е. П. ПЕТРЯЕВ, В. Г. ШЛЫК, А. М. КОВАЛЕВСКАЯ
Р. Х. СЛУЦКАЯ, А. Г. КИРЕЕВ

РАДИАЦИОННО-ПОЛИМЕРИЗАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «ОРГСТЕКЛО»

Использование излучений высокой энергии для очистки сточных вод интенсивно исследуется в ряде стран. Имеются сведения о работе промышленных установок по облучению сточных вод с целью очистки [1]. Возможность осуществления цепного процесса полимеризации в водных растворах, содержащих примеси мономеров и олигомеров, инициируемого излучением, создает благоприятные условия для очистки такого рода сточных вод. В ряде случаев при образовании сильно загрязненных сто-

ков небольшого объема проведение локальной очистки может быть более целесообразным по сравнению с очисткой общего стока.

Сточные воды одного из цехов ПО «Оргстекло» содержат в основном суспензионный полиметилметакрилат (ПММК), небольшие добавки метилметакрилата (ММК) и некоторые другие соединения. Сточная вода представляет собой водную суспензию молочного цвета, трудно фильтрующуюся, из которой даже при длительном отстаивании в течение нескольких суток полимер почти не осаждается. Трудность выделения полимера из сточной воды делает невозможным повторное использование ее в производстве. Для очистки сточных вод был применен радиационно-полимеризационный метод [2], сущность которого состоит в том, что под действием ионизирующего излучения в сточной воде происходит полимеризация специально введенного или находящегося в ней мономера, и образующийся при этом полимер, выполняя роль флокулянта, способствует удалению из раствора суспензированного полимера и других примесей.

Основные показатели исходной сточной воды следующие. Химическое потребление кислорода (ХПК), определенное по методике [3], около 11 000 мг О/л, рН раствора 6,4, общая ненасыщенность, характеризующая содержание соединений непредельного характера, определенная бромид-броматным методом [4], 0,08 %. Содержание суспензированного ПММК около 0,6—0,7 %, количество диспергатора (сополимер, состоящий из 70 весовых частей метакрилата натрия и 30 весовых частей ММК) достигало 0,5—0,8 %. В сточной воде содержался сульфат натрия (до 4000 мг/л) и другие вещества. Объем стока около 50 м³/сут.

Облучение растворов проводилось на γ -установке ЛМБ- γ -1М мощностью дозы 52,8 рад/с, а также на установке УГУ-200.

Предварительные опыты показали, что для получения положительного эффекта от действия γ -излучения на исследуемую сточную воду, т. е. для осаждения находящегося в воде в виде суспензии полимера ПММК, требуются довольно высокие дозы, порядка 1 Мрад. Однако доза может быть значительно снижена, если в воду ввести небольшую добавку свежего мономера ММК. Величина добавки не должна превышать 1 %, так как растворимость ММК в воде лежит в пределах этой концентрации [5]. Поскольку процесс очистки находится в прямой зависимости от полимеризации введенного мономера, об эффективности очистки судили по количеству запolyмеризовавшегося мономера. Установлено, что добавка 0,5 % ММК достаточно эффективна: при этой концентрации ММК и поглощенной дозе 0,1 Мрад достигается максимальная полимеризация и,

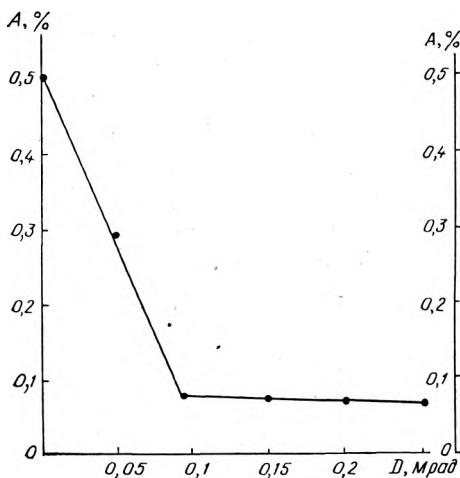


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы (D) на удаление ММК (%) из сточной воды

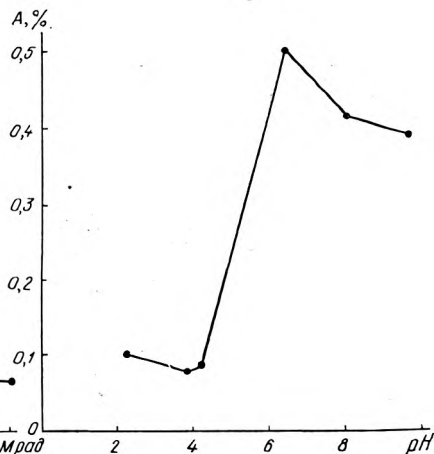


Рис. 2. Зависимость остаточной концентрации ММК (A , %) от рН раствора

следовательно, наибольший эффект очистки (рис. 1). Поскольку очистка сточной воды в нашем случае связана с процессом полимеризации, было исследовано влияние мощности поглощенной дозы на этот процесс. С этой целью сточная вода, содержащая 0,5 % ММК, облучалась на установке УГУ-200 мощностью 5 и 25 рад/с. Полученные результаты показали, что снижение мощности дозы не приводит к ускорению процесса полимеризации и улучшению очистки. Эффективной из исследованных оказалась мощность 52,8 рад/с, поэтому все последующие опыты проводились при облучении на γ -источнике с этой мощностью излучения.

Процесс радиационно-полимеризационной очистки в значительной степени зависит от рН среды. Как видно из рис. 2, область рН, лежащая в пределах 3,9—4,2, наиболее благоприятна для полимеризации ММК независимо от поглощенной дозы. Кроме того, кислая среда способствует образованию плотного, хорошо фильтрующегося полимерного осадка, что значительно облегчает его удаление. Таким образом, небольшое подкисление исходной сточной воды приводит к повышению эффективности очистки.

Одновременно с осветлением сточной воды происходит и снижение ХПК. Так, в результате очистки эта величина снизилась с 11 000 мг О/л для исходной воды до 800 мг О/л при облучении дозой 0,1 Мрад в кислой среде (рН 3,9). Общая ненасыщенность, определяющая суммарное присутствие мономеров и полимеров в сточной воде, снижается при этих условиях на 40 %.

Таким образом, облучение сточной воды цеха суспензионного ПММК ПО «Оргстекло» приводит к эффективному удалению из нее взвешенного полимера. При поглощенной дозе 0,1 Мрад, добавке 0,5 % ММК и рН среды ~ 4 вода полностью обесцвечивается, находящиеся в ней примеси уплотняются, хорошо и быстро осаждаются и легко фильтруются. ХПК сточной воды снижается более, чем на 90 %, общая ненасыщенность уменьшается на 40 %. Очищенная таким способом вода может быть повторно использована в производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodbridge D. D., Mann Z. Q., Garret W. R.—Nuclear News, 1970, v. 13, № 9, p. 19.
2. Долин П. И., Шубин В. Н., Брусенцева С. А. Радиационная очистка воды.—М., 1973.
3. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод.—М., 1974, с. 256.
4. Торонцева А. М., Белогородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.—Л., 1972, с. 70.
5. Герасимович О. А., Киселева Л. А., Кирейко А. В., Ковалевская А. М., Петряев Е. П., Стебунов О. Б., Шлык В. Г.—Весті АН БССР, сер. фіз.-энерг., 1975, № 3, с. 33.

Поступила в редакцию
14.12.81.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 541.133.08

В. И. АСТАШКО, Л. Е. ВОРОПАЕВ,
Г. И. НОВИКОВ, И. М. ЖАРСКИЙ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ $KI-KOH-H_2O$

Осуществление электролиза щелочных растворов йодида калия [1] требует изучения электропроводности систем $KI-KOH-H_2O$ и $KI-KIO_3-KOH-H_2O$. В литературе имеются данные по электропроводности только индивидуальных водных растворов компонентов рассматриваемых систем [2].

Относительно низкая растворимость йодата в воде и щелочных растворах йодида калия [3, 4], даже при повышенных температурах, обуславливает узкий интервал изменения его концентрации при электролизе.

Исходные данные для планирования эксперимента

Переменные факторы	Код	Концентрация KI, М	Концентрация KOH, М	Температура, К
Верхний уровень, X^+	1	2	1	363,15
Основной уровень, X^0	0	1,15	0,55	330,65
Нижний уровень, X^-	-1	0,3	0,1	298,15
Шаг варьирования, λ	—	0,85	0,45	32,5

Кроме того, совместная растворимость йодида и йодата, изученная только в 1М KOH [4], не позволяет исследовать электропроводность в широком диапазоне состава и температур. В связи с этим в предлагаемой работе изучена электропроводность системы KI — KOH — H_2O в зависимости от состава и температуры в отсутствие йодата калия.

Исследование проводилось методом математического планирования экстремального эксперимента [5, 6] с использованием плана Бокса типа 2^m , где m — число независимых переменных, $m=3$ (табл. 1).

Рабочие растворы (см. табл. 1)

готовили на бидистилляте из реактивов марки «х.ч.». Электропроводность измеряли мостом переменного тока типа Р-5021 в пирексовой ячейке объемом 50 см³ и платинированными платиновыми электродами. Термостатирование ячейки осуществлялось в термостате U-7 с точностью $\pm 0,05^\circ C$ в течение 30 мин.

Среднее значение электропроводности, полученное из трех независимых измерений для всех точек плана, и расчетное значение электропроводности приведены в табл. 2. После обработки данных получено уравнение зависимости электропроводности от состава и температуры, адекватно описывающее поверхность отклика: $\hat{y} = 33,072 + 10,1436X_1 + 10,2588X_2 + 10,1648X_3 - 0,3731X_1^2 - 0,7931X_2^2 - 0,2781X_3^2 - 1,9135X_1X_2 + 2,8663X_1X_3 + 3,1385X_2X_3$, См/м, по которому вычислена электропроводность (см. табл. 2).

* Относительная ошибка определения электропроводности по уравнению для системы KI — KOH — H_2O не превышает 3 %.

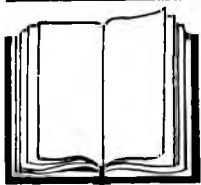
Таблица 2

Результаты реализации плана

X_1	X_2	X_3	$\bar{y}$, См/м	$\hat{y}$, См/м
1	1	1	65,477	66,286
-1	1	1	44,683	44,094
1	-1	1	43,749	43,319
-1	-1	1	13,078	13,472
1	1	-1	34,741	33,947
-1	1	-1	22,789	23,219
1	-1	-1	22,944	23,533
-1	-1	-1	5,261	5,152
1	0	0	43,017	42,843
-1	0	0	22,381	22,555
0	1	0	42,394	42,537
0	-1	0	22,164	22,02
0	0	1	43,542	42,959
0	0	-1	22,046	22,629

ЛИТЕРАТУРА

1. Асташко В. И., Дроздович В. Б., Новиков Г. И.—Весті АН БССР. Сер. ФЭН, 1981, № 2, с. 41.
2. Добош Д. Электрохимические константы.— М., 1980.
3. Справочник по растворимости. Т. 3: Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами.— Л., 1969, книга 1.
4. Малышев А. А., Кузьменко А. Л., Новиков Г. И., Траулько И. В.—ЖНХ, 1981, т. 26, № 3, с. 832.
5. Нахимов В. В., Чернова Н. А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов.— М.— Л., 1965.
6. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии.— М., 1978.



Рецензии

Методы математической биологии. / Под общ. ред. акад. АН СССР В. М. Глушкова: Общие методы анализа биологических систем.— Киев: Вища школа, 1980, т. 1.— 240 с.; Методы синтеза алгебраических и вероятностных моделей биологических систем, 1981, т. 2.— 312 с.; Методы синтеза динамических моделей биологических систем, 1981, т. 3.— 328 с.

Одним из путей повышения эффективности современных медико-биологических исследований является, на наш взгляд, увеличение изданий работ справочного или энциклопедического характера. Такого рода литература, несомненно, оказалась бы полезной при систематизации медико-биологических исследований: появилась бы возможность решения широкого круга актуальных задач с применением математики; у исследователей выработался бы практический навык к абстрактной, формализованной постановке задач и к совершенствованию методов их решения; максимально использовались бы возможности вычислительной техники и программирования на основе более широкого внедрения в современный медико-биологический эксперимент ЭВМ для сбора экспериментальной информации и построения математических моделей изучаемых явлений при высшей степени систематизации данных для АСУ в различных областях здравоохранения.

Рецензируемые книги, создававшиеся по инициативе Института кибернетики АН УССР с привлечением ведущих специалистов в области биологической и медицинской кибернетики, в значительной степени восполняют пробел в систематизации математических методов, используемых биологией и медициной при решении самых разнообразных задач. Появление этой серии книг является частью решения общей проблемы физиологии — систематизации и координации основных медико-биологиче-

ских исследований, направленных на выявление принципов функционирования биологических систем и построение общей математической модели их функционирования в различных условиях внутренней и внешней среды.

Наряду с двумя томами «Энциклопедии кибернетики», выпущенными в 1974 г., предлагаемые работы, по нашему мнению, должны стать настольными книгами для специалистов в области биологии и медицины, занимающимися проблемами функционирования биологических систем.

Первый том «Общие методы анализа биологических систем» посвящен таким интересным и актуальным вопросам, как характеристика различных сторон и свойств биологической системы, методология экспериментального и теоретического анализа биологических систем, главной целью которых является выявление и изучение свойств и обобщение принципов функционирования биосистем.

Во втором томе «Методы синтеза алгебраических и вероятностных моделей биологических систем» освещаются вопросы математического моделирования с помощью функций и уравнений регрессии, методы первичной обработки данных экспериментов, выравнивания статистических рядов и определения достоверности различия математических ожиданий, методы определения корреляционно-спектрального анализа случайных процессов и применения марковских случайных процессов.

В третьем томе «Методы синтеза динамических моделей биологических систем» рассматриваются теории дифференциальных уравнений — линейные уравнения с постоянными и переменными коэффициентами; типовые нелинейные уравнения, уравнения первого и второго порядка в частных производных. На многочисленных конкретных примерах рассмотрены различные вопросы использования методов теории дифференциальных уравнений в биологии: качест-

венный анализ на фазовых и структурных портретах состояний системы, сопоставления уравнений и постепенного усложнения физиологических предпосылок.

Авторы не ставят своей целью раскрыть все методы, которыми располагают различные области современной математики, и математически строго доказать их, справедливо отсылая читателя для более детального знакомства с ними к первоисточникам. Основное внимание авторы «Методов» обращают на нюансы (предположения, упрощения, допущения при формализации и т. д.) использования тех методов, которые получили достаточно широкое распространение в биологии и медицине. Применительно к биологии и медицине они просто постулируются, так как имеют, с точки зрения математики, прикладной характер. Однако те особенности, с которыми они используются в биологии, делают их теоретическими по отношению к биологии как науке. В них наглядно и логично представлена информация из областей математики (определения, аксиомы, теоремы и т. п.), которая необходима для понимания сущности методов.

Очень ценно то, что все математические методы, используемые для построения различного рода математических моделей биологических систем, иллюстрируются решениями конкретных биологических задач.

В плане решения проблемы систематизации медико-биологических исследований издание «Методов» является новаторской попыткой и, по нашему мнению, весьма удачной и в ракурсе систематизации, допускающей расширение и вширь (увеличение при необходимости объема материала конкретного тома), и вглубь (увеличение количества

томов при предложении новых рубрик систематизации); и с точки зрения методологического подхода к изложению материала: доступности, глубины и охвата затрагиваемых проблем, иллюстративных примеров решения конкретных задач, краткого, но достаточно полного знакомства с основами различных отраслей математики. Этим предприятие издания «Методов» выгодно отличается от «Основ математической биологии» под редакцией известного математика Р. Розена, работающего в области медико-биологической кибернетики (Academic press, Нью-Йорк, Лондон, 1972), которые по существу представляют собой сборники статей, отражающих математические исследования биосистем.

Хотелось отметить, что необходимо инициативнее и смелее делать аналогичные новаторские попытки издания работ в области систематизации методик и алгоритмов автоматизации и т. п., что закономерно должно привести к унификации и стандартизации разрозненных медико-биологических исследований в масштабе всей страны.

Таким образом, содержание «Методов», принципы репрезентации материала, а главное — актуальность всех вопросов, получивших освещение в первых трех книгах, дают основание полагать, что мы имеем дело с хорошим, оригинальным и нужным пособием, которое обязательно заинтересует широкий круг специалистов, работающих в самых различных областях биологии и медицины.

Остается лишь сожалеть, что издание оставшихся пяти томов «Методов» затягивается, да и тираж их незначителен (всего 2000 экземпляров на том).

**В. Н. Гурин,
Н. И. Козловский,
А. И. Драпеза**



Наши юбиляры

АНДРЕЙ ГРИГОРЬЕВИЧ МЕДВЕДЕВ

(К 85-летию со дня рождения)



8 ноября 1982 г. исполняется 85 лет со дня рождения и 65 лет научно-педагогической деятельности члена-корреспондента АН БССР, заслуженного деятеля науки БССР, лауреата Государственной премии БССР и премии академика В. Р. Вильямса, доктора сельскохозяйственных наук, профессора кафедры почвоведения и геологии БГУ имени В. И. Ленина Андрея Григорьевича Медведева.

А. Г. Медведев внес огромный вклад в развитие картографирования почв республики и проведения их бонитировки, что явилось новым этапом в белорусской почвенной науке.

В БГУ имени В. И. Ленина А. Г. Медведев работает с 1953 г. вначале по совместительству, с 1961 г. — Андрей Григорьевич профессор, а с 1968 по 1980 г. — заведующий кафедрой почвоведения. А. Г. Медведев приложил много энергии и старания для организации на географическом факультете в 1972 г. Проблемной лаборатории мелиорации ландшафтов, руководство научными исследованиями двух отделов которой он осуществляет до настоящего времени.

Андрей Григорьевич Медведев — ученый широкого профиля, основоположник таких важных отраслей почвоведения, как эрозия и бонитировка почв. Им опубликованы первые региональные работы, привлечено внимание исследователей к этим важным отраслям почвенной науки. Вместе со своими учениками А. Г. Медведев разработал методику бонитировки почв колхозов и совхозов на основе материалов крупномасштабных почвенных исследований, которая была одобрена Министерством сельского хозяйства БССР. Результаты проведенных работ опубликованы в монографии «Качественная оценка земель в совхозах и колхозах БССР (1971), удостоенной премии имени академика В. Р. Вильямса.

За свою продолжительную педагогическую и научно-исследовательскую деятельность А. Г. Медведев подготовил большой отряд высококвалифицированных специалистов. Под его руководством успешно защищено более 20 кандидатских диссертаций. Им опубликовано свыше 160 научных работ, в том числе 20 монографий, составлено свыше 700 почвенных карт хозяйств, административных районов и областей.

А. Г. Медведев ведет большую общественную работу. Он активный пропагандист общества «Знание», член редколлегии журналов «Вестник БГУ имени В. И. Ленина», «Вестник АН БССР». Андрей Григорьевич — член двух республиканских советов по проблемам мелиорации, почвоведения, член биологической секции научного совета АН БССР по проблемам биосферы, член научно-технического совета по географии Минвуза БССР, член двух специализированных советов по защите диссертаций.

За заслуги перед Родиной Андрей Григорьевич Медведев награжден двумя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Знак Почета, двумя Почетными грамотами Верховного Совета БССР, пятью медалями. За цикл работ по почвенным исследованиям, явившихся основой монографии «Почвы БССР», в 1976 г. А. Г. Медведеву присуждено звание Лауреата Государственной премии БССР.

В свои 85 лет А. Г. Медведев отличается исключительной работоспособностью, результативностью в научной работе, обилием интереснейших научных идей. Для Андрея Григорьевича характерна высокая культура, всесторонняя эрудиция и доброжелательное отношение к людям. Сердечно поздравляем Андрея Григорьевича с юбилеем. Желаем крепкого здоровья и дальнейшей плодотворной работы на благо нашей Родины.

УДК 536.63

Вечер А. А., Полешук П. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г. Термодинамические свойства твердых растворов системы Bi — Sb. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

В результате проведенных авторами измерений теплоемкости висмута, сурьмы и сплавов Bi — Sb с содержанием 89; 80; 60; 50; 40 и 20 % ат. Bi в интервале температур от 350 К до температур, близких к солидусу, установлено, что теплоемкость сплавов в пределах погрешности измерений (1,5 %) близка к аддитивной величине, рассчитанной на основании данных для чистых металлов. Энергия образования дефектов в решетке Bi, найденная на основании измерения теплоемкости вблизи точки плавления висмута, составляет 62 ± 12 кДж·г⁻¹·ат⁻¹. Уточнены экспериментальные данные о положении линии солидуса в системе Bi — Sb.

Библ. 14 назв., табл. 2.

УДК 536.7

Валевский Б. Л., Гуринович Н. И., Скоропанов А. С. Термодинамическая оценка параметров однокомпонентных твердофазных систем, при которых их внутренняя энергия принимает минимальное значение. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Для температурного интервала 10—300 К для однокомпонентных твердофазных систем, образованных химическими элементами, проведена термодинамическая оценка значений давлений, при которых системы имеют минимальные значения внутренней энергии, и для рассматриваемого случая установлен вид зависимости $P=f(T)$. Обнаружено наличие зависимости между величинами давлений (при которых достигается $U_{\min}$ системы для совокупности фиксированных значений температур) и номером элемента в Периодической системе элементов Д. И. Менделеева: в периодах и подгруппах при переходе от элемента к элементу прослеживается закономерное изменение значений давлений.

Библ. 8 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 547.78

Бубель О. Н., Тищенко И. Г., Пташников Ю. Л. Синтез и стереохимия замещенных 5-ацил-2-оксазолинов. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 2.

Изучено взаимодействие 2-ацетил-, 2-метил-2-ацетил-, 3,3-диметил-2-ацетил-, транс-3-метил-2-ацетил-, транс-2,3-диметил-2-ацетил- и транс-3-метил-2-бензоилоксиранов с ацето-, пропио-, бутиро-, изобутиро-, трет-бутилнитрилами и бензонитрилом в присутствии трехфтористого бора. Во всех случаях образуются с выходом до 69 % соответствующие 5-ацил-2-оксазолины. Реакция протекает с обращением конфигурации β -углеродного атома ацилоксиранов.

Библ. 5 назв., табл. 3.

УДК 547.422.281

Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Нахар Прадип, Жук Н. М. Конденсация 2-формилоксиранов с некоторыми карбонильными соединениями. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

2-Этил-2-формилоксиран с ацетилацетоном и малоновым эфиром в условиях реакции Кневенгаеля дают 2-этил-2,3-эпоксипропилиденацетилацетонат и соответствующий малонат. Аналогично реагирует с ацетилацетоном и 2-изопропил-2-формилоксиран. Взаимодействием 3-метил-2-формилоксирана с ацетилацетоном получен 2-метил-3-ацетил-5-(1-оксиэтил)-фуран. Конденсация 2-этил-2-формилоксирана с ацетоном и окисью окиси мезитила идет стереоселективно с образованием непредельных моно- и диэпоксикетонов транс-конфигурации.

Библ. 5 назв., табл. 1.

УДК 547.729.7.07

Стасевич Г. З., Тищенко И. Г., Бубель О. Н., Кудреватых М. В. Взаимодействие ацетилоксиранов с альдегидами алифатического ряда. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Приведены данные по взаимодействию ацетилоксиранов с уксусным, пропионовым, масляным и изомасляным альдегидами в присутствии безводного хлорного железа.

Библ. 7 назв., табл. 2.

УДК 541.128

Браницкий Г. А. Новые методы приготовления катализаторов на носителях. — Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Для приготовления оксидных, смешаннооксидных и металл-оксидных катализаторов в виде островковых или сплошных пленок заданного состава на поверхности термостойких носителей предложены методические приемы, в определенной мере сходные с применяемыми в технологии изготовления устройств электронной техники, в техно-

логии химической металлизации диэлектриков и в фотографических процессах с физическим проявлением. Частицы благородных металлов равномерно распределяются по поверхности носителя вместе с формируемой на нем пленкой оксида, существенно тормозящей агрегацию частиц при прогреве в окислительной или восстановительной атмосфере.

Библ. 12 назв., ил. 2.

УДК 581.8+582.4/9

Сауткина Т. А., Левкевич О. А. Сравнительно-анатомическое изучение *Glyceria fluitans* (L) R. Br. и *Glyceria plicata* (Fries) Fries.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 2.

В результате сравнительно-анатомического анализа установлено, что у манника плавающего и манника складчатого характер складчатости листа, наличие и форма выступа над средней жилкой листовой пластинки, особенности распределения склеренхимы в листовых пластинках различны. Указанные признаки могут быть использованы как надежные диагностические при идентификации этих двух близких видов.

Библ. 7 назв., ил. 4.

УДК 577.15

Куклянская М. Ф., Хрипченко И. П., Коряго Л. А., Сулимова В. Л., Уварова О. А. Об участии холинорецепторов в регуляции активности гексокиназы и холинэстеразы тканей крыс.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

В опытах *in vitro* с использованием М- и Н-холинергических препаратов показано усиление активности гексокиназы в субклеточных фракциях головного мозга и сердечной мышцы крыс при действии ареколина и амизила. Н-холиномиметик никотин лишь в сердечной мышце активировал гексокиназу. Активность холинэстеразы возрастала в обеих тканях при введении холиномиметиков и снижалась при блокировании холинорецепторов амизилом либо бензогексонием.

Библ. 10 назв., ил. 2.

УДК 579.25

Чан Тхи Сыонг, Гриц Н. В., Фомичев А. Ю. Мутагенный эффект озона в системе *Escherichia coli* K 12.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Изучены мутагенный и летальный эффекты озона на бактериях штамма *E. coli* K 12 AB 1157 и его рекомбинационно-дефектного производного AB 2463. Установлена высокая мутагенная активность озона как для штамма AB 1157, так и для AB 2463 гесA13, который оказался более чувствительным к инактивирующему действию O_3 . Ревертанты Thr^+ индуцируются у обоих штаммов чаще, чем Arg^+ ревертанты. Изменение pH среды в момент озонирования бактериальных суспензий существенно влияет на мутационный процесс. Максимальное значение числа индуцированных мутантов уменьшается с увеличением pH, и в зависимости от pH среды достигается при разных уровнях жизнеспособности обработанных бактерий.

Библ. 11 назв., табл. 1, ил. 2.

УДК 338.91(476)

Павлович Л. А. Белоруссия в семье братских республик.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Показаны достижения Белоруссии за годы Советской власти. Приводятся сравнительные данные по состоянию промышленности и сельского хозяйства в дореволюционный период и в настоящее время.

Библ. 4 назв.

УДК 631.41

Вашкевич Л. Ф. Динамика подвижного кобальта в различных типах мелиорированных почв стационара «Верховье р. Ясельды».— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Излагаются результаты шестилетних наблюдений за сезонной и годовой динамикой подвижного кобальта, проведенных на 10 почвенных разновидностях автоморфных, полугидроморфных и гидроморфных почв, которые были мелиорированы в разные годы или находятся в зоне влияния осушительной мелиорации. Установлено, что почвы стационара слабо обеспечены подвижным кобальтом и подвержены значительной изменчивости как по сезонам вегетации, так и по годам. Выявлена общая тенденция увеличения содержания этого элемента во времени для всех мелиорированных почвенных разновидностей. Изменение по сезонам вегетации сводится к снижению содержания элемента весной, некоторого увеличения в летний, а для ряда почв и в осенний период.

Библ. 5 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 631.6

Чертко Н. К. Вынос химических элементов водами малых и средних рек БССР под влиянием осушительной и химической мелиорации.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Под влиянием осушительной и химической мелиорации ежегодно возрастает вынос водами малых и средних рек Белоруссии ионов кальция, натрия, калия, хлора, сульфат- и гидрокарбонат-иона. Реакция вод, а также содержание в них фосфора и кремния не изменились. Уменьшилось содержание общего железа и органического вещества.

Библ. 4 назв., табл. 3.

УДК 911.2:55.4

Ковриго П. А. Режим влажности воздуха над мелиорированными торфяно-болотными почвами Припятского Полесья.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

На основе полевых микроклиматических наблюдений, проведенных на территории Припятского Полесья, а также анализа многолетних данных метеостанций, вскрыты особенности распределения упругости водяного пара и относительной влажности воздуха, выявлены количественные различия этих параметров между мелиорированными торфяно-болотными и минеральными почвами, показаны их экологическое значение и влияние.

Библ. 3 назв., табл. 2.

УДК 66.095.26:661.728

Сидерко В. М., Рогуля Г. П., Павлюченко Г. М., Капуцкий Ф. Н. Вязкость растворов вторичного ацетата целлюлозы и его привитых сополимеров с полиметакриловой кислотой.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Изучена вязкость растворов вторичного ацетата целлюлозы и его привитого сополимера с полиметакриловой кислотой в смешанном растворителе ацетон — метанол в объемном соотношении 6:1,55. Рассчитаны свободные энергии и теплота активации вязкого течения растворов указанных полимеров.

Библ. 11 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 541.15

Петряев Е. П., Шлык В. Г., Ковалевская А. М., Слуцкая Р. Х., Киреев А. Г. Радиационно-полимеризационная очистка сточных вод производственного объединения «Оргстекло».— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

Установлено, что облучение сточной воды цеха суспензионного полиметилметакрилата ПО «Оргстекло» дозой 0,1 Мрад с добавкой 0,5 % метилметакрилата при pH ~ 4 происходит полное обесцвечивание воды; находящиеся в ней примеси быстро осаждаются, и вода легко фильтруется. ХПК снижается на 90 %, ненасыщенность — на 40 %. Очищенная вода может быть повторно использована в производстве.

Библ. 5 назв., ил. 2.

УДК 541.133.08

Асташко В. И., Воропаев Л. Е., Новиков Г. И., Жарский И. М. Электропроводность системы KI—KOH—H₂O.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3.

С применением метода математического планирования экстремальных экспериментов получено уравнение зависимости электропроводности системы KI—KOH—H₂O от состава и температуры, адекватно описывающее поверхность отклика.

Библ. 6 назв., табл. 2.