



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

№ 1
ФЕВРАЛЬ

Фундаментальная библиотека

БГУ



01152531

БИБЛИОТЕКА
БЕЛОРУССКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ИМЕНИ В. И. ЛЕНИНА

СОДЕРЖАНИЕ

К 110-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ В. И. ЛЕНИНА

<i>Карако П. С.</i> Ленинские идеи о связи философии и естествознания и их методологическое значение	3
--	---

ХИМИЯ

<i>Петряев Е. П., Капустин И. А.</i> Особенности радиационно-химического карбоксилирования метилового спирта	9
<i>Макаревич Е. Б., Кузьмичев А. А., Каратаева Т. П., Свиридов В. В., Кулагин Д. Г., Журавлев В. К.</i> О фотохимических процессах в пленочных системах галогенид кадмия — галогенид меди (1)	12
<i>Ляшевич А. С., Кононюк И. Ф.</i> Влияние состава феррита и газовой фазы на самодиффузию металлических компонентов в феррите никеля	14
<i>Данильченко Е. М., Свиридов В. В.</i> О возможности получения обращенных изображений на палладийсодержащих фотослоях на основе поливинилового спирта	17
<i>Станкевич И. Б., Скороход О. Р.</i> Сорбция фенола и анилина ионитом АП-2-8П из растворов бромидов различной ионной силы	19
<i>Бобровский А. П., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.</i> Декристаллизация и деполимеризация природной целлюлозы под действием окислов азота	22
<i>Борисенко Е. М., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н.</i> Исследование аммиачных комплексов монокарбоксилцеллюлозы и ее солей	26
<i>Тищенко И. Г., Гринкевич В. Г.</i> Синтез эпоксиальдиминов	30
<i>Малашко П. П., Тищенко И. Г.</i> Конденсация п-метилфенацилфенилтиоэфира с альдегидами ароматического ряда	35

БИОЛОГИЯ

<i>Рябушко Т. А., Пархомец М. И.</i> Накопление биомассы и внеклеточного белка штаммами <i>Pseudomonas</i> при культивировании на минеральных средах с этанолом	40
<i>Крочкова Н. М., Рыбак В. Х.</i> Продолжительность развития дафний при разных пищевых условиях	44
<i>Орел Н. М., Пикулев А. Т.</i> Активность изоферментов лактатдегидрогеназы головного мозга и сердечной мышцы крыс при добавлении катехоламинов и адrenoблокаторов <i>in vitro</i>	47

ГЕОГРАФИЯ

<i>Базыленко Г. М., Лопух П. С.</i> Гидроморфологические особенности водохранилищ Белоруссии	49
<i>Лопух П. С., Ланко В. А.</i> Водный баланс Вилейского водохранилища	56
<i>Ковриго П. А., Яцухно В. М.</i> Системный анализ природно-территориального комплекса как мелиоративного объекта	61
<i>Зайко С. М., Кудло Т. А.</i> Изменение кислотности почв на мелиоративном объекте в верховьях реки Ясельды	64

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Володкович Л. М., Петров Г. С., Вечер Р. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г., Вечер А. А.</i> Определение теплоемкости и энтальпии фазового превращения КВФ ₄	68
<i>Петряев Е. П., Капустин И. А.</i> О начальном выходе электронов при γ -радиоллизе водно-метанольных растворов CO_2	69
<i>Лемеза Н. А.</i> Гликолатоксидазная активность субклеточных структур проростков ржи и ячменя при изменении рН среды и концентрации экзогенного гликолата	71

НАШИ ЮБИЛЯРЫ

<i>Юрий Константинович Фомичев</i> (К 50-летию со дня рождения)	74
<i>Федор Николаевич Капуцкий</i> (К 50-летию со дня рождения)	75

Главная редакционная коллегия журнала:

М. Д. ТИВО (*главный редактор*),
П. Н. БАРАНОВСКИЙ (*ответственный секретарь*), В. С. ГРИГОРЬЕВ, Г. П. ДАВИДЮК, В. Г. ИВАШИН, В. Г. РУДЬ (*зам. главного редактора*), А. М. САРЖЕВСКИЙ, А. Е. СУПРУН, И. Г. ТИЩЕНКО

Редакционная коллегия серии:

И. Г. ТИЩЕНКО (*ответственный редактор*),
В. С. АНОШКО, Д. М. КОРУЛИН, М. Ф. КУКУЛЯНСКАЯ (*ответственный секретарь*), И. К. ЛОПАТИН, А. Г. МЕДВЕДЕВ, Е. П. ПЕТРЯЕВ, А. Т. ПИКУЛЕВ (*зам. ответственного редактора*), Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, В. В. СВИРИДОВ, И. И. ТРУХАН, Ю. К. ФОМИЧЕВ

ВЕСТНИК БЕЛОРУССКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА
имени В. И. ЛЕНИНА

Серия II, хим., биол., геогр., 1980, № 1
Редактор *И. П. Стрельчанин*
Младший редактор *Г. М. Добыш*
Художественный редактор *Л. Г. Медведева*
Технический редактор и корректор *Г. И. Хмарун*

Сдано в набор 27.11.79. Подписано в печать 18.02.80. АТ 13524. Формат 70×108^{1/16}. Высокая печать. Усл. п. л. 7,0. Уч.-изд. л. 7,68. Тираж 835 экз. Заказ 701.

Издательство Белорусского государственного университета имени В. И. Ленина. 220048, Минск, Парковая магистраль, 11.

Адрес редакции: 220080, Минск, 80. Университетский городок, юридический факультет, к. 62. Тел. 22-87-54.

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

К 110-летию со дня рождения В. И. Ленина

УДК 100.0

П. С. КАРАКО

ЛЕНИНСКИЕ ИДЕИ О СВЯЗИ ФИЛОСОФИИ И ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ И ИХ МЕТОДОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

В теоретическом наследии В. И. Ленина вопросы естествознания занимают значительное место. Во многих работах Владимир Ильич неоднократно обращается к достижениям естественных наук, показывает их роль в борьбе материализма и идеализма, в формировании научной картины мира. Изучение философского наследия В. И. Ленина важно не только для понимания истории развития естествознания, но и его сегодняшних проблем. Особую актуальность приобретает анализ ленинских положений о взаимосвязи философии и естествознания.

В. И. Ленин указывал на необходимость глубоко и научно вскрывать мировоззренческое содержание естественных наук, их значение для развития философии и других общественных наук. «Могущественный ток к обществуведению от естествознания шел, как известно, не только в эпоху Пегги, но и в эпоху Маркса», — писал В. И. Ленин. Это воздействие естественных наук на общественные и, прежде всего, на философию «...не менее, если не более, могущественным осталось, — отмечал далее В. И. Ленин, — и в XX веке»¹.

Важнейшие методологические выводы В. И. Ленин сделал на основе анализа революции, которая началась в естествознании на рубеже XIX—XX веков. Смысл ленинских выводов заключается в акцентировании внимания на гносеологической проблематике как специфической форме отношения диалектического материализма к наукам о природе. В. И. Ленин отмечал, что в сферу его анализа не входят «специальные учения» естествоиспытателей. «Нас интересуют исключительно гносеологические выводы из некоторых определенных положений и общеизвестных открытий. Эти гносеологические выводы до такой степени напрашиваются сами собой, что их затрагивают уже многие»² представители естественных наук.

Открытия, сделанные в естествознании на рубеже двух веков, были связаны с установлением сложного строения атома, взаимопревращаемости химических элементов, единой природы света и электрона, взаимосвязи химических и электрических процессов и т. д. Эти открытия лежали на границе физической и химической областей научного познания. Вот почему их гносеологическая интерпретация в одинаковой мере приложима и к физике, и к химии, а также в полной мере и к биологии, так как определенные гносеологические выводы в этой науке делались в связи со становлением идей о материальности носителя наследственных свойств живого и его дискретной структуре, появлением новых направлений биологического исследования. Все это знаменовало переход физики, химии и биологии на новые, более глубокие уровни исследования неживой и живой природы и создавало революционную ситуацию в естествознании.

Успехи естественных наук в познании новых свойств материальных объектов и их глубинных структурных уровней организации обусловили и то, что на рубеже веков из этих открытий некоторые крупные естествоиспытатели сделали реакционные гносеологические выводы. «Реакционные популзновения, — указывал В. И. Ленин, — порождаются самим прогрессом науки»³. В физике, химии, биологии такие «популзновения» были связаны с отрицанием материальности открытых этими науками ранее неизвестных свойств неживого и живого. Так, В. И. Ленин называл известного естествоиспытателя Оствальда крупным химиком и мелким философом за попытку использовать понятие энергии для замены понятия материи. «Энергетическая физика, — писал В. И. Ленин, — есть источник новых идеалистических попыток мыслить движение без материи — по случаю разложения считавшихся дотоле неразложимыми частиц материи и открытия дотоле невиданных форм материального движения»⁴.

Крайне реакционные выводы делались из революционных открытий в биологии. Те учёные, которые стремились связать явления наследственности с клеточными структурами, подвергались нападкам со стороны идеалистически мыслящих биологов. Так, А. Вагнер пытался обвинить видного дарвиниста А. Вейсмана в «недостатке гносеологического воспитания». Этот «недостаток» А. Вейсмана он видел в том, что представления А. Вейсмана на природу наследственности ведут к «дальнейшему развитию и без того достаточно сомнительной атомистической гипотезы»⁵. Видный биолог и философ К. Пирсон утверждал, что стремление А. Вейсмана связать наследственность со структурами «определённого химического и материального строения» ведет к «метафизике» (т. е. материализму — П. К.), а потому и «лишены всякого содержания»⁶.

Наследственность К. Пирсон определял как способность материнских организмов передавать своим потомкам чувственные впечатления. Задача опыта и состоит, по Пирсону, в том, чтобы описать эти впечатления. Идеалистически трактуя понятие «опыт», Пирсон и в биологии, как Оствальд в химии и физике, пытался насаждать «чистый субъективный идеализм». В. И. Ленин, ознакомившись с работами Оствальда «Лекции по натурфилософии» и Пирсона «Грамматика науки», где изложены их философские воззрения, сделал вывод об их реакционности и непримиримости с материализмом и естествознанием⁷.

В. И. Ленин, вскрывая причины идеализма в естествознании, показывает, что реакционные выводы естествоиспытателей связаны и с их метафизическим характером мышления. Используя аргументы из истории химии и биологии, Владимир Ильич дает общую характеристику метафизике в науке: «Метафизик-химик, не умея еще исследовать фактически химических процессов, сочинял теорию о том, что такое за сила химическое сродство? Метафизик-биолог толковал о том, что такое жизнь и жизненная сила?»⁸. В. И. Ленин называл такие рассуждения нелепыми. Прогресс в познании этих явлений он видел в том, чтобы изучение фактов исследователь ставил на научную почву.

Революционная ситуация в естествознании на рубеже XIX—XX веков особенно зримо вскрыла ограниченность метафизического подхода к пониманию и объяснению открываемых свойств природы. Тем естествоиспытателям, которые не знали другой формы материализма, кроме метафизического, казалось, что в новых условиях познания наступил кризис материализма вообще и материалистическое понимание природы не является более подходящим для естествознания. Наиболее отчетливо такие выводы сделал физиолог М. Ферворн. В. И. Ленин, подробно рассмотрев взгляды Ферворна, отмечает, что для последнего характерно представление о несовместимости материализма с новейшими открытиями в биологии. Причина подобных выводов заключается в том, что их авторы не имеют «никакого понятия о диалектическом материализме» и обнаруживают «полное неумение отличить материализм как *филосо-*

фию — от отдельных, заскорузлых взглядов материалистами называющих себя *обывателей* данного времени»⁹.

Реакционные выводы из успехов физики, химии, биологии были связаны с тем, что в условиях становления революционного характера познания естествоиспытатели не сумели «прямо и сразу подняться от метафизического материализма к диалектическому материализму». Естественные науки, вступив в полосу революционных сдвигов, нуждались в единственно верном методе и единственно верной философии — диалектическом материализме¹⁰. Прогрессивное развитие этих наук В. И. Ленин связывал с диалектическим материализмом. Формой осуществления их связи он считал союз естествознания с диалектическим материализмом, в этом союзе В. И. Ленин видел условие их дальнейшего плодотворного развития, особенно естествознания в период его революционных изменений. В диалектическом материализме «современные естествоиспытатели найдут», по убеждению В. И. Ленина, и «ряд ответов на те философские вопросы, которые ставятся революцией в естествознании и на которых «сбиваются» в реакцию интеллигентские поклонники буржуазной моды»¹¹. Представляется важным рассмотреть актуальность этих положений В. И. Ленина для некоторых направлений современного естественнонаучного познания.

Необходимость обращения к философским идеям В. И. Ленина для анализа состояния современного естественнонаучного познания вытекает из их глубоко научного характера, тесной связи с естествознанием в его качественно новых условиях развития.

Этот новый период в развитии естествознания В. И. Ленин называл «новой революцией в естествознании». Одной из характерных ее черт было широкое использование методов одних наук к исследованию предмета других, образование на стыке ряда наук междисциплинарных отраслей естествознания. Так, уже в конце XIX века возникли астрофизика, химическая термодинамика, физическая химия, в начале XX века возникают биохимия, геохимия и другие науки. Становление этих направлений естествознания связано с использованием методов физики, химии в познании Вселенной, биологических процессов, строения и свойств земной коры. Этот процесс является характерным и для современного естествознания.

Именно широкое применение методов физики, химии, математики, кибернетики в биологии привело к возникновению молекулярной биологии. Со становлением этого нового направления биологического познания связана революция, которая происходит в современной биологии. Необходимость использования методов физики, химии, математики все более отчетливо осознается и многими географами, особенно в связи с современным экологическим кризисом. Вместе с тем использование методов одних естественных наук в других поставило перед исследователями ряд гносеологических вопросов, среди которых особую значимость приобрел вопрос о правильной методологии научного поиска, так как некоторые исследователи абсолютизируют методы одних наук в познании предмета исследования других и на этой основе отрицают его качественные особенности. Например, успехи химии и физики в познании строения и свойств живого на его молекулярном уровне организации приводят некоторых ученых к идее о полной сводимости биологических явлений к физико-химическим и потере биологией своего статуса как науки. По их мнению, биология «станет одной из физических наук»¹².

Попытки отрицать качественную специфичность живого, свести его закономерности к физико-химическим ведут к механистическим упрощениям жизненных явлений, являются основой современного механицизма. Недостаточность механицизма, как методологии, осознается самими сторонниками сводимости живого к физико-химическим закономерностям. «Существуют некоторые гносеологические ограничения», присущие физико-химическому мышлению, — утверждает один из видных представителей молекулярной биологии П. Мора. В силу этого недостатка физики

и химии в познании живого «мы должны направить наше мышление в сторону телеологии», которая исходит из признания наличия «некоего внутреннего «стремления»¹³ у молекулярных структур живого. Так, на базе механизма возникают и различные идеалистические концепции сущности жизни, поскольку теоретические выводы из биологического знания в условиях современной научно-технической революции и идейного противоборства двух мировых социальных систем являются ареной острой идеологической борьбы.

Физико-химические методы в исследовании элементарных явлений жизни обнаруживают широкие возможности, но качественная специфичность живого обуславливает все же и пределы их применения, что вытекает из самой гносеологической природы данных методов. Раскрыть их познавательные возможности и границы применения в познании живого, а следовательно, и снять альтернативу сводимости или несводимости живого к физико-химическим закономерностям возможно только с позиций диалектико-материалистической методологии, ибо она учитывает качественную специфику живого, как высшую форму организации и движения материи и вместе с тем указывает на структурную и генетическую связь живого с низшими (физической и химической) формами движения материи.

В этом отношении весьма важны следующие замечания В. И. Ленина. Развивая идеи Ф. Энгельса о соотношении форм движения материи, он указывал на необходимость «...исследовать и исследовать, каким образом связывается материя, якобы не ощущающая вовсе, с материей, из тех же атомов (или электронов) составленной и в то же время обладающей ясно выраженной способностью ощущения. Материализм ясно ставит нерешенный еще вопрос и тем толкает к его разрешению, толкает к дальнейшим экспериментальным исследованиям»¹⁴. Таким образом, В. И. Ленин подчеркивает единство живого и неживого, причем это единство обуславливается тем, что живые и неживые объекты включают в себя одни и те же химические элементы. Но между живым и неживым имеются и качественные различия. Их нетождественность, как учит органическая химия, может вытекать из различий в химической структуре живого и неживого и их компонентов. Исследовать это различие — задача химии.

Таким образом, указывая места «стыка» различных естественных наук в познании живого, диалектико-материалистическая методология ориентирует естествознание на познание физико-химических основ биологических явлений. Только такой путь может обеспечить решение той проблемы, которую В. И. Ленин определил как «превращение химического в жизненное»¹⁵, или проблемы происхождения и сущности жизни.

Наиболее рельефно необходимость синтеза различных методов и подходов обнаруживается в естествознании в связи с решением проблем биосферы. Решение экологической проблемы вызывает принципиально иные воззрения на взаимосвязи компонентов биосферы, взаимодействия человека и окружающей среды, требует перестройки стиля мышления естествоиспытателей. В настоящее время стало очевидным, что экологические проблемы носят комплексный, междисциплинарный характер, и их решение требует творческого взаимодействия многих наук. На каких методологических основаниях видится для некоторых естествоиспытателей эта перестройка научного знания в исследовании экологических проблем?

Так, видный французский химик-органик М. Барбье считает, что выход из современного экологического кризиса может обеспечить только химическая экология. Но для ее утверждения как науки «должно предшествовать преобразование сложившихся стереотипов мышления. Поэтому, если экология хочет быть наукой эффективной, она должна помочь зарождению новой философии»¹⁶. Что представляет собой эта «новая философия»? Ответ на этот вопрос дается самим автором. «Истинное признание философии, — утверждает Барбье, — поиски языка для выраже-

ния мыслей и формулировки проблем... Проблема, сформулированная ясным языком, становится понятной для всех, и потому может воздействовать на общественное сознание. Тем самым увеличиваются шансы ее решения; то, что началось как поиск нужных слов, превращается в движущую силу эволюции»¹⁷. Как видно, ничего нового в «новой» философии Барбье нет. Это старая позитивистская философия.

На методологической основе этой философии пытаются наметить потенциальные возможности современной географии в решении экологических проблем и английский географ П. Хаггет. Но позитивистский подход, указывает Хаггет, не позволяет найти «исходные причины и глубинную природу явлений». Вот почему «в текущем десятилетии вновь пробуждается интерес к феноменологическому подходу». Но географы не должны, предупреждает Хаггет, руководствоваться «чисто» позитивистским или «чисто» феноменологическим подходом. «Позиция большинства географов находится где-то между этими двумя крайними воззрениями; подходя к систематическому изучению науки в целом... они склонны придавать большее значение позитивистским воззрениям, а, изучая порайонные особенности — приближаться к феноменологической точке зрения»¹⁸.

Вся несостоятельность и непримиримость таких философских течений с прогрессом естествознания показана В. И. Лениным. В «Наброске плана научно-технических работ» он сформулировал методы, на основе которых необходимо осуществлять проведение природоохранных мероприятий. Среди этих методов ведущими являются: научность, комплексность, планомерность. В организации научного природопользования В. И. Ленин отводил большую роль естественным наукам. С их развитием Владимир Ильич связывал успехи в поисках научных методов управления природными процессами, а также в открытии новых источников сырья. В решении этих задач он видел и гуманистическое содержание естественных наук.

В современных экологических концепциях западных ученых много внимания уделяется человеку и его отношению к природе. При этом они, игнорируя социальные аспекты взаимоотношения человека и природы, представляют эти взаимоотношения в виде простых, естественных связей, аналогичных взаимоотношениям между другими видами «биологических сообществ». На таких исходных механистических основах возрождаются мальтузианские установки (Ю. Одум, Ф. Дрэ и др.) решения экологических проблем. Для некоторых исследователей оптимизация взаимоотношений общества и природы видится в минимальном потреблении человеком энергии природы. Для соблюдения этого принципа, как они полагают, необходимо ограничить свободу личности в ее деятельности, отказаться от международного сотрудничества и помощи слаборазвитым странам, возродить низкоэнергетические методы ведения сельского хозяйства и т. п. Эта концепция, развиваемая под флагом заботы о будущем человечества, оказывается антигуманной. Крайне реакционно звучит призыв этих «гуманистов» к использованию болезней и войн для уменьшения численности населения планеты и достижения равновесия общества и природы. По их заявлению, «болезни и малые войны могли бы служить целям приспособления населения к наличным ресурсам, позволяя избежать больших зол»¹⁹.

Эти естествоиспытатели привлекают биологическую и физико-химическую терминологию при анализе путей выхода из экологического кризиса для оправдания такого порока капитализма, как хищническое использование природной среды. «Основное свойство капиталистического хозяйства, — писал В. И. Ленин, — его неспособность заботиться о научно-правильной эксплуатации как земли, так и рабочей силы»²⁰. Эту неспособность капитализма его защитники и пытаются прикрасить «претенциозно-пустой энергетической и биологической словесностью», которая искажает марксизм и исторический материализм²¹.

Такое искажение проявляется прежде всего в забвении гуманистиче-

ского содержания естествознания и марксистско-ленинской концепции взаимодействия общества и природы. В условиях, когда экологические проблемы стали ареной острой идейно-политической борьбы, когда зримо раскрываются преимущества реального социализма перед капитализмом в решении глобальных проблем, ленинские мысли, научно обоснованные им принципы природопользования — мощное идейное оружие в борьбе с современной буржуазной идеологией, метод практической организации охраны окружающей среды. Этот метод нашел свое воплощение в декретах и правительственных постановлениях, принятых за годы существования СССР, в принципах рационального природопользования, обоснованных XXV съездом КПСС.

В наши дни особую актуальность приобретают ленинские мысли о мировоззренческом содержании естественных наук. В. И. Ленин отмечал, что «естественно-исторические теории, задевавшие старые предрассудки теории, вызвали и вызывают до сих пор самую-бешеную борьбу»²²; из таких теорий он называл дарвинизм, естественнонаучные воззрения биолога Э. Геккеля, физика Л. Больцмана, химика У. Рамсэя и других естествоиспытателей. В. И. Ленин показал, что естественные науки, давая обоснование объективного бытия природы и человека, служат основой для разработки общего научного мировоззрения. Этим самым естествознание играет важную роль в формировании мировоззрения.

Философское осмысление, мировоззренческая интерпретация новейших достижений естественных наук, как показал В. И. Ленин, является и объектом ожесточенной идеологической борьбы. Эта борьба имеет свои особенности в политике, идеологии, искусстве, философии и естествознании, но всюду она отражает столкновение различных классов. Мировоззренческие вопросы естественных наук также неразрывно связаны с интересами определенных классов. Все это необходимо учитывать при общении теоретических выводов естественных наук, их философском обосновании, а также в процессе их преподавания. Раскрытие мировоззренческого содержания, места и роли естественных наук в создании материально-технической базы коммунизма — важнейшее требование наших дней. Оно непосредственно вытекает из ленинских оценок естественных наук. К этому обязывают и постановления партии и правительства о развитии высшей школы и подготовки высококвалифицированных специалистов для народного хозяйства. Выявление мировоззренческих аспектов естественных наук, их партийная оценка — задача советских исследователей.

ЛИТЕРАТУРА

1. См.: Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 25, с. 41.
2. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 266.
3. Там же, с. 326.
4. Там же, с. 290.
5. Вагнер А. Новый курс в биологии. — СПб, 1911, с. 46.
6. Пирсон К. Грамматика науки. — СПб, б. г. изд., с. 391, 392.
7. См.: Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 191, 287.
8. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 1, с. 141.
9. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 29, с. 354.
10. См.: Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 331, 332.
11. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 45, с. 31.
12. Рьюз М. Философия биологии. — М., 1977, с. 290.
13. Мора П. Несостоятельность вероятностного подхода. — В кн.: Происхождение предбиологических систем. — М., 1966, с. 59, 60, 61.
14. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 40.
15. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 29, с. 354.
16. Барбье М. Введение в химическую экологию. — М., 1978, с. 160.
17. Там же, с. 164.
18. Хаггет П. География: синтез современных знаний. — М., 1979, с. 671.
19. Одум Г., Одум Э. Энергетический базис человека и природы. — М., 1978, с. 213.
20. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 43, с. 173.
21. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 18, с. 350.
22. Ленин В. И. Полн. собр. соч., т. 17, с. 17.



Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. А. КАПУСТИН

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО КАРБОКСИЛИРОВАНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА

В работах [1—3] показано, что единственным продуктом карбоксилирования метанола и его водных растворов является гликолевая кислота, образование которой объяснялось радикально-рекомбинационным механизмом. Однако относительно низкие выходы гликолевой кислоты, этиленгликоля и формальдегида в смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$ в сравнении с выходом первичных продуктов радиолиза указывали на неполноту анализа конечных продуктов. Действительно, последующие исследования радиолиза метанольных и водно-метанольных растворов CO_2 показали [4, 5], что карбоксилирование CH_3OH приводит к образованию гликолевой и глиоксильной кислот.

В настоящей работе исследован радиолиз метанола и его водных растворов в присутствии $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л CO_2 под воздействием γ — излучения Co^{60} . Мощность поглощенной дозы 280 рад/с, температура комнатная. В конечных продуктах радиолиза обнаружены и определены гликолевая и глиоксильная кислоты, этиленгликоль, формальдегид и водород. Перекись водорода, органические перекиси, муравьиная и щавелевая кислоты обнаружены не были, а метан и окись углерода появляются лишь при высоких концентрациях метанола при дозах выше 1 Мрад. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1
Радиационные выходы продуктов радиолиза, мол/100 эВ

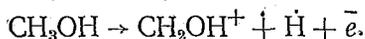
CH_3OH , моль/л	Кислота		Этилен- гликоль	Формаль- дегид	Водород
	глико- левая	глиокси- левая			
0,1	2,7	1,0	1,5	—	1,0
0,5	3,0	0,9	1,7	—	1,2
1,5	3,4	0,85	1,65	—	1,3
3,0	3,9	0,9	1,7	0,12	1,5
5,0	3,1	1,2	1,95	0,19	1,8
15,0	1,9	1,8	1,15	0,61	3,5
Чистый спирт	1,3	2,8	0,5	1,0	5,1

Сравнение выходов формальдегида, этиленгликоля и водорода в присутствии углекислого газа с известными данными по выходам этих про-

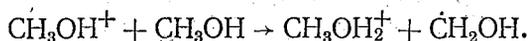
дуктов при радиоллизе чистого метанола и его водных растворов свидетельствует о значительном их снижении. Так, например, в присутствии CO_2 в 3 М растворе спирта выходы этиленгликоля, формальдегида и водорода меньше соответственно в полтора, четыре и два раза. Особенно обращает на себя внимание снижение выхода этиленгликоля в чистом спирте, достигающее значения 0,5 мол/100 эВ. Снижение выходов указанных продуктов связано с активным вмешательством в протекающие процессы углекислого газа, о чем свидетельствует образование гликолевой и глиоксильной кислот.

Углекислый газ играет роль эффективного акцептора электронов. В работе [6] найдено, что константа скорости захвата электронов углекислым газом равна $2,1 \cdot 10^{12}$ моль $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Столь высокая константа указывает на возможность реакции CO_2 с «сухим» электроном. Высокая реакционная способность CO_2 по отношению к электронам позволяет предположить, что большая часть электронов захватывается с образованием ион-радикалов $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$.

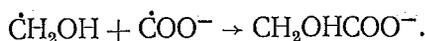
В чистом спирте в результате первичного акта взаимодействия ионизирующего излучения происходит ионизация молекул метанола с образованием [4—6] пар ионов на 100 эВ, включая осколочные ионы:



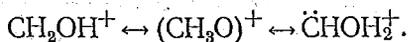
К моменту захвата электронов часть ионов метанола, согласно [7], превращается в радикальные продукты:



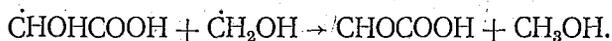
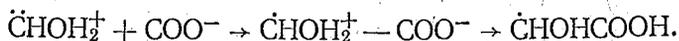
Взаимодействие $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ и $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$ приводит к образованию гликолевой кислоты:



В чистом спирте, без добавок CO_2 , парная рекомбинация ионов CH_3OH_2^+ и \bar{e} приводит к образованию H . При образовании гликолевой кислоты расходуются H и $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ с общим выходом 2,6, что уменьшает на 1,3 выход этиленгликоля. Глиоксильная кислота при карбоксилировании чистого спирта является основным продуктом. Мы предполагаем, что механизм образования глиоксильной кислоты связан с взаимодействием иона $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$ с осколочным ионом метанола, предшественником формальдегида $(\text{CH}_3\text{O})^+$. Вероятно, наряду с такой конфигурацией этого иона и иона $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}^+$, обсуждаемых в работах [8, 9]), возможно и существование иона $\dot{\text{C}}\text{HONH}_2^+$, т. е. ион $(\text{CH}_3\text{O})^+$ может существовать в нескольких формах:



Тогда по реакциям:



образуется глиоксильная кислота.

Если принять, что на образование каждой из кислот и этиленгликоля пошло по две первичные частицы, а на остальные продукты по одной, тогда в чистом спирте выход таких частиц, согласно [10, 11], составляет 10,1, в присутствии же CO_2 , по нашим данным, 10,2.

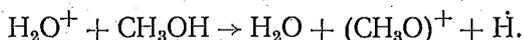
Следует отметить, что выход восстановительной частицы $\dot{\text{C}}\text{OO}^-$ равен суммарному выходу гликолевой и глиоксильной кислот и составляет 4,1 частиц/100 эВ, что близко к предсказанному выходу начальной ионизации спирта.

При добавлении воды к спирту картина выходов продуктов радиолиза изменяется. С повышением содержания воды в растворе наблюдается увеличение выходов гликолевой кислоты и этиленгликоля и падение выходов глиоксильной кислоты и формальдегида.

В водных растворах, как и в системе $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CO}_2$, все электроны, или большая их часть, возникшие в результате ионизации молекул воды или спирта, должны захватываться углекислым газом. Мы полагаем, что в образовании тех карбоксил-ионов COO^- , реакции которых приводят к появлению гликолевой кислоты, принимают участие сольватированные электроны, выход которых в чистом метаноле составляет примерно 1,2 [6] и увеличивается пропорционально электронной доле воды в растворе, что хорошо коррелирует с ростом выхода гликолевой кислоты.

Линейное падение выхода глиоксильной кислоты с ростом содержания воды в растворе связано с уменьшением выхода ионов $(\text{CH}_3\text{O})^+$. Однако интересно отметить, что $G(\text{HCOCOOH})$ в 3 М растворе $\text{CH}_3\text{OH} \sim 0,9$ мол/100 эВ, что соответствует такому же выходу иона $(\text{CH}_3\text{O})^+$, в то время как прямое действие излучения на метанол могло бы обеспечить выход иона $(\text{CH}_3\text{O})^+ \sim 0,3$ иона/100 эВ.

Дополнительным источником ионов $(\text{CH}_3\text{O})^+$, вероятно, является процесс ионизации метанола ионами воды. Учитывая, что потенциал ионизации воды 12,6 эВ, а потенциал появления ионов с массой 31 11,5—12,5 эВ, становится возможной реакция



Баланс по выходу радикалов и восстановительной частицы в водных растворах, рассчитанный по выходу продуктов, представлен в табл. 2.

Таблица 2

Баланс выхода активных частиц

$C_{\text{CH}_3\text{OH}}$, моль/л	0,1	0,5	1,5	3,0	5,0	15,0	Чистый спирт
$G(\dot{\text{R}})$	6,8	7,3	7,6	8,4	8,0	7,2	7,1
$G(\dot{\text{COO}}^-)$	3,7	3,9	4,3	4,8	4,3	3,7	4,1

Хотя механизм образования продуктов радиолиза во всем концентрационном интервале спирта в водных растворах следует считать одинаковым, обращает на себя внимание экспериментальный выход продуктов радиолиза в области концентраций 1,5—3 М CH_3OH . В данной области выход этиленгликоля практически постоянен ($\sim 1,6$ мол/100 эВ), формальдегида почти нет, выход гликолевой кислоты имеет максимальное, а глиоксильной минимальное значение.

При таком же содержании спирта в воде растворимость углекислого газа наименьшая [12].

Мы считаем, что причина данного явления заключается во влиянии структурной упорядоченности растворов на протекающие процессы.

Влияние структурной упорядоченности водных растворов на выход продуктов радиолиза отмечалось в ряде работ [13—15]. В этой области концентраций спирта структура растворов наиболее упорядочена, что приводит к улучшению стабилизации электронов в результате сольватации, тем более, что при наличии большого числа «полостей» в упорядоченной структуре часть из них выступает в виде ловушек электронов.

Эти условия должны приводить к существенному возрастанию выхода \dot{e}_s и, следовательно, к выходу гликолевой кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gütlbauer G., Getoff N.—Z. für Phys. Chem. N. F., 1965, B. 47, S. 299.
2. Getoff N., Gütlbauer G.—Intern. J. appl. Radiat. and Isotopes, 1966, B. 17, S. 341.
3. Getoff N., Gütlbauer G.—Österr. Chem. Ztg., 1966, B. 67, S. 373.
4. Капустин И. А., Гергалов В. И., Жигунов И. С. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
5. Weiss J.—Radiation Research Suppl., 1964, v. 4, p. 141.
6. Яковлев Б. С. Сессия по вопросам радиационно-химических превращений органических соединений.—Тез. докл.—Минск, 1972.
7. Thynne J. C., Ameny-Krodo F. K., Garrison A. C.—Canad. J. Chem., 1966, v. 44, p. 1655.
8. McTigue P. T., Sime J. M.—Austr. J. Chem., 1963, v. 16, p. 592.
9. Ollah G. H., O'Brien D. H., Colin M.—J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 3582.
10. Vaxendale J. H., Mellows F. W.—J. Amer. Chem. Soc., 1961, v. 83, p. 4720.
11. Meshitsuka G., Burton M.—Radiation Research, 1958, v. 8, p. 285.
12. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вести Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
13. Карасев А. Л., Ларин В. А., Веселовская Н. В. и др.—Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 325.
14. Шубин В. И., Долин П. И.—Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 382.
15. Шубин В. И., Долин П. И. Доклад на XX конгрессе Международного Совета по теоретической и прикладной химии.—М., 1965.

Поступила в редакцию
26.01.79.

*Кафедра радиационной химии
и химической технологии*

УДК 541.147

*Е. Б. МАКАРЕВИЧ, А. А. КУЗЬМИЧЕВ, Т. П. КАТАЕВА,
В. В. СВИРИДОВ, Д. Г. КУЛАГИН, В. К. ЖУРАВЛЕВ*

О ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ В ПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ ГАЛОГЕНИД КАДМИЯ — ГАЛОГЕНИД МЕДИ (1)

Некоторые гетерогенные пленочные системы (галогенид свинца — серебро [1], галогенид меди — галогенид серебра [2]) характеризуются гораздо большей светочувствительностью по сравнению с соответствующими индивидуальными галогенидами. Стимулирование протекающих в них фотохимических процессов связано с возможностью эффективного разделения электронов и дырок, появляющихся под действием поглощаемого системой света.

Проведенное нами исследование показало, что значительное повышение светочувствительности при использовании гетерогенных структур характерно для пленок, полученных совместным напылением хлорида, бромиды или йодида кадмия с хлоридом или бромидом меди (I) в различных соотношениях.

В данном сообщении рассматриваются некоторые результаты исследования фотохимических процессов, протекающих в пленочной системе $CdCl_2-CuCl$.

Пленки $CdCl_2-CuCl$ получали путем вакуумного термического испарения смеси исходных компонентов, взятых в определенном соотношении, с последующей конденсацией паров на стеклянные подложки. Рентгенографическое исследование полученных пленок не позволило обнаружить в них наличия каких-либо новых кристаллических фаз. Дифрактограммы напыленных на подложку и дополнительно прогретых при 200°C пленок не отличались от дифрактограмм механической смеси компонентов. Прогревание напыленных пленок при 200°C, не сопровождавшееся какими-либо фазовыми превращениями, приводило к заметному повышению их светочувствительности.

Исследование пленок различных составов показало, что значительной светочувствительностью обладают уже пленки, содержащие лишь 10 мол. % одного из компонентов, в то время как чистые компоненты

$CdCl_2$ и $CuCl$ в тех же условиях практически нечувствительны. Максимальное изменение оптической плотности под действием УФ света наблюдается для образцов с мольным соотношением галогенидов кадмия и меди 1:1. Для пленок $CdCl_2-CuCl$ толщиной 2 мк это изменение составляет 0,8—1 при исходной оптической плотности 0,05. Изменение оптической плотности на 0,2 происходит под действием световой энергии $2 \cdot 10^{-1}$ Дж/см² ($\lambda = 365$ нм).

Пленки $CdCl_2-CuCl$ поглощают излучение короче 400 нм, в области 360—390 нм в спектре поглощения (рис. 1) имеется узкая полоса. Аналогичный спектр поглощения приведен в работе [3] для порошков $CuCl$. По мнению авторов этой работы, полоса поглощения 360—390 нм в спектре $CuCl$ имеет экситонную природу.

Исследование фотоэлектрических свойств гетерогенной пленочной системы $CdCl_2-CuCl$, предпринятое с целью получения дополнительной информации об особенностях и природе фотохимических процессов в рассматриваемых пленках, показало, что на спектральной кривой фотопроводимости необлученной пленки $CdCl_2-CuCl$ имеются два максимума — узкий в области 320—400 нм и широкая полоса в области 750—1200 нм (рис. 2). Облучение пленок монохроматическим светом в полосе поглощения ($\lambda = 360-370$ нм) приводит к постепенному увеличению фотопроводимости: величина фототока повышается почти на порядок, на спектральной кривой фотопроводимости при этом существенно возрастает интенсивность как УФ, так и ИК полос. Предварительное облучение УФ светом приводит также к появлению новой полосы на спектральной кривой фототока в области 420—600 нм (с максимумом при 475 нм), интенсивность которой существенно ниже УФ и ИК полос.

Следует отметить, что для пленок хлорида кадмия не удалось зарегистрировать ни фототока, ни роста проводимости в результате облучения. Пленки $CuCl$ обладают значительной фотопроводимостью, причем ее спектр совпадает со спектром фотопроводимости пленок $CdCl_2-CuCl$. Такое совпадение спектральных кривых фотопроводимости пленок $CdCl_2-CuCl$ и $CuCl$, а также характер спектра поглощения рассматриваемой гетерофазной системы (см. рис. 1), позволяет предположить, что активной компонентой светочувствительной системы $CdCl_2-CuCl$, в которой наблюдается протекание фотоэлектрических процессов при поглощении света, являются кристаллы $CuCl$. Можно считать, что в процессе облучения пленок $CdCl_2-CuCl$ происходит перенос фотоэлектро-

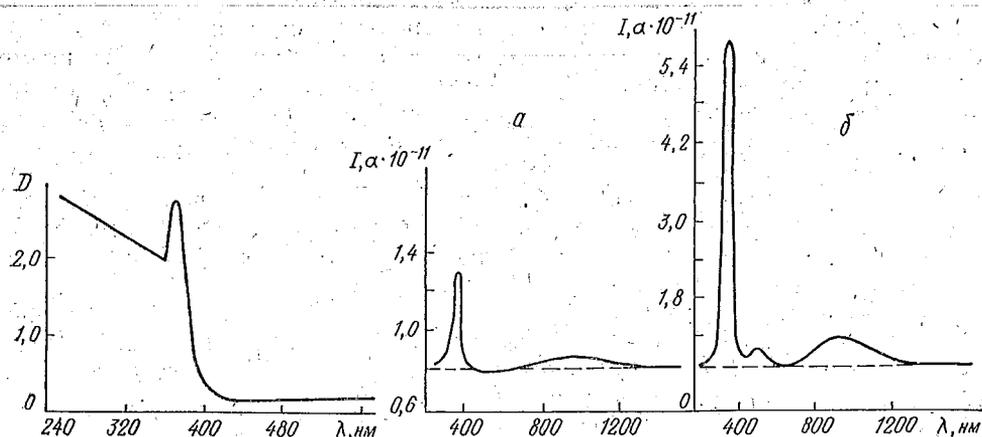


Рис. 1. Спектр поглощения пленки $CdCl_2 - CuCl$

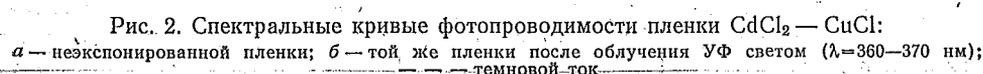


Рис. 2. Спектральные кривые фотопроводимости пленки $CdCl_2 - CuCl$:

а — необлученной пленки; б — той же пленки после облучения УФ светом ($\lambda = 360-370$ нм); — темновой ток

нов из кристаллов CuCl к кристаллам CdCl_2 , где они улавливаются, и этот процесс приводит к образованию центров окраски. Перенос фотоэлектронов должен сопровождаться диффузией ионов хлора из поверхностного слоя кристаллов галогенида кадмия в кристаллы хлорида меди. Очевидно, главную роль при этом играет граница раздела фаз со специфической структурой, формирующейся в процессе термической обработки напыленных пленок. В пользу этого мнения свидетельствует тот факт, что предварительный прогрев напыленных пленок CdCl_2 — CuCl приводит к существенному увеличению их светочувствительности и глубины предельно достигаемой окраски. В процессе хранения пленок CdCl_2 — CuCl их светочувствительность постепенно падает (за сутки хранения примерно в два раза), но они могут быть активированы вновь кратковременным прогреванием при 150 — 200°C .

ЛИТЕРАТУРА

1. Tubbs M. R.—Phys. stat. sol., 1975, v. 67, p. 11.
2. Кузьмичев А. А., Свиридов В. В.—Тез. VII Всесоюз. совещания по кинетике и механизму реакций в твердых телах.—Черноголовка, 1978, с. 286.
3. Carlsson B., Wettermark G.—J. Photochemistry, 1976, v. 5, p. 421.

Поступила в редакцию
11.06.79.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.124.16+539.219.3

А. С. ЛЯШЕВИЧ, И. Ф. КОНОИЮК

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ФЕРРИТА И ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НА САМОДИФФУЗИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ФЕРРИТЕ НИКЕЛЯ

Большинство выпускаемых промышленностью ферритов получают по керамической технологии, в основе которой лежат твердофазные реакции, протекающие обычно в диффузионном режиме. Скорость таких реакций контролируется скоростью переноса компонентов через слой твердых продуктов, образующихся на границе раздела исходных реагентов. Их диффузионная подвижность, а следовательно, и скорость реакции твердофазного синтеза ферритов зависит от ряда факторов. В данной работе изучено влияние минерализирующей добавки Bi_2O_3 , соотношения исходных компонентов, состава газовой среды на самодиффузию металлических компонентов в поликристаллическом феррите никеля. В качестве образцов использовались таблетки диаметром 1 см, толщиной 0,5 см, спрессованные под давлением 4 т/см^2 из феррита никеля различного состава, полученного по керамической технологии из NiO и Fe_2O_3 (оба марки ч. д. а.).

В одной серии опытов в эквимолекулярную смесь окислов вводили Bi_2O_3 (марки о. с. ч.) в количестве 1 или 4 мол%; после тщательного перемешивания и прессования таблетки спекали на воздухе вначале 3 ч при 1200°C , а затем еще 2 ч при 1400°C .

В другой серии при 1200°C в течение 4 ч был синтезирован феррит с содержанием Fe_2O_3 53 и 59 мол%, что соответствовало составам феррита никеля, равновесным во время реакции с исходными окислами [1]. Таблетированные образцы данного состава спекали при 1200°C в течение 50 ч на воздухе, в кислороде или в азоте. Самодиффузию железа и никеля исследовали методом интегрального остатка [2] с помощью радиоактивных изотопов железа-59 в виде Fe_2O_3 и металлического никеля-63. Методика эксперимента существенно не отличалась от той, которая использовалась нами в работе [3]. Коэффициенты диффузии рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{0,1086}{t \cdot \operatorname{tg} \alpha}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; t — продолжительность диффузионного отжига, с; $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс угла наклона прямой $\lg \left(I + \frac{1}{\mu} \frac{\Delta I}{\Delta x} \right) - x^2$ для самодиффузии Fe — 59 и $\lg I - x^2$ в случае самодиффузии Ni — 63 [3].

Кривые распределения радиоактивности изотопов по глубине образцов феррита показали, что при исследуемых температурах соблюдались начальные и граничные условия диффузии из переменного или мгновенного источника (рис. 1).

На рис. 2 показана температурная зависимость коэффициентов самодиффузии железа и никеля в феррите никеля в зависимости от состава и газовой атмосферы в интервале температур 1100—1450°С, откуда видно, что она подчиняется уравнению Аррениуса:

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (2)$$

где D_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, ккал/моль; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, К.

Численные значения E и D_0 , рассчитанные с помощью метода наименьших квадратов [4], приведены в таблице. Коэффициенты самодиффузии железа, измеренные на образцах феррита никеля с добавками Vl_2O_3 в интервале температур 1100—1400°С, оказались на 2—3 порядка (см. рис. 2, кривая 8), а никеля в 2—20 (см. рис. 2, кривая 5) раз выше, чем в нелегированных образцах стехиометрического состава (см. рис. 2, кривые 1, 2). Энергия активации диффузии железа соответственно снизилась с 77,6 до 12,4 ккал/моль, а энергия активации диффузии никеля — с 122 до 58,8 ккал/моль (см. таблицу). Повышение концентрации легирующей добавки Vl_2O_3 от 1 до 4 мол%. практически не влияло на скорость диффузии компонентов. Образцы с легирующей добавкой имели меньшую плотность, чем без Vl_2O_3 , что связано с испарением трехокси висмута при высокой температуре и образованием в местах распо-

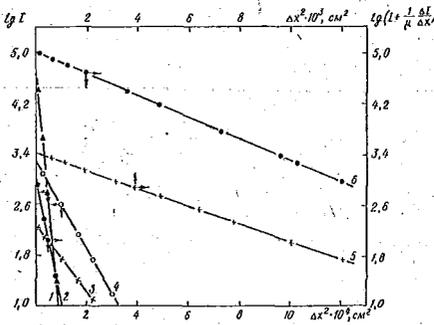


Рис. 1. Распределение радиоактивных железа и никеля в поликристаллическом феррите никеля при 1200°С. С добавкой 1—4 мол% Vl_2O_3 на воздухе; 4 — никель, отжиг 31,5 ч; 5 — железо, 2 ч. С избытком железа (53 или 59 мол% Fe_2O_3); в атмосфере азота 2 — никель, 31 ч; 1 — железо, 4,5 ч; в атмосфере воздуха или кислорода 3 — никель, 9,5 ч; 6 — железо, отжиг 14 ч

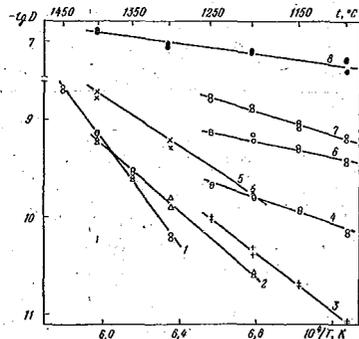


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии Fe-59 и Ni-63 в поликристаллическом феррите никеля. На воздухе: 1 — никель, 2 — железо; с добавкой 1—4 мол% Vl_2O_3 5 — никель, 8 — железо. С избытком железа (53 или 59 мол% Fe_2O_3): в атмосфере воздуха или кислорода 6 — никель, 7 — железо; в азоте 3 — никель, 4 — железо

ложения частиц V_2O_5 пор и пустот. Меньшая энергия активации и большая скорость диффузии железа, чем никеля в присутствии V_2O_5 , по-видимому, связаны с диффузией по облегченным путям типа поверхностей пор, трещин и границ зерен, по которым железо двигается гораздо быстрее, чем никель [3, 5].

Диффундирующий компонент	Состав феррита никеля, Fe_2O_3 , мол %	Состав газовой среды	Температурный интервал, $^{\circ}\text{C}$	D_0 , $\text{см}^2/\text{с}$	Q , ккал/моль
Ni	50	Воздух	1300—1450	$5,5 \cdot 10^6$	$122,0 \pm 6,0$
Fe	50	—«—	1200—1400	8,2	$77,6 \pm 5,2$
Ni	Добавка 1—4 V_2O_5	—«—	1200—1400	$8,7 \cdot 10^{-2}$	$58,8 \pm 11,0$
Fe	То же	—«—	1100—1400	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$12,4 \pm 1,2$
Ni	59—53	Воздух, или кислород	1100—1250	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$18,1 \pm 2,0$
Fe	59—53	То же	1100—1250	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$27,7 \pm 1,3$
Ni	59—53	Азот	1100—1250	$8,3 \cdot 10^{-1}$	$68,5 \pm 3,5$
Fe	59—53	—«—	1100—1250	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$31,0 \pm 6,0$

Увеличение концентрации Fe_2O_3 в феррите от 53 до 59 мол%, как показали исследования диффузии при температурах 1100—1200 $^{\circ}\text{C}$, практически не влияет на скорость самодиффузии как никеля, так и железа, однако диффузионная подвижность их по сравнению со стехиометрическим ферритом никеля заметно возросла. Полученные значения коэффициентов самодиффузии металлических компонентов оказались в 10—15 раз выше, чем в стехиометрическом NiFe_2O_4 [3]. Замена воздуха на кислород при спекании и последующих диффузионных отжигах нестехиометрических образцов в указанном интервале составов по существу не влияла на скорость самодиффузии никеля и железа, а в атмосфере азота коэффициенты диффузии оказались на порядок ниже, чем на воздухе и в кислороде (см. рис. 2), и по своей величине были близки к коэффициентам самодиффузии никеля и железа в стехиометрическом феррите на воздухе (см. таблицу). При этом энергия активации самодиффузии железа в атмосфере азота увеличилась незначительно, а энергия активации самодиффузии никеля возросла более, чем в три раза по сравнению с энергией активации самодиффузии в атмосфере воздуха и кислорода в тех же материалах. Аналогичное увеличение скорости самодиффузии кобальта в нестехиометрическом феррите кобальта с избытком железа в кислороде объясняется повышением концентрации катионных вакансий с ростом парциального давления кислорода [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerovič D., Momčilović J., Kiss S. J.—J. Mater. Sci., 1969, t. 4, № 2, s. 174.
2. Грузин П. Л.—Докл. АН СССР, 1952, т. 86, № 2, с. 289.
3. Ляшевич А. С., Кононюк И. Ф.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1977, № 3, с. 116.
4. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе веществ.—М., 1960.
5. Ляшевич А. С., Кононюк И. Ф.—Тез. докл. VII Всесоюзного совещания по кинетике и механизму реакций в твердом теле.—Черноголовка, 1978, с. 243.
6. Müller W., Schmalzried H.—Ber. Bunsenges., Phys. Chem., 1964, v. 68, № 3, p. 270.

Е. М. ДАНИЛЬЧЕНКО, В. В. СВИРИДОВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЩЕННЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ФОТОСЛОЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

В опубликованных ранее работах [1—4] достаточно подробно изучен негативный фотографический процесс на прозрачных палладийсодержащих фотослоях с использованием физического бессеребряного проявления. Исследование, результаты которого изложены в данной статье, указывает на возможность получения на одних и тех же образцах палладийсодержащих фотослоев как негативных, так и обращенных изображений.

Принцип получения обращенных изображений на этих слоях основан на дезактивации центров скрытого изображения при использовании соответствующей обработки фотослоя, приводящей к тому, что скорость проявления экспонированных участков становится значительно меньше скорости проявления неэкспонированных участков слоя.

В [5] установлено, что при длительном экспонировании бумажных палладийсодержащих фотослоев, проявляемых в никелевом и кобальтовом физических проявителях, наблюдается явление соларизации. Интенсивное вуалеобразование с параллельным уменьшением каталитической активности палладиевых центров скрытого изображения наблюдалось для прозрачных и бумажных палладийсодержащих фотослоев при их прогреве ($t \geq 100^\circ \text{C}$) до и после экспонирования [4]. В последнем случае наблюдаемый эффект послужил основанием для получения позитивных изображений при никелевом физическом проявлении. Явление, аналогичное прогреву слоев, наблюдается и при обработке их в растворах восстановителей — гипофосфита или формальдегида, когда происходит не только интенсивное образование вуали, но и частичное обращение проявленного изображения [4]. Результаты исследования, рассмотренные в [4], использовались в данной работе для получения обращенных изображений.

Исследовавшиеся палладийсодержащие фотослои готовились по обычной методике [1] путем полива раствора, содержащего PdCl_2 и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, распределенных в среде поливинилового спирта. Содержание палладия и железа в слое в составе соответствующих соединений (мольное отношение 1:1) составляло $3,5 \cdot 10^{-6}$ г/см². Полученные фотослои экспонировались полным спектром ртутно-кварцевой лампы ДРТ-375 через стеклянный оптический клин. Такие слои при непосредственном проявлении в никелевом гипофосфитном проявителе дают в зависимости от состава используемого проявителя и условий проявления как очень контрастные, так и полутоновые негативные изображения, свойства которых подробно изучены [3].

Эффект обращения на этих слоях, как было установлено нами, наблюдается, если экспонированный фотослой перед проявлением в никелевом гипофосфитном проявителе промыть в слабощелочном растворе формальдегида. Характерно, что такая обработка фотоматериала обеспечивает образование обращенного изображения с малой величиной вуали или даже при практически полном ее отсутствии. Можно полагать, что обработка экспонированного слоя щелочным раствором формальдегида приводит к образованию на экспонированных участках слоя достаточно крупных частиц палладия, которые имеют существенно меньшую каталитическую активность по сравнению с первоначальными фотолитическими частицами и поэтому уже не способны катализировать процесс осаждения никеля из раствора проявителя. Одновременно идет восстановление ионов Pd^{2+} на незасвеченных участках слоя, а образующиеся при этом палладиевые центры вуали обладают каталити-

ческой активностью в реакции осаждения никеля из раствора проявителя.

В серии систематических опытов обработка слоев после экспонирования проводилась в течение 30 с в щелочных растворах формальдегида различной концентрации (отношение мольных концентраций $\text{CH}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{CO}_3$ находится в пределах от 3:1 до 3:3 и от 1:1,5 до 4:1,5). Установлено, что лучшие по качеству позитивные изображения при минимальной оптической плотности вуали ($D_0=0,02$) и приемлемом значении оптической плотности изображения получаются при использовании раствора, содержащего 0,3 М CH_2O и 0,2 М Na_2CO_3 . Увеличение времени выдерживания экспонированного фотослоя в таком растворе от 30 до 240 с (время проявления было постоянным 15 мин) приводит (рис. 1) к росту всех фотографических характеристик. Величина светочувствительности достигает своего максимального значения при обработке в течение 2 мин, возрастая при этом от 6 отн. ед. (при 30 с обработки) до 18 отн. ед. (при 120 с обработки). Максимальная оптическая плотность за время обработки фотослоя в указанном растворе от 30 до 90 с изменяется от 1,0 до 1,8. Дальнейшее увеличение времени обработки приводит к падению $S_{\text{отн}}$ и D_{max} .

Коэффициент контрастности в отличие от D_{max} и $S_{\text{отн}}$ возрастает непрерывно от 0,6 до 1,8 с увеличением времени обработки фотослоя от 30 до 240 с. Параллельно наблюдается и повышение оптической плотности вуали, которая становится заметной при 60 с обработки ($D_0=0,1$) и достигает значения 0,3 при 240 с.

Образование вуали в позитивных палладийсодержащих фотослоях можно приписать осаждению при проявлении никеля на экспонированных участках, причем центрами проявления могут быть, с одной стороны, фотолитические частицы палладия, которые не полностью потеряли свою каталитическую активность в процессе обработки в слабощелочном растворе формальдегида, а с другой — частицы палладия, образовавшиеся вследствие действия восстановителя на ионы Pd^{2+} (вероятно, именно такие центры и обуславливают рост вуали при увеличении времени обработки в растворе восстановителя — формальдегида).

На рис. 2 сравниваются фотографические свойства фотослоев при получении на них негативных и позитивных изображений. Как установлено, абсолютная чувствительность фотослоев ($S_{0,2}^{-1}$) в случае позитивного варианта проявления в пять раз меньше чувствительности тех же слоев при негативном проявлении (10^{-1} Дж/см²).

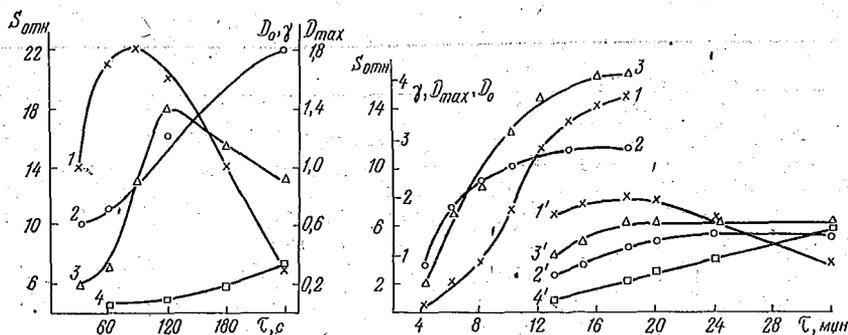


Рис. 1. Зависимость фотографических характеристик от времени обработки в слабощелочном растворе формальдегида с последующим никелевым проявлением:

1 — D_{max} ; 2 — γ ; 3 — $S_{\text{отн}}$; 4 — D_0

Рис. 2. Зависимость фотографических характеристик от времени проявления в никелевом проявителе для негативного (1, 2, 3, 4) и позитивного (1', 2', 3', 4') слоев перед проявлением обрабатывали в растворе, содержащем 0,2 М Na_2CO_3 и 0,3 М CH_2O вариантов проявления:

1 и 1' — $S_{\text{отн}}$; 2 и 2' — γ ; 3 и 3' — D_{max} ; 4' — D_0

Интересно при этом отметить, что при получении обращенного изображения увеличение времени проявления не ведет к постепенному росту величины светочувствительности, как это наблюдается в случае негативного варианта проявления, когда за время проявления от 4 до 18 мин величина светочувствительности возрастает в 30—40 раз, достигая своего предельного значения. При получении позитивного изображения с ростом времени проявления от 13 до 18 мин происходит очень незначительное увеличение $S_{отн}$, а дальнейшее проявление ведет к уменьшению светочувствительности в 2—2,5 раза. Такое уменьшение светочувствительности, вероятно, связано с проявлением частично дезактивированных частиц палладия, характеризующихся большим индукционным периодом катализируемого ими восстановления ионов Ni^{2+} .

Полученные обращенные изображения характеризуются небольшой величиной коэффициента контрастности и максимальной оптической плотности, которые незначительно повышаются ($\gamma=0,8-1,3$, $D_{max}=1,0-1,6$) с ростом времени проявления. В то же время негативные изображения, которые можно получить на изучавшихся слоях, отличаются большей величиной оптической плотности ($D_{max}=3-4$) и высоким контрастом ($\gamma=2-3$).

Следует отметить, что в данной работе не ставилась задача добиться предельного значения как светочувствительности, так и плотности при получении обращенных изображений, и, можно полагать, что дальнейшее исследование в этом направлении позволит выявить пути и возможности повышения этих характеристик.

Рассматриваемый подход в получении позитивных изображений может оказаться полезным и применительно к более чувствительным фотослоям, содержащим гетерогенный сенсibilизатор, а также для избирательного осаждения металлов на различные подложки в варианте, когда осаждение происходит на неэкспонированные участки подложки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саржевская Е. М., Сташенок В. Д., Свиридов В. В., Болдырев В. В.—Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1972, т. 17, с. 382.
2. Саржевская Е. М., Сташенок В. Д., Свиридов В. В.—Тез. докл. на I Всесоюзной конференции по необычным и бессеребряным процессам, ч. 2. Киев, с. 194.
3. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Деп. ВИНТИ, № 220—77, 20.01.77.
4. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Деп. ВИНТИ, № 219—77, 20.01.77.
5. Луцкина Т. В., Свиридов В. В.—Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 3, с. 45.

Поступила в редакцию
21.06.79.

Кафедра неорганической химии

УДК 541.183.2

И. В. СТАНКЕВИЧ, О. Р. СКОРОХОД

СОРБЦИЯ ФЕНОЛА И АНИЛИНА ИОНИТОМ АП-2-8П ИЗ РАСТВОРОВ БРОМИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ИОННОЙ СИЛЫ

В работе [1] показано, что на сорбцию фенола анионитом АП-2-8П из растворов $LiCl$, $NaCl$, $MgCl_2$ и $AlCl_3$ наряду с другими факторами существенно влияет также электростатическое взаимодействие между гидратированными катионами соли и гидратированными молекулами фенола, преимущественной ориентацией молекул воды в гидратных оболочках которых будет ориентация отрицательными концами диполя наружу. Такого рода взаимодействие наиболее четко прослеживается в случае катионов с большой плотностью заряда (Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) и молекул слабых электролитов, имеющих избыток отрицательного заряда на арома-

тическом ядре в результате смещения к последнему электронной плотности от заместителей [2, 3].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния бромидов лития, натрия, магния и алюминия различной концентрации на сорбцию фенола и анилина анионитом АП-2-8П в бромидной форме. Подготовка ионита и проведение эксперимента с учетом кинетики процесса в изученных системах соответствовали методике [1]. Ошибка эксперимента не превышала 2%.

На рис. 1 нанесены изотермы сорбции фенола (а) и анилина (б) образцами ионита АП-2-8П из растворов бромида натрия различной ионной силы. Как видно из рисунка, ионит обладает достаточно высокой емкостью по анилину, однако меньшей, чем по фенолу. Так, при концентрации равновесного раствора 0,06 ммоль/мл величины сорбции фенола и анилина равны 0,85 и 0,72 ммоль/г соответственно. Процесс сорбции обратим. Сорбированный фенол и анилин количественно вымываются водой.

Сорбция фенола и анилина в присутствии бромида натрия выше, чем из воды (см. рис. 1) и с увеличением ионной силы раствора от 0,1 до 2,0 возрастает. Это явление обусловлено тем, что энергетически более выгодно в этих системах ион-дипольное взаимодействие молекул воды с ионами соли, чем с молекулами анилина и фенола, которые обезвоживаются и высаливаются на границу раздела фаз раствор — зерно иони-

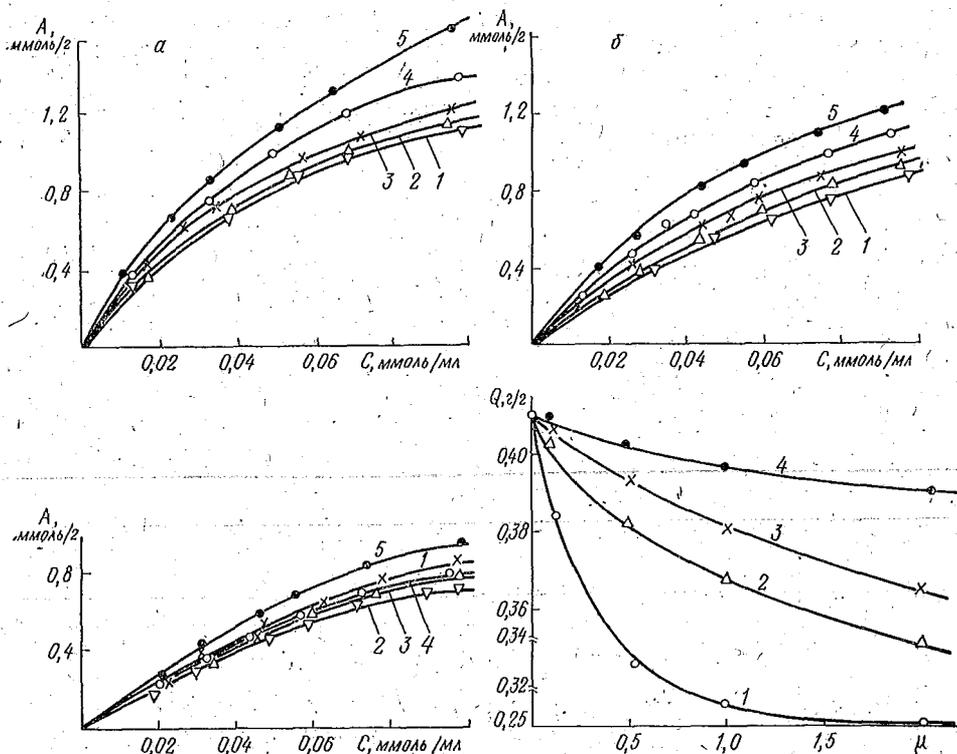


Рис. 1. Сорбция фенола (а) и анилина (б) образцами ионита АП-2-8П из растворов бромидов натрия различной ионной силы:

1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0

Рис. 2. Сорбция анилина образцами ионита АП-2-8П из растворов бромида лития различной ионной силы:

1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,5; 4 — 1,0; 5 — 2,0

Рис. 3. Зависимость набухания ионита АП-2-8П в бромидной форме от ионной силы электролитов:

1 — LiBr; 2 — MgBr₂; 3 — NaBr; 4 — AlBr₃

та, что благоприятствует сорбции. Причем основной эффект высаливания принадлежит, очевидно, катиону натрия, так как бромид-ион является структуроразрушающим и, таким образом, ослабляет действие катиона.

При переходе от бромидов натрия к бромидам лития, магния и алюминия характер влияния их на сорбцию фенола и анилина становится иным. Количественно изменение сорбции в зависимости от ионной силы раствора удовлетворительно описывается уравнением $\lg A = \lg A_0 + K\mu$, где A и A_0 — сорбция в присутствии и без электролитов, K — коэффициент высаливания, характеризующий эффективность высаливателя.

Линейная зависимость изменения сорбции от ионной силы раствора позволила рассчитать коэффициенты высаливания в изученных системах (см. таблицу).

По высаливающему действию на молекулы фенола при сорбции ионитом АП-2-8П изученные соли располагаются в ряд $\text{NaBr} > \text{LiBr} > \text{MgBr}_2 > \text{AlBr}_3$, аналогичный ряду хлоридов этих катионов [1].

Все эти катионы гидратированы положительно, укрепляют структуру воды, что способствует высаливанию молекул фенола. Однако уменьшение коэффициентов высаливания при переходе от Na^+ к Li^+ и от Na^+ к Mg^{2+} и Al^{3+} и переход ко всаливанию (AlBr_3) показывает проявление эффекта дополнительного взаимодействия между гидратированными молекулами сорбата и гидратированными катионами, энергия которого будет возрастать с увеличением заряда катиона при переходе от Na^+ к Mg^{2+} и далее к Al^{3+} и уменьшением радиуса иона в этом направлении (см. таблицу).

Характеристики катиона	Li^+	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Радиус иона, Å	0,68	0,98	0,74	0,57
Энергия гидратации, 10^6 Дж/моль	5,96	4,81	20,4	48,1
K (бромиды)	0,056	0,069	0,062	-0,014
K (хлориды)*	0,128	0,148	0,122	0,081

* Данные для хлоридов взяты из [1].

Уменьшение радиуса и увеличение заряда иона от единицы до трех резко повышает плотность заряда на поверхности иона, увеличивая энергию гидратации (см. таблицу); то же наблюдается и при переходе от Na^+ к Li^+ . В результате притяжение между катионами соли и молекулами сорбата усиливается, что уменьшает эффект высаливания, а следовательно, и сорбцию.

Как видно, численные значения величин коэффициентов высаливания бромидами примерно в два раза меньше, чем хлоридами. Вероятно, это связано с более сильным разрушающим действием на структуру воды ионов Br^- , чем Cl^- . Оба эти иона отрицательно гидратированы, однако с увеличением радиуса от Cl^- к Br^- разрушающее действие их на структуру воды усиливается [5], что делает более выгодным взаимодействие воды с молекулами фенола, которое происходит за счет образования водородных связей между фенольной группой и молекулами воды [6]. Влияние природы аниона на структуру воды в процессах всаливания — высаливания объясняет более резкий переход ко всаливанию и уменьшение сорбции из растворов бромидов при переходе от Na^+ к Al^{3+} с увеличением концентрации аниона при одинаковой ионной силе раствора.

Еще более четко прослеживается наличие дополнительного взаимодействия при сорбции анилина. Так, при сорбции анилина ионитом АП-2-8П из растворов бромида лития коэффициент высаливания 0,040

в то время, как для фенола 0,056. Всаливание анилина при значениях ионной силы раствора LiBr от 0,1 до 1,0 связано, очевидно, с более сильным взаимодействием (гидратированного) катиона лития с молекулами анилина, смещение электронной плотности в молекулах которых от NH₂-группы к бензольному кольцу происходит в большей степени, чем в случае фенола [7]. И только дальнейшее увеличение ионной силы до 2,0 приводит к небольшому высаливанию, сорбция возрастает (рис. 2).

Изменение набухания ионита АП-2-8П в растворах изученных электролитов не является, по-видимому, ответственным за сорбцию фенола и анилина, так как корреляции между набуханием и сорбцией не наблюдается.

Набухание анионита АП-2-8П в бромидной форме в растворах LiBr, NaBr, MgBr₂ и AlBr₃ меньше, чем в воде, причем с увеличением ионной силы от 0,1 до 2,0 набухание уменьшается (рис. 3).

Уменьшение набухания связано с изменением полярности среды, падением разности осмотического давления внешнего раствора и раствора, находящегося в фазе ионита. При этом снижается активность воды в результате связывания части ее в гидратную воду.

Наиболее резкое уменьшение набухания в растворах LiBr обусловлено сильным структурирующим влиянием катиона и меньшим, чем в случае MgBr₂ и AlBr₃, разрушающим действием анионов, концентрация которых при данном значении μ будет наименьшей в случае LiBr.

Таким образом, на сорбцию фенола и анилина ионитом АП-2-8П в присутствии LiBr, NaBr, MgBr₂ и AlBr₃ влияет структурирующее действие ионов соли, а также наличие электростатического взаимодействия гидратированных молекул сорбата с катионами соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Станкевич И. Б., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 3, с. 21.
2. Long F., McDevit W.—Chem. Revs., 1952, v. 51, p. 119.
3. Самойлов О. Я.—Радиохимия, 1966, т. 7, с. 15.
4. Скороход О. Р., Станкевич И. Б.—Вестн АН БССР. Сер. хим. наук, 1965, № 3, с. 22.
5. Steigman J., Dobrov J.—J. Phys. Chem., 1978, v. 10, p. 3414.
6. Арьев И. А., Гороновский И. Т.—Укр. хим. ж., 1976, № 12, с. 1288.
7. Виноградов Е. Е., Яшкичев В. И.—ЖСХ, 1966, т. 7, с. 103.

Поступила в редакцию
17.05.79.

Кафедра общей химии и методики
преподавания химии

УДК 547.458.81 : 456.174 : 541.183

А. П. БОБРОВСКИЙ, Е. В. ГЕРТ, Ф. Н. КАПУЦКИЙ

ДЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИРОДНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОКИСЛОВ АЗОТА

Природная целлюлоза, как и другие высокомолекулярные соединения, является структурно-неоднородным материалом, в котором области с различной степенью порядка в расположении макромолекул и их агрегатов определенным образом взаимосвязаны, образуя микрофибриллы. Ввиду нерастворимости целлюлозы в реагентах, используемых для получения ее производных, реакции протекают в гетерогенных условиях и лишь в некоторых случаях, при достижении высокой степени замещения гидроксильных групп, могут завершаться образованием гомогенного раствора. Структурная неоднородность, обуславливающая различную скорость диффузии реагентов в различные участки волокна, является основной причиной постепенного замедления ряда химических реакций целлюлозы и неравномерного их протекания в объеме материала.

Для уменьшения структурной неоднородности целлюлозы предложен

ряд методов [1—6], наиболее эффективный из которых заключается в обработке ее безводным метил-или этиламиноом [4—6] с последующим вытеснением амина индифферентной по отношению к полимеру жидкостью. Эффективность данной обработки по сравнению с другими методами обусловлена тем, что она приводит не только к восстановлению пористой структуры целлюлозы в аморфных областях вследствие набухания, но и к аморфизации кристаллической ее части.

Несомненный интерес в этом отношении представляет отмечавшаяся нами в работах [7, 8] возможность декристаллизации целлюлозы окислами азота, осуществление которой значительно проще по сравнению с обработкой аминами. Аморфизация целлюлозы аминами осложнена необходимостью проведения обработки при низких (-10 — $+4^{\circ}\text{C}$) температурах, а также необходимостью использования для вытеснения амина из полимера жидкостей, не способных повышать сегментальной подвижности макромолекул, например, хлороформа или последовательно метанола, ацетона, гептана [5]. В то же время декристаллизация целлюлозы жидкими окислами азота может быть осуществлена при комнатной температуре, причем для удаления окислов азота из полимера вполне приемлемой оказывается водная промывка. Предельно возможная степень декристаллизации достигается за 15 с контакта целлюлозы с окислами азота [8], хотя действие окислов азота на полимер в течение небольшого времени, безусловно, имеет место и в процессе отмывки. В данной работе проведено более детальное изучение закономерностей декристаллизации и деполимеризации природной целлюлозы под действием жидких окислов азота.

Обработка целлюлозы заключалась в погружении при комнатной температуре 1 г образца на 1 мин в 50 мл окислов азота, после чего следовала отмывка полимера водой до нейтральной реакции промывных вод и сушка при 60 — 70°C . Все рентгенограммы записывали в идентичных условиях на приборе ДРОН-2 ($\text{CuK}\alpha$ — излучение, Ni — фильтр) с вращающихся образцов в виде таблеток одинаковой массы при скорости сканирования сцинтилляционного счетчика 1 град/мин. Значения степени полимеризации (СП) всех образцов определяли по вязкости их кадоксеновых растворов, используя приведенные в литературе методику приготовления растворителя [9] и значения констант [10].

На рис. 1 (кривые 1, 2) представлены рентгенограммы исходных и обработанных в течение 1 мин окислами азота образцов различных типов природной целлюлозы. Как видно из сравнения рентгенограмм 1 и 2, эффект аморфизации в результате приведенной обработки во всех случаях выражен очень отчетливо, несмотря на отмывку образцов от окислов азота водой с последующей сушкой.

Однако окислы азота, декристаллизуя природную целлюлозу, одновременно с большой скоростью сильно ее деполимеризуют. Максимальная степень деполимеризации достигается за первую минуту контакта целлюлозы с окислами азота [8] и слабо зависит от типа целлюлозы и величины ее исходной молекулярной массы. Так, например, величина СП использованных видов природной целлюлозы после минутного контакта с окислами азота и водной промывки уменьшается следующим образом: у хлопковой целлюлозы от 1200 до 300; у древесной целлюлозы для ацетилирования «Флоренъ» (США) от 1150 до 320; у хлопковой целлюлозы для ацетилирования от 2700 до 330; у целлюлозы в виде хроматографической бумаги марки FN-15 (ГДР) от 2100 до 310. Таким образом, величины СП декристаллизованной природной целлюлозы различных типов и различной исходной молекулярной массы практически совпадают в пределах ошибки измерения.

Степень деполимеризации целлюлозы в результате контакта с окислами азота может быть существенно уменьшена, если обработку вести в присутствии ингибиторов деполимеризации, подобно тому, как это отмечалось авторами [11], изучавшими действие на целлюлозу окислов азота, растворенных в гексане. В нашей работе для предотвращения интенсивной деполимеризации целлюлозы в окислы азота добавляли гидрохинон.

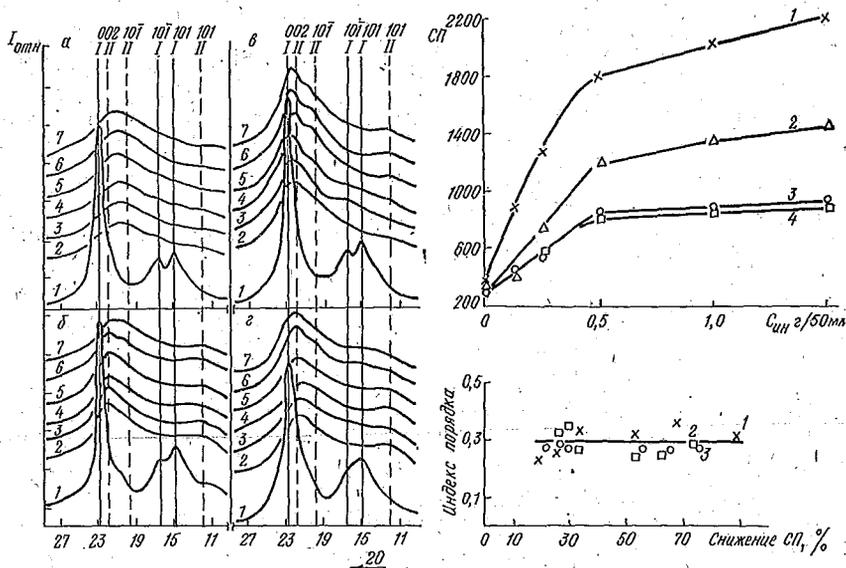


Рис. 1. Рентгенограммы исходных (1) и обработанных в течение 1 мин окислами азота в присутствии различных количеств ингибитора деполимеризации (2—7) образцов:

а — хлопковой целлюлозы ($СП_{исх} = 1200$); б — хлопковой целлюлозы ($СП_{исх} = 2700$); в — хроматографической бумаги FN-15 (ГДР); г — древесной целлюлозы «Флоренсь» (США). Концентрация ингибитора в окислах азота, вес. %:
2 — 0; 3 — 0,17; 4 — 0,33; 5 — 0,70; 6 — 1,30; 7 — 2,00

Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора деполимеризации в окислах азота на СП образцов природной целлюлозы, декристаллизованных обработкой в течение 1 мин и отмытых водой:

1 — хлопковая целлюлоза ($СП_{исх} = 2700$); 2 — хроматографическая бумага ($СП_{исх} = 2100$); 3 — хлопковая целлюлоза ($СП_{исх} = 1200$); 4 — древесная целлюлоза ($СП_{исх} = 1150$)

Рис. 3. Зависимость индекса порядка декристаллизованных образцов природной целлюлозы от величины снижения их СП в процессе обработки окислами азота:

1 — хлопковая целлюлоза ($СП_{исх} = 2700$); 2 — древесная целлюлоза; 3 — хлопковая целлюлоза ($СП_{исх} = 1200$)

На рис. 2 показано изменение СП упомянутых видов целлюлозы в результате их обработки окислами азота, содержащими различное количество гидрохинона. Как видно из рис. 2, концентрация ингибитора в окислах азота оказывает весьма существенное влияние на величину СП образцов природной целлюлозы, подвергнутой обработке. Для всех использованных видов целлюлозы это влияние наиболее резко выражено до определенной концентрации ингибитора (в данных условиях 0,5 г на 50 мл окислов азота, т. е. 0,7 вес. %), выше которой эффективность ингибирования деполимеризации снижается тем сильнее, чем меньше СП исходного материала. Различные виды природной целлюлозы — древесная и хлопковая с приблизительно одинаковой исходной молекулярной массой после обработки окислами азота с различным содержанием ингибитора характеризуются практически совпадающими значениями СП (см. кривые 3, 4 на рис. 2). В таблице приведены значения величин относительной степени деполимеризации образцов природной целлюлозы, подвергнутых отмеченной обработке.

Как видно из данных таблицы, древесной и двум видам хлопковой целлюлозы, обработанным окислами азота в присутствии ингибитора, соответствуют близкие значения относительного снижения СП, в то время

как обработка без ингибитора приводит к существенно-му различию этих величин у образцов, сильно отличающихся исходной СП. Целлюлоза в виде хроматографической бумаги в отличие от указанных материалов характеризуется во всех условиях обработки более высокими величинами относительной степени деполимеризации. Продолжительность контакта целлюлозы с окислами азота, содержащими ингибитор деполимеризации, также оказывает некоторое

Величины снижения СП различных образцов природной целлюлозы (% от исходного значения) в результате контакта с окислами азота, содержащими ингибитор деполимеризации

С ингибитора в окислах азота, вес. %	Хлоп. целл. СП _{исх} = 1200	Древесн. целл. СП _{исх} = 1150	Хлопк. целл. СП _{исх} = 2700	Хром. бум. СП _{исх} = 2100
0	75	72	88	85
0,17	62	60	67	81
0,33	55	52	53	65
0,70	29	30	34	43
1,30	26	26	25	36
2,00	21	23	19	30

влияние на величину изменения СП. Так, при увеличении времени контакта целлюлозы в виде хроматографической бумаги с окислами азота, содержащими 0,7 вес. % ингибитора, от 15 с до 3 и 10 мин СП уменьшается соответственно с 1250 до 1050 и 950. Из приведенных результатов следует, что величину уменьшения средней СП целлюлозы в результате кратковременного контакта с окислами азота можно регулировать в довольно широких пределах путем введения в окислы азота различных количеств ингибитора деполимеризации и изменения продолжительности взаимодействия.

Рентгенограммы, характеризующие изменение структуры различных видов целлюлозы под действием окислов азота, содержащих ингибитор деполимеризации, приведены на рис. 1 (кривые 3—7). Как видно, наличие в окислах азота ингибитора не препятствует протеканию процесса декристаллизации полимера. На некоторых рентгенограммах декристаллизованной целлюлозы наблюдаются признаки полиморфного превращения целлюлозы-I в целлюлозу-II. Вертикальными линиями на рис. 1 обозначены углы дифракции основных плоскостей отражения решеток целлюлозы-I (сплошные) и целлюлозы-II (пунктирные). Слабые размытые рефлексы от (101) и (10 $\bar{1}$) плоскостей целлюлозы-II наиболее отчетливо проявляются на дифракционных кривых образцов, аморфизованных в присутствии ингибитора деполимеризации. У материала в виде хроматографической бумаги полиморфное превращение в результате обработки выражено сильнее, чем у других видов целлюлозы.

Для сравнительной оценки индекса порядка исходных и аморфизованных образцов природной целлюлозы использовали метод Сегала [12]. Наличие на ряде рентгенограмм декристаллизованной целлюлозы признаков полиморфного преобразования структуры (по-видимому, частичного) вносит некоторую неопределенность в выбор интенсивностей рассеяния от кристаллической и аморфной составляющих полимера, поскольку для каждой из полиморфных модификаций методика предусматривает сравнение конкретных величин. При проведении измерений исходили из предположения, что декристаллизованный материал соответствует структуре целлюлозы-I, поэтому в соответствии с методикой на всех рентгенограммах сравнивали интенсивности, отвечающие рефлексу (0,02) и углу $2\theta = 19^\circ$ (максимум аморфного гало). В определенном приближении такое допущение очевидно приемлемо к рентгенограммам аморфизованных образцов древесной и двух видов хлопковой целлюлозы (см. рис. 1 а, б, г, кривые 2—7), поскольку они являются более размытыми по сравнению с соответствующими рентгенограммами хроматографической бумаги (см. рис. 1, в, кривые 2—7) и полиморфный переход выражен на них значительно слабее. Значения индексов порядка исходных образцов древесной и хлопковых целлюлоз (СП=2700 и 1200) составляют соответственно 0,73, 0,82 и 0,83. Зависимость индекса порядка этих материалов, декри-

сталлизованных в присутствии различных количеств ингибитора, от величины снижения СП в процессе обработки показана на рис. 3. Учитывая весьма приближенный характер полученных значений индекса порядка, можно считать, что наличие в окислах азота ингибитора деполимеризации и соответственно величина снижения СП целлюлозы в результате обработки не оказывают заметного влияния на степень ее декристаллизации. Как видно из рис. 3, индекс порядка трех упомянутых видов целлюлозы, декристаллизованной в условиях, приводящих к различной степени деполимеризации исходного материала, оказывается приблизительно одним и тем же (0,3), независимо от величины снижения СП. Из литературы известно [13], что в результате 4-часовой обработки хлопковой целлюлозы этиламином при 4 °С и последующей сушки волокна при нормальной температуре (во избежание рекристаллизации) степень кристалличности, определенная по рентгенограммам, снижается с 86 до 30 %.

На основании изложенного можно заключить, что кратковременная обработка высококристаллической природной целлюлозы жидкими окислами азота является быстрым и эффективным способом ее аморфизации. Такая обработка, проведенная в присутствии ингибитора деполимеризации, вызывая декристаллизацию целлюлозы, позволяет в довольно широких пределах регулировать изменение величины средней СП исходного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Staudinger H., Dohle W.— J. prakt. Chem., 1942, v. 161, p. 219.
2. Шарков В. И., Перминова М. И. А. с. 479780 (СССР).
3. Nelson M., O'Connor R.— J. Appl. Pol. Sci., 1964, v. 8, p. 1311.
4. Кленкова Н. И., Кулакова О. И., Медведева И. А. и др.— ЖПХ, 1965, т. 38, с. 1077.
5. Кленкова Н. И. Структура и реакционная способность целлюлозы.— Л., 1976, с. 278.
6. Loeb L., Segal L.— Textile Res. J., 1955, v. 25, p. 516.
7. Капуцкий Ф. Н., Башмаков И. А., Герт Е. В., Бобровский А. П.— ЖПХ, 1976, т. 49, с. 2476.
8. Капуцкий Ф. Н., Бобровский А. П., Герт Е. В., Башмаков И. А.— ЖПХ, 1979, т. 52, с. 900.
9. Болотникова Л. С., Данилов С. Н., Самсонова Т. И.— ЖПХ, 1966, т. 39, с. 176.
10. Геллер А. А., Геллер Э. Б. Практическое руководство по физ. хим. волокнообразующих полимеров.— Л., 1972, с. 30.
11. Молдошев А., Кузнецова Н. Я., Колено В. А.— Изв. АН Кирг. ССР, 1972, № 3, с. 52.
12. Segal L., Greely J., Martin A., Conrad C.— Textile Res. J., 1959, v. 29, p. 786.
13. Роговин З. А. Химия целлюлозы.— М., 1972, с. 83.

Поступила в редакцию
05.03.79.

НИИ ФХП

УДК 661.728.89

Е. М. БОРИСЕНКО, Ф. Н. КАПУЦКИЙ, И. Н. ЕРМОЛЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЕ АММИАЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

Свойства модифицированных целлюлоз поглощать газы и пары находят широкое применение в производстве волокнистых ионообменных материалов. По сравнению с жидкими или твердыми гранулированными поглотителями газов преимущество волокнистых сорбентов заключается в более простом технологическом процессе газоочистки или разделения смеси и большей эффективности. Одним из таких перспективных волокнистых материалов могут быть окисленные целлюлозы, в частности, монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ).

Нами исследована способность поглощения аммиака монокарбоксилцеллюлозой и некоторыми ее солями. Изучен состав аммиачных произ-

водных монокарбоксилцеллюлозы и его изменение в процессе термической обработки. Эта задача важна с точки зрения поиска оптимального состава сорбентов и условий их эксплуатации и регенерации.

Объектами исследования были аммиачные соединения солей тяжелых металлов (Cu, Co, Cd, Ni), способных к комплексообразованию, на основе монокарбоксилцеллюлозы (получена по методике [1]), использованной в исследовании в виде медицинской марли.

Содержание карбоксильных групп в образцах, найденное кальций-ацетатным методом, 8,6 и 4,4%; полная обменная емкость (ПОЕ) их 1,91 и 0,99 мг-экв/г соответственно. Окисленные целлюлозы с более высоким содержанием карбоксилатов не использовали ввиду их худших физико-механических свойств.

Соли МКЦ получены путем ионообменной сорбции катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} из 0,1 н растворов соответствующих солей монокарбоксилцеллюлозой в Н-форме. Содержание металлов в образцах, определенное по методике [2], дано в таблице.

Содержание металлов в образцах МКЦ с различной ПОЕ

Монокарбоксилцеллюлоза, мг-экв/г	Содержание металла, мг-экв/г			
	Cu ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺
ПОЕ=1,91	0,64	0,47	0,61	0,52
ПОЕ=0,99	0,48	0,30	0,36	0,35

Аммиачные соединения получены путем пропускания газообразного аммиака, предварительно осушенного едким кали, через целлюлозные образцы в солевой и Н-формах. Насыщение аммиаком велось в течение 1 ч; образцы термостатировались при 0 °С. Количество поглощенного аммиака определялось по привесу образца после насыщения аммиаком и методом Кьельдаля.

Термограммы полученных образцов сняты при непрерывном вакуумировании в температурном интервале 30—300 °С при скорости нагрева 10 град/мин.

Результаты ДТА (рис. 1) показали, что термическое разложение аммиакосодержащих образцов целлюлозы сопровождается эндотермическим эффектом с минимумами при 106, 108 и 127 °С. При более высоких температурах разложение идет с экзотермическими эффектами, неодинаковыми для различных образцов.

На термограмме для аммонизированной Н-формы МКЦ (см. рис. 1, кривая 1) до 150 °С наблюдаются два эндотермических эффекта. При более высокой температуре отмечается экзотермический эффект с максимумом при 216 °С, который может быть отнесен, как указывалось в работе [3], к реакции терморазрушения с участием COOH- и OH-групп.

Сравнение термограмм образцов в солевой и Н-формах показывает, что аммонизированная МКЦ выделяет аммиак при более низкой температуре, чем аммонизированные соединения ее солей. При более высоких температурах эти различия в поведении образцов еще более отчетливы. Так, аммонизированные медная и кобальтовая соли МКЦ (рис. 1, кривые 3, 4) разлагаются без четкого экзотермического эффекта, в то время как никелевая соль МКЦ

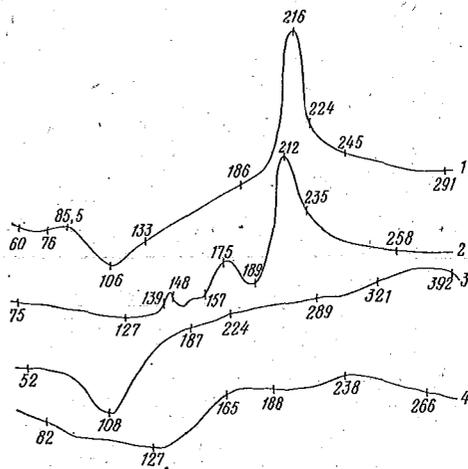


Рис. 1. Термограммы разложения:

- 1 — аммонизированной МКЦ (8,6% COOH-групп);
- 2 — аммиаката никелевой соли МКЦ;
- 3 — аммиаката медной соли МКЦ;
- 4 — аммиаката кобальтовой соли МКЦ

(рис. 1, кривая 2) при разложении обнаруживает экзотермический эффект в том же температурном интервале, что и МКЦ.

Таким образом, введение катионов Cu^{2+} и Co^{2+} в образцы МКЦ изменяет энергетику процесса разложения их аммиачных комплексов. Отсутствие на термограммах медных и кобальтовых солей МКЦ четко выраженных эффектов в интервале температур 150—300 °С можно объяснить тем, что при этих условиях идут два процесса. Эндотермический — выделение аммиака, связанного непосредственно с атомами металла, и экзотермический — процессы дегидратации или декарбоксилирования, которые накладываются друг на друга и дают нечеткую картину. Наличие четко выраженного экзотермического эффекта на термограмме никелевой соли МКЦ, очевидно, связано с тем, что к 200 °С выделение аммиака заканчивается и дальнейший процесс идет без его участия.

Следовательно, анализ термограмм показал, что аммиак, связанный с Н-формой МКЦ, выделяется при 30—130 °С, в то время как в аммиачных соединениях солей МКЦ, где аммиак связан прочнее, его выделение идет при более высоких температурах одновременно с необратимым разрушением целлюлозного материала.

Термогравиметрическое исследование аммонизированных образцов проводилось в вакууме в температурном интервале 20—150 °С (рис. 2). Образцы нагревались с постоянной скоростью 1 град/мин.

Замечено, что уже вакуумирование образцов при температуре 20 °С приводит к падению их веса на 5—10%, причем большее уменьшение веса наблюдается у солевых форм МКЦ по сравнению с Н-формой. Химический анализ образцов показал, что при вакуумировании в этих условиях солевые формы аммиачных комплексов МКЦ теряют воду, а не аммиак. В то же время Н-форма теряет как воду, так и аммиак. Введение катионов в МКЦ повышает содержание влаги за счет их гидрофильных свойств, поэтому хранящиеся при одних и тех же условиях образцы солевых и Н-форм МКЦ содержали различное количество сорбированной воды.

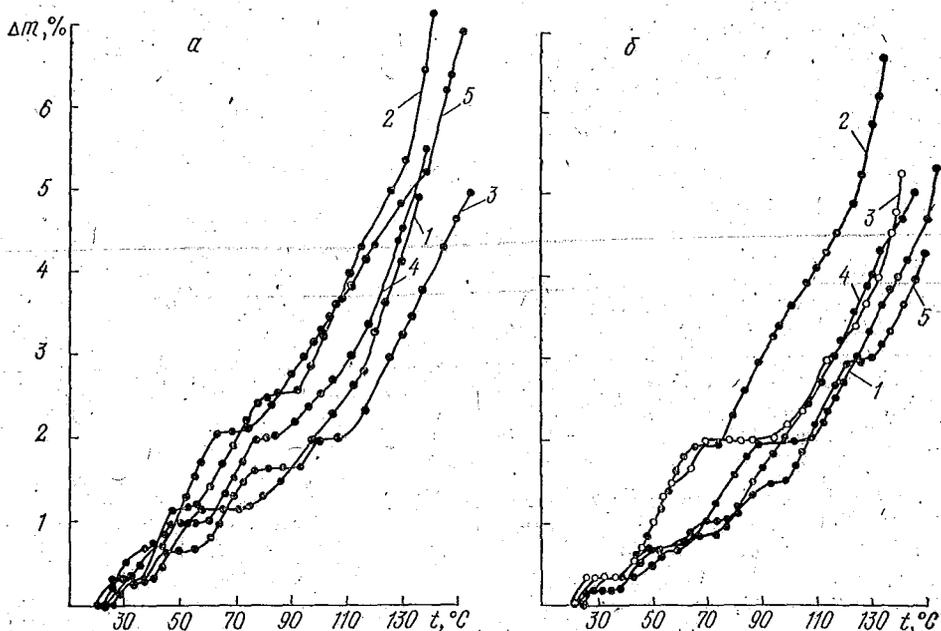


Рис. 2. Термогравиметрические кривые разложения аммиачных соединений — а: 1 — МКЦ (8,6% COOH -групп); 2 — медной соли МКЦ; 3 — кадмиевой соли МКЦ; 4 — кобальтовой соли МКЦ; 5 — никелевой соли МКЦ; б: 1 — МКЦ (4,45% COOH -групп); 2 — медной соли МКЦ; 3 — кобальтовой соли МКЦ; 4 — никелевой соли МКЦ; 5 — кадмиевой соли МКЦ

Данные ТГА подтверждают, что процесс термического разложения аммонизированных образцов является сложным, многостадийным. Кривые ТГА носят ступенчатый характер, отражающий, вероятно, наличие разных типов связанного аммиака, которые могут быть отнесены как к его взаимодействию с разными функциональными группами полимера, так и с атомами металла.

Из кривых ТГА (см. рис. 2) видно, что изменение веса различных образцов при одной и той же температуре неодинаково: наименьшая убыль веса наблюдается для Н-формы МКЦ и ее кадмиевой соли (рис. 2 а, кривые 1, 3), наибольшая — для медной соли МКЦ (рис. 2, а, кривая 2).

МКЦ после поглощения аммиака желтеет, прочность ее снижается. При нагревании разрушение ее структуры наблюдается уже при 110—115 °С, поэтому сорбент на основе МКЦ для поглощения аммиака целесообразно использовать однократно.

Методом Кьельдаля [4] проведен анализ аммонизированных и вакуумированных образцов на присутствие в них азота. Кроме того, количество аммиака определено в образцах в зависимости от температуры разложения. Обнаруженные закономерности (рис. 3) находятся в соответствии с данными термического анализа. Видно, что полное удаление аммиака из аммонизированной МКЦ заканчивается при 120 °С. Солевая форма МКЦ при этой же температуре еще содержит приблизительно 50% связанного аммиака. Если кривые для солевых форм продлить до пересечения с осью температуры и предположить, что наклон их не изменится, можно считать, что полное выделение аммиака закончилось бы при 200—210 °С. Это свидетельствует о более высокой термической устойчивости аммонизированных солевых форм МКЦ по сравнению с Н-формой, что находится в соответствии с выводами, полученными в результате анализа термограмм этих же образцов. Данные химического анализа показывают, что содержание аммиака в солевых формах МКЦ значительно выше, чем в Н-форме.

При вакуумировании и нагревании до 35 °С солевых форм МКЦ содержание аммиака в них возрастает (для Н-формы при этих же условиях оно уменьшается) и только при 45—55 °С достигает первоначальной величины (см. рис. 3). При дальнейшем нагревании наблюдается уменьшение содержания аммиака. Очевидно, при вакуумировании и на первых стадиях нагревания солевые формы МКЦ теряют воду, а не аммиак, т. е. образовавшиеся аммиакаты являются соединениями более прочными, чем соответствующие гидраты.

Частичное замещение атомов водородов МКЦ катионами металлов приводит к росту поглощения аммиака, т. е. аммиак связывается непосредственно с участием металла.

Количество сорбированного аммиака немодифицированной целлюлозой не превышает 0,25%, причем сорбированный целлюлозой аммиак очень слабо связан и при вакуумировании полностью удаляется.

При введении в макромолекулу целлюлозы СООН-групп поглощение аммиака возрастает в десятки раз и зависит от их количества. В этом случае поглощенный аммиак оказывается прочно связанным и полностью удаляется лишь при температурах выше 100 °С. Это свидетельствует о взаимодействии молекул аммиака с СООН-группами с образованием, вероятно, аммонийных солей. Эффективность поглощения аммиака воз-

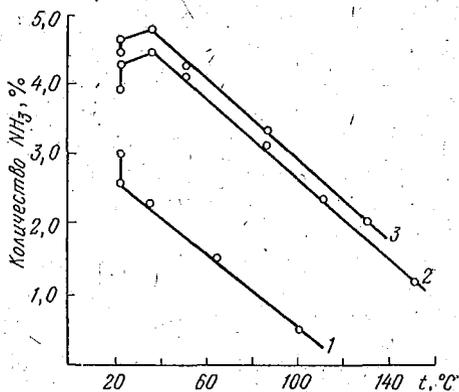


Рис. 3. Зависимость содержания аммиака в образцах от температуры:

1 — МКЦ (3,6 СООН-групп); 2 — медной соли МКЦ; 3 — кобальтовой соли МКЦ

растает при переводе МКЦ в солевую форму. Химизм этого процесса заключается, по-видимому, в образовании прочных аммиачных комплексов.

Таким образом, существенную роль в сорбции аммиака играет наличие в целлюлозе кислотных COOH-групп и катионов металла, входящих в состав МКЦ. В результате образуются устойчивые комплексы, в которых аммиак взаимодействует или с COOH-группами, или с катионами металлов. Целлюлозный остаток не вносит существенного вклада в сорбцию аммиака.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ермоленко И. Н., Макатун В. Н., Гусев С. Г.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1962, № 2, с. 52.
2. Пиршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.— М., 1960.
3. Ермоленко И. Н., Свиридова Р. Н.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1966, № 2, с. 72.
4. Лосев И. П., Федотова О. Я. Практикум по химии высокомолекулярных соединений.— М., 1959.

Поступила в редакцию
31.01.79.

Кафедра высокомолекулярных
соединений и коллоидной химии

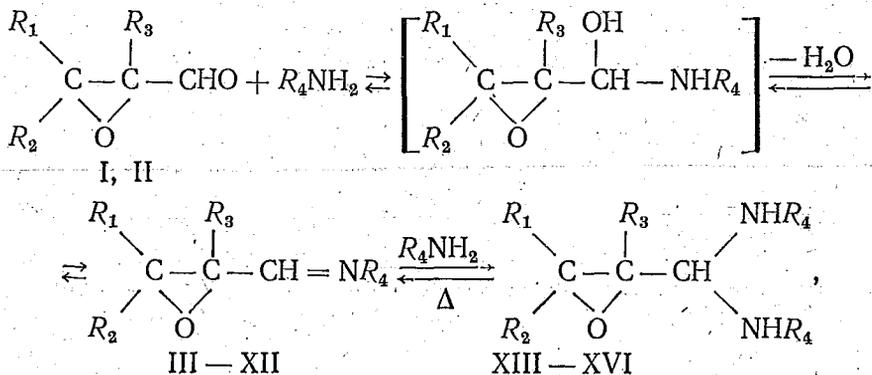
УДК 547.415.3

И. Г. ТИЩЕНКО, В. Г. ГРИНКЕВИЧ

СИНТЕЗ ЭПОКСИАЛЬДИМИНОВ

Ранее [1—3] показано, что эпоксикетоны при взаимодействии с первичными аминами в растворе бензола реагируют по карбонильной группе, образуя α , β -эпоксизометины.

В настоящей работе установлено, что 2-этил-2,3-эпоксипропаналь и 2,3-эпоксибутаналь в неводных растворителях взаимодействуют с аминами по карбонильной группе с сохранением эпоксидного цикла аналогично эпоксикетонам и 2,3-эпоксипропаналью [4] с образованием эпоксиальдиминов (III—XII), а в условиях избытка амина, особенно ароматического, с электроноакцепторным заместителем в орто-положении, образуют наряду с эпоксизометинами эпокси-*N, N*-ацетали (XIII—XVI).



где: III—VI: $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = C_6H_4CH_3(p)$, $C_6H_4OCH_3(p)$, $C_6H_4CH_3(m)$, C_6H_5 .

VII—XII: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = C_2H_5$; $R_4 = C_6H_4CH_3(p)$, C_6H_{11} , $C_6H_4OCH_3(m)$, $C_6H_4Cl(o)$, $C_6H_4Br(o)$, $C_6H_4OCH_3(o)$;

XIII: $R_1 = CH_3$; $R_2 = R_3 = H$; $R_4 = C_6H_5$;

XIV—XVII: $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = C_2H_5$; $R_4 = C_6H_4Cl(o)$, $C_6H_4Br(o)$, $C_6H_4OCH_3(o)$, $C_6H_4NO_2(o)$.

Стабильность эпокси-*N, N*-ацеталей (XIII—XVII) и легкость их образования зависят от природы карбонильной компоненты и строения взятого амина.

Состав и количество продуктов реакции определяются соотношением стабильностей эпокси-*N*, *N*-ацеталей, *N*, *O*-полуацеталей, азометинов, а также концентрацией исходных веществ [5].

Характерно, что при синтезе эпоксиазометинов (VI, X—XII) из эквимолярных количеств исходных соединений выход азометинов ниже, чем в остальных случаях, а при взаимодействии орто-нитроанилина с 2-этил-2,3-эпоксипропаналем эпоксиазометин выделен не был. В реакционной смеси при этом газ-хроматографически обнаружен не полностью вступивший в реакцию 2-этил-2,3-эпоксипропаналь и выделен кристаллический эпокси-*N*, *N*-ацеталь (XVII).

При проведении реакции 2-этил-2,3-эпоксипропанала с двукратным молярным количеством *o*-хлоранилина, *o*-броманилина, *o*-анизидина и 2,3-эпоксипропанала с анилином были также выделены эпокси-*N*, *N*-ацетали.

В свете этих фактов легко объяснить невысокий выход азометинов (VI, XII—X): так как равновесие в реакционной смеси сдвинуто в сторону эпокси-*N*, *N*-ацетала, в условиях реакции эпоксиальдегида с эквимолярным количеством амина часть эпоксиальдегида остается непрореагировавшей. Существование указанного равновесия доказано методом ПМР-спектроскопии, для чего реакцию проводили в ампуле спектрометра. В спектрах ПМР реакционной смеси в CCl_4 при этом наблюдается мультиплет при 5,0 м.д., относящийся к $CH(NHR_4)_2$ протонам. При записи ИК спектра в аналогичных условиях установлено присутствие в реакционной смеси эпоксиазометина (по поглощению около 1660 см^{-1}).

Эпокси-*N*, *N*-ацетали неустойчивы и при нагревании разлагаются на эпоксиальдимины и первичные амины. Таким образом, при перегонке в вакууме эпокси-*N*, *N*-ацеталей (XIII—XVI) из них получены соответствующие эпоксиазометины (VI, X—XII).

При осторожной обработке эпокси-*N*, *N*-ацеталей разбавленным раствором соляной кислоты в диоксане они гидролизуются, образуя исходный эпоксиальдегид и соль соответствующего амина, что также является подтверждением их строения. При определении активного водорода [6] найдено, что (XIII—XVII) содержат в молекуле приблизительно по два активных атома водорода (табл. 1).

При обработке раствора эпоксиазометинов (VI, X—XII) раствором одноименного амина могут быть вновь получены эпокси-*N*, *N*-ацетали (XIV—XVII). Попытки получить эпокси-*N*, *N*-ацетали, содержащие разные аминные остатки, успеха не имели, что соответствует наблюдениям других исследователей [5].

Взаимодействие эпоксиазометинов с аминами, вероятно, носит общий характер. Однако в случае реакции ароматических аминов, не содержащих в орто-положении электроноакцепторной группы, с 2-этил-2,3-эпоксипропаналем выделить стабильные эпокси-*N*, *N*-ацетали не удалось, хотя существование их в растворе при добавлении амина к эпоксиазометину или при взаимодействии эпоксиальдегида с двумя молями амина доказано методом ПМР спектроскопии.

Строение полученных соединений подтверждено ИК и ПМР спектроскопией, а также элементным анализом.

В ИК спектрах эпоксиазометинов (III—XII) имеются полоса поглощения при 1660 см^{-1} , характеризующая наличие $C=N$ связи, и полоса

Таблица 1

Результаты определения активного водорода в эпокси-*N*, *N*-ацеталах (XIII—XVII)

Номер соединения	Навеска, г	Объем выделившегося метана, мл	Вычислено атомов активного водорода
XIII	0,0866	15,6	2,21
XIV	0,0784	12,3	1,86
XV	0,0458	13,5	1,95
XVI	0,0579	14,5	1,90
XVII	0,0536	11,1	1,92

Примечание: $p=742\text{ мм рт. ст.}$, $t^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$.

в области 1250, 898 см^{-1} , обусловленные колебаниями эпоксидного цикла [7].

В спектрах ПМР эпоксиазометинов (III—XII) число и мультиплетность линий соответствует их структуре, мультиплет при 5,0 м.д. отсутствует.



ПМР спектр, 1,1-ди(2-хлорфениламино)-2-этил-2,3-эпоксипропана; а — 10%-ный раствор в CCl_4 , внутр. стандарт-ТМС; б — то же после добавления CD_3OD

В ПМР спектрах эпокси-*N*, *N*-ацеталей (XIII—XVII) имеется мультиплет при 5,0 м. д., упрощающийся при прибавлении CD_3OD , (см. рисунок) и обусловленный, судя по интегральной кривой, тремя протонами $\text{CH}(\text{NHR})_2$, два из которых подвержены дейтерозамещению. Этот мультиплет является наиболее характерным для ПМР спектров эпокси-*N*, *N*-ацеталей. Спектры ПМР эпокси-*N*, *N*-ацеталей (XIV—XVII) содержат также триплет при 1,0 м. д. (CH_3 , *Et*), мультиплет при 1,9 м. д. (CH_2 , *Et*), дублет дублетов при 2,8 м. д. ($\text{CH}_2\text{-O}$),

мультиплет при 7,0 м. д. (протоны ароматического кольца, интегральная кривая свидетельствует о наличии двух ароматических остатков).

В ИК спектрах соединений (XIII—XVII) отсутствует полоса при 1660 см^{-1} , характерная для азометинов [7]. Полосы при 1250, 890 см^{-1} сохраняются и характеризуют наличие эпоксидного цикла; поглощение в области 3400 см^{-1} подтверждает наличие *N*—*H*-связи.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в жидкой пленке или в таблетках КВг, спектры ПМР 10%-ных растворов записаны на приборе Varian-NA-100, внутренний стандарт — ТМС.

Контроль за чистотой образцов и за ходом реакции осуществляли при помощи газ-хроматографа ЛХМ-7А; колонка 2 м×5 мм, заполненная Chromosorb W с 5% Е-30 при температуре 75—150° С, температура катализатора 275° С. Масс-спектры получены на приборе МАТ-311. 2,3-Эпоксипропаналь (II) и 2-этил-2,3-эпоксипропаналь (III) получены по методикам [3, 8].

Эпоксиазометины (III—XII) (табл. 2) получены по методике [3].

Эпоксиаминалы (XIII—XVII) (табл. 3) получали, прибавляя к раствору 0,05 моля эпоксиальдегида в 25 мл гексана раствор 0,1 моля амина в 25 мл толуола при 15° С. Эпоксиаминалы кристаллизуются при стоянии раствора в холодильнике в течение 5—10 суток после отделения воды.

Эпоксиазометины (VI, X—XII) получены при перегонке эпоксиаминалей (XIV—XVII) в вакууме. Однако эпоксиазометин (XI) этим путем получить в чистом виде не удалось, в результате загрязнения его *o*-анизидном, что установлено газ-хроматографически. Для освобождения от примеси *o*-анизида к продуктам перегонки добавляли расчетное количество бензальдегида и раствор кипятили в бензоле 1 ч. Затем растворитель упарили и из смеси отогнали эпоксиазометин. Физико-химические показатели полученных эпоксиазометинов приведены в табл. 2.

Обратное получение аминалей (XIV—XVII). К раствору 0,05 моля азометина (VI, X—XII) в 25 мл гексана прибавили раствор 0,05 моля соответствующего амина в 25 мл толуола и 25 мл гексана. В смесь внесли затравку и оставили на 48 ч в холодильнике. Кристаллы отфильтровали и сушили на воздухе.

Характеристика эпоксиазометинов (III — XII)

Номер соединения	Название	Выход, %	$t_{\text{кип}}$, °C/P мм. рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Анализ, %			Формула	Вычислено, %		
						C	H	N		C	H	N
III	2,3 — эпоксибутилиден — п — толундин	60	112/1,5	1,0349	1,5558	75,35	7,46	8,15	$C_{11}H_{13}NO$	75,43	7,43	8,00
IV	2,3 — эпоксибутилиден — п — анизидин	60	125/1	1,1602	1,5700	69,00	6,91	7,51	$C_{11}H_{13}NO_2$	69,10	6,80	7,32
V	2,3 — эпоксибутилиден — м — толундин	70	105—108/1,5	1,0384	1,5527	75,31	7,51	8,12	$C_{11}H_{13}NO$	75,43	7,43	8,00
VI	2,3 — эпоксибутилиден — анилин	40 80*	90/1	1,1068	1,5630	74,38	6,92	8,75	$C_{10}H_{11}NO$	74,53	6,83	8,69
VII	2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — п — толундин	60	97/1	1,0244	1,5460	76,10	8,00	7,50	$C_{12}H_{15}NO$	76,19	7,93	7,40
VIII	2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиденциклогексил — амин	82	134/1,5	0,9503	1,4738	69,64	7,24	7,75	$C_{11}H_{13}NO$	69,84	7,22	7,77
IX	2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — м — анизидин	50	115—120/1,5	1,1003	1,5548	70,36	7,28	6,83	$C_{12}H_{15}NO_2$	70,24	7,31	6,82
X	2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — о — хлоранилин	48 80*	122/1	1,1655	1,5563	62,81	5,83	6,73	$C_{11}H_{12}NOCl$	63,00	5,72	6,68
XI	2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — о — броманилин	55 80*	135/1,5	1,3754	1,5780	51,83	4,67	5,62	$C_{11}H_{12}NOBr$	51,96	4,72	5,51
XII	2 — этил — 2,3 — эпоксипропилиден — о — анизидин	40 60*	112/1,5	1,1135	1,5554	70,12	7,40	6,99	$C_{12}H_{15}NO_2$	70,29	7,31	6,82

* при получении сухой перегонкой N, N — аминаля.

Таблица 3

Характеристика эпокси — N, N-ацеталей (XIII — XVII)

Номер соединения	Название	Выход %	$t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	Найдено, %			Формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
XIII	1,1 — дифениламино — 2,3 — эпоксибутан	80	68	75,79	6,66	11,17	$C_{16}H_{17}N_2O$	75,88	6,72	11,06
XIV	1,1 — ди (2 — хлорфениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан	50	64	60,44	5,32	8,35	$C_{17}H_{18}N_2OCl_2$	60,53	5,34	8,30
XV	1,1 — ди (2 — бромфениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан	50	70	47,70	4,35	6,52	$C_{17}H_{18}N_2OBr_2$	47,90	4,22	6,57
XVI	1,1 — ди (2 — метоксифениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан	48	69	69,37	7,59	8,49	$C_{19}H_{24}N_2O_3$	69,51	7,31	8,53
XVII	1,1 — ди (2 — нитрофениламино) — 2 — этил — 2,3 — эпоксипропан	40	147 (разл.)	56,59	5,09	15,58	$C_{17}H_{18}N_4O_5$	56,98	5,02	15,64

Действие на эпоксиамины соляной кислоты. К раствору 0,0025 моля эпоксиамина (XIII—XVII) в 5 мл эфира прибавили при 0° С, энергично встряхивая, 1 мл 5 н HCl в диоксане. Через 5 мин выделившийся осадок соли замещенного анилина отфильтровали. В фильтрате газ-хроматографически обнаружен эпоксиальдегид.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тищенко И. Г., Языченко В. М., Пасечник Н. Н., Малашко П. М.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1969, № 6, с. 103.
2. Баленкова Е. С., Горохова М. А.—ЖОрХ, 1977, т. 13, с. 1625.
3. Тищенко И. Г., Ревинский И. Ф., Гринкевич В. Г., Субоч В. П.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1978, № 1, с. 28.
4. Williams P. H., Payne G. B., Sullivan W. J., Van Ess P. R.—J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4883.
5. Houben-Weil. Methoden-der-organischen-Chemie. 1971, B. 13(2), S. 77.
6. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений.—М., 1967, с. 139.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул.—М., 1963, с. 168; 384.
8. Payne J. B.—J. Am. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4901.

Поступила в редакцию
30.08.79.

Кафедра органической химии

УДК 547.279.1.572.6

П. П. МАЛАШКО, И. Г. ТИЩЕНКО

КОНДЕНСАЦИЯ П-МЕТИЛФЕНАЦИЛФЕНИЛТИОЭФИРА С АЛЬДЕГИДАМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

В продолжение [1] с целью синтеза потенциальных фунгицидных препаратов в настоящей работе мы провели конденсацию п-метилфенацлфенилтиоэфира (I) с бензальдегидом, п-хлорбензальдегидом, м-нитробензальдегидом, п-нитробензальдегидом, п-бромбензальдегидом в растворе уксусной кислоты, применяя в качестве конденсирующего средства сухой хлористый водород. При этом получены 3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-хлор-1-арилпропаноны-3 с выходами до 57%.

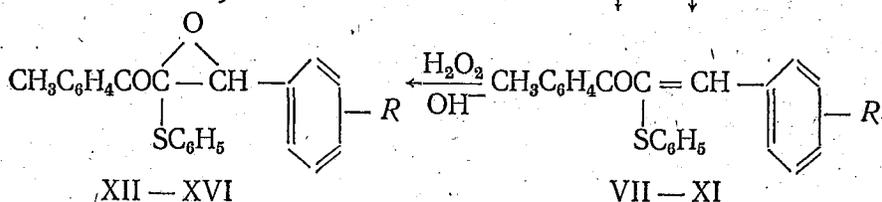
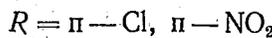
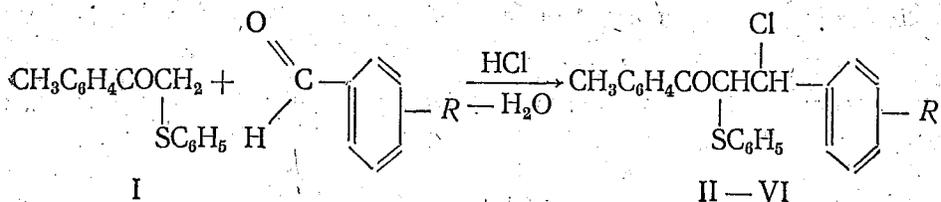
Образование β-хлоркетонов II—VI возможно путем присоединения хлористого водорода к продуктам альдольно-кетоновой конденсации (I) с ароматическими альдегидами — α-фенилтиохалконам. Последние выделены из продуктов конденсации (I) с п-хлор- и п-нитробензальдегидами.

Такой путь образования хлоркетонов подтвержден нами ранее [1] присоединением хлористого водорода к α-бензилтиохалконам.

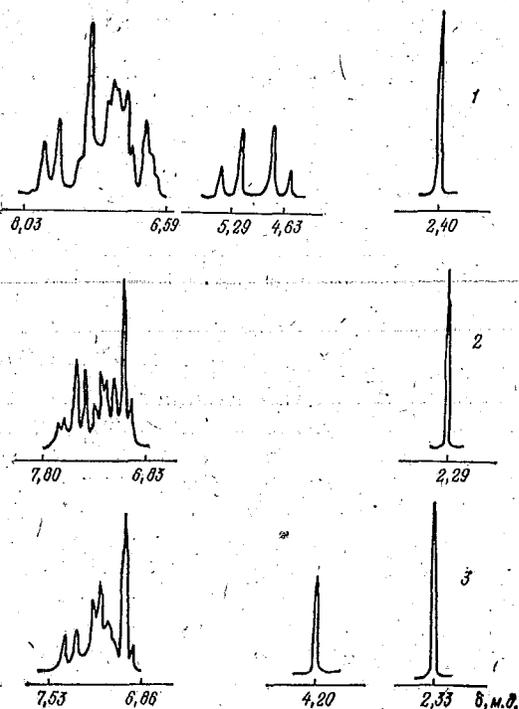
Хлоркетоны II—VI легко отщепляют хлористый водород при нагревании с триэтиламино. Выходы образующихся при этом 3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-арилпропен-2-онов-3 (VI—XI) достигают 90%.

При окислении щелочной перекисью водорода [2] полученных α-фенилтиохалконов тиоэфирная группировка сохраняется неизменной и не препятствует эпоксидированию двойной связи. В результате окисления получены 2-(п-метилбензоил)-2-фенилтио-3-арилоксираны (XII—XVI).

Строение полученных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектров. В ИК спектрах хлоркетонов II—VI полоса валентных колебаний карбонильной группы находится при 1680 см⁻¹, в непредельных кетонах VI—XI при 1668 см⁻¹, в эпоксикетонах XII—XVI при 1694 см⁻¹. Сдвиг полосы карбонильного поглощения до 1668 см⁻¹, а затем до 1694 см⁻¹ в указанных спектрах свидетельствует о сопряжении карбонильной группы с двойной связью и снятии сопряжения в результате эпоксидирования последней.



R = H II, VII, XII; п—Cl III, VIII, XIII; м—NO₂ IV, IX, XIV; п—NO₂ V, X, XV; п—Br VI, XI, XVI.



ПМР спектры 1—3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-хлор-1-фенилпропанон-3 (II); 2—3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-фенилпропен-1-он-3 (VII); 3—2-(п-метилбензоил)-2-фенилтио-3-фенилоксиран (XII)

В спектрах ПМР полученных продуктов (см. рисунок) сигнал протонов метильной группы — синглет при 2,33—2,40 м. д., протоны ароматических ядер проявляют себя мультиплетом в пределах 6,59—8,03 м. д. Протоны в положении 1 и 2 хлоркетонов II—VI дают два дублета с центрами при 4,63 и 5,29 м. д. ($J=11$ Гц) что свидетельствует об эритроконфигурации хлоркетонов. Сигнал протона при двойной связи в спектрах 2-фенилтиохалконов VII—XI маскируется мультиплетом ароматических протонов. В спектрах же оксиранов XII—XVI этот протон дает синглет при 4,20 м. д., что однозначно указывает на окисление двойной связи, а не тиоэфирной группировки.

Экспериментальная часть

п-Метилфенацетилоэфир (I) получен по методу [3]; $t_{\text{пл}} 61^\circ\text{C}$. ИК спектры записаны на спектрометре SpeKord 75 JR в области 400—1800 cm^{-1} . Использовались 0,1 М растворы веществ в CCl_4 с толщиной

Физико-химические константы полученных соединений (II — XVI)

Номер соединения	Название	$t_{пл}$, °C	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	S		C	H	S
II	3 — (п — метилфенил) — 1 — фенил — 2 — фенилтио — 1 — хлорпропанон — 3	101	40	72,2	5,2	8,9	$C_{22}H_{19}ClOS$	72,0	5,2	8,7
III	3 — (п — метилфенил) — 1 — (п — хлорфенил) — 2 — фенилтио — 1 — хлорпропанон — 3	133—134	57	65,5	4,4	8,2	$C_{22}H_{18}Cl_2OS$	65,8	4,5	8,0
IV	3 — (п — метилфенил) — 1 — (м — нитрофенил) — 2 — фенилтио — 1 — хлорпропанон — 3	113	41	64,0	4,6	8,0	$C_{22}H_{18}ClNO_3S$	64,2	4,4	7,8
V	3 — (п — метилфенил) — 1 — (п — нитрофенил) — 2 — фенилтио — 1 — хлорпропанон — 3	163	30	64,0	4,5	7,9	$C_{22}H_{18}ClNO_3S$	64,2	4,4	7,8
VI	3 — (п — метилфенил) — 1 — (п — бромфенил) — 2 — фенилтио — 1 — хлорпропанон — 3	129	51	59,5	4,2	7,0	$C_{22}H_{18}ClBrOS$	59,3	4,1	7,2
VII	3 — (п — метилфенил) — 1 — фенил — 2 — фенилтиопропен — 1 — он — 3	104	83	80,1	5,6	9,9	$C_{22}H_{18}OS$	80,0	5,5	9,7
VIII	3 — (п — метилфенил) — 1 — (п — хлорфенил) — 2 — фенилтиопропен — 1 — он — 3	102	46	72,5	4,6	8,6	$C_{22}H_{17}ClOS$	72,4	4,7	8,8
IX	3 — (п — метилфенил) — 1 — (м — нитрофенил) — 2 — фенилтиопропен — 1 — он — 3	130—131	77	70,3	4,7	8,4	$C_{22}H_{17}NO_3S$	70,4	4,6	8,5

Продолжение

Номер соединения	Название	$t_{пл.} \text{ } ^\circ\text{C}$	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	S		C	H	S
X	3 — (п — метилфенил) — 1 — (п — нитрофенил) — 2 — фенилтиопропен — 1 — — он — 3	140	90	70,5	4,6	8,4	$C_{22}H_{17}NO_3S$	70,4	4,6	8,5
XI	3 — (п — метилфенил) — 1 — (п — бромфенил) — 2 — фенилтиопропен — 1 — — он — 3	121—122	78	64,5	4,3	8,0	$C_{22}H_{17}BrOS$	64,6	4,2	7,8
XII	2 — (п — метилбензоил) — 2 — фенилтио — 3 — фенилоксиран	84—85	81	76,2	5,4	9,0	$C_{22}H_{18}O_2S$	76,3	5,2	9,2
XIII	2 — (п — метилбензоил) — 2 — фенилтио — 3 — (п — хлорфенил) оксиран	142—143	71	69,2	4,5	8,6	$C_{22}H_{17}ClO_2S$	69,4	4,5	8,4
XIV	2 — (п — метилбензоил) — 2 — фенилтио — 3 — (п — нитрофенил) оксиран	138	51	67,7	4,4	8,1	$C_{22}H_{17}NO_4S$	67,5	4,4	8,2
XV	2 — (п — метилбензоил) — 2 — фенилтио — 3 — (п — нитрофенил) оксиран	156	28	67,6	4,5	8,4	$C_{22}H_{17}NO_4S$	67,5	4,3	8,2
XVI	2 — (п — метилбензоил) — 2 — фенилтио — 3 — (п — бромфенил) оксиран	145	49	62,3	4,1	7,7	$C_{22}H_{17}BrO_2S$	62,1	4,0	7,5

ной поглощающего слоя 0,26 мм. Спектры МПР записаны на приборе Tesla BS-467 для 10%-ных растворов веществ (II, III, VI, VII, VIII, XI, XIII, XVI) в CCl_4 , (IV, V, IX, X, XIV, XV) в дейтерированном диметилсульфоксиде; внутренний стандарт — ГМДС. Физико-химические константы полученных соединений приведены в таблице.

1-Арил-3-(п-толил)-2-фенилтио-1-хлорпропаноны-3 (II—VI). 0,05 Моля п-метилфенацилфенилтиозфира (1) и 0,075 моля альдегида растворяли в 200 мл ледяной уксусной кислоты, пропускали сухой хлористый водород до насыщения и оставляли на сутки. Выпавшие белые кристаллы отфильтровывали и перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

Фильтраты после отделения хлоркетонов выливали в воду, экстрагировали эфиром, вытяжки тщательно промывали водой, сушили сульфатом натрия и после отгонки растворителя кристаллизовали из изопропилового спирта. В результате получали незначительные количества хлоркетонов (II—VI). В случае конденсации с п-нитробензальдегидом и п-хлорбензальдегидом из фильтрата выделены 3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-(п-хлорфенил) пропен-2-он-3 (VIII) и 3-(п-метилфенил)-2-фенилтио-1-(п-нитрофенил) пропен-2-он-3 (IX) с выходом 21% и 15% соответственно.

1-Арил-3-(п-толил)-2-фенилтиопропен-1-оны-3 (VII—XI). 0,02 Моля β-хлор-α-фенилтиокетона (II—VI) и 0,035 моля триэтиламина в 50 мл четыреххлористого углерода помещали в круглодонную колбу с обратным холодильником и кипятили в течение 2 ч. Смесь охлаждали, промывали холодной водой и отгоняли растворитель в вакууме. Выпадали белые кристаллы, которые перекристаллизовывали из изопропилового спирта.

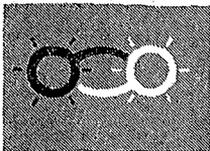
2-Арил-3-(п-метилбензоил)-3-фенилтиооксираны (XII—XIV). К интенсивно перемешиваемому раствору 0,01 моля неопределенного кетона (VII—XI) в минимальном количестве (около 40 мл) ацетона при температуре около 30° С быстро добавляли 100 мл метанола, 0,7 мл 30%-ной перекиси водорода и 5 мл 2 М спиртового раствора едкого натра. Смесь перемешивали 2 ч при температуре 30—35° С, затем охлаждали до 0—5° С и высаждали продукты окисления добавлением 100 мл дистиллированной воды. Выпавшие кристаллы оксиранов XII—XIV отфильтровывали и перекристаллизовывали: XII, XIV, XVI из спирта, XIII, XV из смеси изопропанол-толуол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малашко П. М., Тищенко И. Г., Субоч В. П.—Весті АН БССР. Сер. хім. навук, 1978, № 6, с. 97.
2. Weitz E., Scheffer A.—Ber., 1921, B. 54, S. 2327.
3. Kunczel K., Puls K.—Ber. Deutsch. Pharm. Ges., 1922, B. 23, S. 269.

Поступила в редакцию
27.09.79.

Кафедра органической химии



НАКОПЛЕНИЕ БИОМАССЫ И ВНЕКЛЕТОЧНОГО БЕЛКА ШТАММАМИ PSEUDOMONAS ПРИ КУЛЬТИВИРОВАНИИ НА МИНЕРАЛЬНЫХ СРЕДАХ С ЭТАНОЛОМ

Поиск новых источников белковых веществ, пригодных для пищевых, кормовых или технических целей — актуальный вопрос современности.

Наиболее перспективным источником белка являются микроорганизмы, которые способны значительную часть синтезированного белка выделять в культуральную жидкость. У многих микроорганизмов эта способность зависит от состава питательной среды и условий культивирования. Уже разработан процесс выращивания на углеводородах бактерий, которые выделяют из клетки около 80% белка [1]. Выделяемые белки сравнительно легко получать в чистом виде.

В данной работе исследована способность некоторых штаммов *Pseudomonas* накапливать биомассу и внеклеточный белок на различных минеральных средах с этанолом в качестве основного источника углерода.

Материал и методика

В работе использованы штаммы *Pseudomonas* (из коллекции Проблемной лаборатории экспериментальной биологии БГУ имени В. И. Ленина), способные синтезировать внеклеточный белок.

Отбор продуцентов внеклеточного белка проводили по методу [2]. Исследуемые культуры (450 штаммов) выращивали на минеральных средах с этанолом, приготовленных по прописи [3] в виде изолированных колоний (по 12 на чашке Петри). Культуры, накапливающие внеклеточный белок на агаризованных средах, тестировали далее на способность выделять белок на жидких средах, состав которых указан в табл. 1.

В качестве органических добавок использовали пептон, молочную сыворотку, кукурузный и дрожжевой экстракты. Добавки стерилизовали отдельно кипячением и перед употреблением вносили в среды, приготовленные по прописи [3], в конечной концентрации 0,2%. Ингибитор синтеза клеточной стенки (пенициллин 10 ед/мл) добавляли спустя 15 ч после культивирования на средах 6 и 3, приготовленных по прописи [1] и [3] соответственно.

Культивирование псевдомонад проводили в колбах объемом 100 мл с 20 мл соответствующей питательной среды в течение 48 ч при 28°С на качалках (120 кач/мин). Инокуломом служила суточная культура, выращенная на той же среде на качалках.

Определение «истинного» внеклеточного белка проводили по методу, описанному в работе [2]. Количество белка, выделяемое псевдомо-

надами в культуральную жидкость, определяли методом Лоури [4], содержание внутриклеточного белка исследуемых культур — методом [5].

Таблица 1

Состав компонентов питательных сред, использованных для культивирования этанолсбраивающих штаммов псевдомонад

Компоненты, г/л	Среды					
	1	2	3	4	5	6
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	4	—	—	—	—	—
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,7	0,7	0,7	1,4	1,4	1,0
NaCl	0,5	—	0,5	—	—	—
KH_2PO_4	1,0	1,0	0,5	—	—	—
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,0	1,0	—	3,8	3,8	2,0
NaNO_3	—	4,8	—	—	—	—
KCl	—	0,4	—	—	—	—
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	—	—	4	—	—	—
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	3,5	3,5	—
Мочевина	—	—	—	3,4	3,4	—
NH_4NO_3	—	—	—	—	—	5,0
Кукурузный экстракт	—	—	—	—	—	0,02
Дрожжевой экстракт	—	—	—	2,0	—	1,0
Этанол	2,5%	2,5%	2,5%	2,0%	2,0%	2,5%

Примечания. К основному фону среды 5 добавлены микроэлементы, мг/л: $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ —20,0; $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —20,0; H_3BO_3 —0,5; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —0,04; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —0,2; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,8; CaCl_2 —50,0; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ —0,2; к основному фону среды 6, (в г/л): $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,01; $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ —0,02; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —0,02. Среды 1—3 приготовлены по прописи [3]; 4,5—[6]; 6—[1].

В табл. 1—4 приведены средние значения из трех повторностей опыта.

Результаты и их обсуждение

Исследована способность к выделению внеклеточного белка у 450 штаммов *Pseudomonas*. В результате отобрано 10 штаммов, дающих при обработке 5%-ной хлорной кислотой по методу [2] мутные зоны (осадок белка) под колониями ($D=8-10$ мм). Автолиз колоний не наблюдался. Вероятно, обнаружение белка в среде является следствием выделения белка, синтезированного *de novo* исследуемыми культурами. Для дальнейших исследований отобраны штаммы 249, 278, 366, 22 к и 10 к. У этих культур изучена способность накапливать внеклеточный белок на различных минеральных средах с этанолом в качестве основного источника углерода.

Как видно из табл. 2, исследуемые штаммы псевдомонад накапливают биомассу и выделяют внеклеточный белок на всех пяти средах с этанолом. Наибольшее количество внеклеточного белка в бесклеточной культуральной жидкости обнаружено при выращивании культур на среде 3. Количественное содержание внеклеточного белка при культивировании на этой среде соответствовало 1,35—1,74 мг/мл, а максимальное накопление биомассы отмечено на среде 4 (5 г/л сухого веса).

Некоторыми исследователями [2, 6] показано, что добавка ростовых веществ к среде стимулирует рост и накопление белка микроорганизмами (*Pseudomonas*, *Bacillus*). В условиях нашего эксперимента при

Содержание биомассы и внеклеточного белка
в культуральной жидкости при выращивании псевдомонад
на минеральных питательных средах

Штамм Pseudomonas	Среды									
	1		2		3		4		5	
	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл								
249	0,320	0,860	0,220	0,130	1,41	1,98	0,290	1,00	0,090	0,150
278	0,590	0,80	0,860	0,340	1,35	0,680	0,430	2,50	0,260	0,290
366	0,540	0,630	0,630	0,280	1,38	0,60	0,430	3,61	0,200	0,280
22к	0,520	1,06	1,11	1,60	1,560	0,781	0,740	2,31	0,460	1,04
10к	1,23	1,40	0,980	0,971	1,742	0,942	1,350	4,52	0,080	0,181

Примечания. Минеральные питательные среды 1—3 приготовлены по прописи [3]; 4 и 5 — [6]. Этанол добавляли в среды непосредственно перед посевом культур. Состав сред приведен в табл. 1. «Белок, мг/мл» — здесь и в табл. 3, 4 означает не только вновь синтезированный клеткой белок, но и другие компоненты клетки, дающие положительную реакцию с реактивом Фолина.

выращивании на среде с органическими добавками, но без этанола, исследуемые культуры практически не накапливали биомассу (не более 0,15 мг/мл) (табл. 3). Небольшое количество белка, обнаруженного в бесклеточной культуральной жидкости, вероятно, является следствием автолиза клеток в отсутствии источника углерода (этанол). Установлено следующее: внесение органических добавок стимулировало накопление биомассы у большинства штаммов (366, 22 к и 10 к); на среде с кукурузным экстрактом количество биомассы было в 2,5—5 раз больше, чем без добавления последнего. При сравнительно хорошем росте культур содержание внеклеточного белка в бесклеточной культуральной жидкости было значительно ниже при выращивании культур на среде с добавками, чем на той же среде с этанолом, но без добавок. Сходные данные получены Udaка Shigezo [2], который показал, что добавление в среду дрожжевого и мясного экстракта стимулирует рост микроорганизмов, но не оказывает действия на выделение белка.

Нами установлено, что внеклеточный белок, накапливаемый псевдомонадами в культуральной жидкости составляет от 28,5 до 62% суммарного белка клетки. Из литературы [1] известно, что доля внеклеточного белка от суммарного белка клетки может составлять более 80%, например, при добавлении в среду (с углеводородами) поверхностно-активных веществ или антибиотиков, повышающих проницаемость клеточной стенки.

Мы изучили также влияние пенициллина на накопление биомассы и внеклеточного белка исследуемыми культурами (табл. 4). Количество внеклеточного белка после добавления пенициллина возрастает примерно в 1,5 раза и во столько же раз снижается содержание биомассы. Это, вероятно, происходит за счет нарушения синтеза клеточных стенок в присутствии пенициллина. В целом содержание внеклеточного белка в бесклеточной культуральной жидкости в два—три раза выше на минеральной среде 3, чем на среде 6. Количество биомассы на обеих средах одинаковое.

Таким образом, нами установлено, что способность накапливать биомассу и внеклеточный белок зависит от состава питательных сред, на которых культивируются псевдомонады.

Наиболее успешно выделение внеклеточного белка идет на минеральной среде 3 с этанолом, а накопление биомассы — на среде 4.

Таблица 3

Содержание биомассы и белка в бесклеточной культуральной жидкости при выращивании псевдомонад на минеральной среде 3 с органическими добавками в концентрации 0,2%

Штаммы Pseudomonas	Среда 3 с этанолом и добавками								Среда 3 с этанолом без добавки	Среда 3 без этанола с добавками								
	пептон		дрожжевой экстракт		молочная сыворотка		кукурузный экстракт			пептон		дрожжевой экстракт		молочная сыворотка		кукурузный экстракт		
	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл		белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	
249	0,680	0,95	0,120	1,34	1,45	сл	0,01	сл	1,10	1,45	0,25	сл	сл	сл	сл	сл	0,05	сл
278	0,75	0,40	0,430	0,63	0,570	0,19	0,06	1,60	1,30	1,630	0,31	сл	0,32	сл	0,10	сл	0,12	сл
366	1,00	1,38	0,520	1,89	0,31	0,64	0,15	1,76	1,35	0,60	0,32	сл	сл	сл	0,11	сл	0,08	сл
22к	1,20	1,56	1,14	1,68	1,23	1,05	0,14	2,97	1,48	0,683	0,39	сл	0,26	сл	0,120	0,9	сл	0,13
10к	1,22	1,07	1,32	0,77	1,29	1,06	0,06	3,96	1,59	0,790	0,36	сл	0,30	сл	0,14	0,1	сл	0,15

Таблица 4

Содержание биомассы и белка в бесклеточной культуральной жидкости при выращивании псевдомонад на питательных средах с пенициллином

Штаммы Pseudomonas	Среда 6						Среда 3					
	без пенициллина			с пенициллином			без пенициллина			с пенициллином		
	«истинный белок», мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	«истинный белок», мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	«истинный белок», мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл	«истинный белок», мг/мл	белок, мг/мл	биомасса сухой вес, мг/мл
366	0,13	0,20	0,35	0,18	0,24	0,28	0,28	0,40	0,41	0,39	0,52	0,39
22к	0,15	0,31	0,93	0,23	0,74	0,60	0,49	1,14	1,21	0,66	1,62	0,77
10к	0,22	0,37	0,68	0,32	0,78	0,46	0,58	1,29	1,10	0,76	1,71	0,95

Примечание. «Истинный белок» без примесей компонентов, дающих положительную реакцию с реактивом Фолина.

Добавление в среду пептона, молочной сыворотки, кукурузного и дрожжевого экстрактов (в 0,2%-ной концентрации) не увеличивает выхода внеклеточного белка, но способствует большему накоплению биомассы псевдомонадами.

Некоторые штаммы (366, 22к, 278) выделяют в среду до 60% общего белка, синтезируемого клеткой. Содержание внеклеточного белка в бесклеточной культуральной жидкости может быть значительно повышено путем внесения в среду веществ (пенициллин), влияющих на проницаемость клеточной стенки бактерий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тапак К. (Япония). Пат. 3709783 (США).
2. Uda K. Shigeso.— *Amino Acid and Nucl. Acid.*, 1976, № 33, p. 71.
3. Квасников Е. И., Исакова Д. М., Киприанова О. Н. и др.— *Микробиологический ж.*, 1974, т. 36, вып. 6, с. 683.
4. Lowry O. H., Rosenbrough N. I., Farr A. L., Randall R. I.— *J. Biol. Chem.*, 1951, v. 193, p. 265.
5. Термхитарова Н. Г., Шульга А. В.— *Прикладная биохим. и микробиол.*, 1974, т. 10, с. 6, 928.
6. Идельчик М. С., Горнак Н. М.— В сб.: *Микроорганизмы в промышленности и сельском хозяйстве.* Минск, 1975, с. 42.

Поступила в редакцию
20.02.79.

Кафедра микробиологии

УДК 577.472+578.08

Н. М. КРЮЧКОВА, В. Х. РЫБАК

ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТЬ РАЗВИТИЯ ДАФНИИ ПРИ РАЗНЫХ ПИЩЕВЫХ УСЛОВИЯХ

До настоящего времени вопрос о том, в какой мере темп развития планктонных животных зависит от трофических условий, окончательно не выяснен. Согласно одним данным [1], в условиях лабораторного выращивания ветвистоусых ракообразных концентрация пищи заметно влияет на продолжительность их развития, по другим [2] — при удовлетворении пищевых потребностей прослеживается лишь тенденция к сокращению продолжительности постэмбрионального развития планктонных раков (D_n) с улучшением пищевых условий.

Задачей настоящего исследования было выяснить особенности роста *Daphnia magna* Straus, кормом для которой служила зеленая водоросль *Chlamydomonas eugametos* Моев. при разных концентрациях последней: 0,02; 0,17; 0,65; 1,16; 2,70; 6,11; 10,5 мг/л сухого веса (по 9 параллельных при каждой концентрации). Сухой вес клетки, определенный экспериментально, составлял $261 \cdot 10^{-9}$ мг, калорийность — 4,5 кал/мг сухого веса.

Однодневных дафний по одному экземпляру помещали в склянки (объем 30 мл), укрепленные на вращающемся диске барабана (скорость вращения 16 об/ч) для предотвращения оседания водорослей на дно сосуда. Опыты проводили в темной комнате. Ежедневно корм меняли; животных измеряли, под микроскопом МБС-1; отмечали появление выводковой камеры и яиц; появившуюся молодь отсаживали. Средняя температура опыта 19,8°С (18—21°С), продолжительность 18—21 день.

При самых низких концентрациях водорослей (0,02 и 0,17 мг/л) уже на вторые-третьи сутки опыта дафнии начали отставать в росте. На протяжении всей экспозиции они были прозрачны, малоактивны, часто с темными включениями в области кишечника. В последние дни жизни (18—20-е сутки) рачки опускались на дно склянки. Лишь на 20-е сутки у дафний появлялись выводковые камеры (см. таблицу), и животные погибали, так и не дав яиц.

Продолжительность развития и скорость питания дафний
на разных концентрациях корма

Концентрация корма K , мг/л	С, мг/мг%		Появление выводковой камеры, сут	D_n , сут	D_q , сут	Число кладок за экспозицию	Число яиц в кладке
	2-сут. молодн	5-7 сут. молодн					
0,02	11,0	1,5	19,7±1,58	—	—	—	—
0,17	12,0	2,5	19,2±2,1	—	—	—	—
0,65	50,0	10,3	12,1±0,9	14,4±1,6	3,0±0	1,7±0,5	1,6±0,6
1,16	85,5	13,0	9,4±0,3	13,0±0,3	3,2±0,11	2,0±0,3	2,9±0,7
2,70	115,5	49,0	8,5±0,3	11,8±1,3	3,1±0,69	2,1±0,4	6,5±1,3
6,11	266,0	103,0	7,1±0,4	9,2±0,8	3,0±0,73	3,2±0,8	7,9±1,8
10,50	241,3	169,0	7,1±0,3	7,7±0,5	3,1±0,44	3,2±0,7	8,8±1,03

Более активными, особенно в начале опыта, были рачки при концентрации корма 0,65 мг/л. Уже на 12-е сутки у них появились выводковые камеры, яйца — лишь на 15-е. Однако спустя двое суток после откладки яиц, две самки выбросили недоразвитые эмбрионы, две сбросили экзувии вместе с недоразвитыми эмбрионами, у одной яйцо рассосалось. У единственной самки, давшей молодь, новые яйца появились только спустя трое суток после выхода молодки из выводковой камеры и при концентрации корма в три раза большей. К 20-м суткам жизни все самки на этой концентрации водорослей стали прозрачны и малоподвижны, а еще через сутки — шесть из девяти погибли. Это свидетельствовало о том, что концентрация хламидомонасы 0,65 мг/л, как и 0,02—0,17 мг/л, не обеспечивала пищевых потребностей дафний. Действительно, даже при концентрации пищи 0,65 мг/л, в склянке на один экземпляр приходилось только 0,02 мг пищи.

При возрастании биомассы водорослей до 1 мг/л сухого веса и выше дафнии сохраняли активность, были окрашены в розовый цвет, однако половозрелости достигали в зависимости от наличного количества пищи в разное время (см. таблицу).

В опыте отмечена хорошо выраженная связь между длиной тела дафний, достигнутой к концу опыта, и концентрацией пищи. Рассчитав отношение средней длины тела дафний на 18-сутки опыта (l_n) при каждой из концентраций к их длине при самой высокой концентрации корма

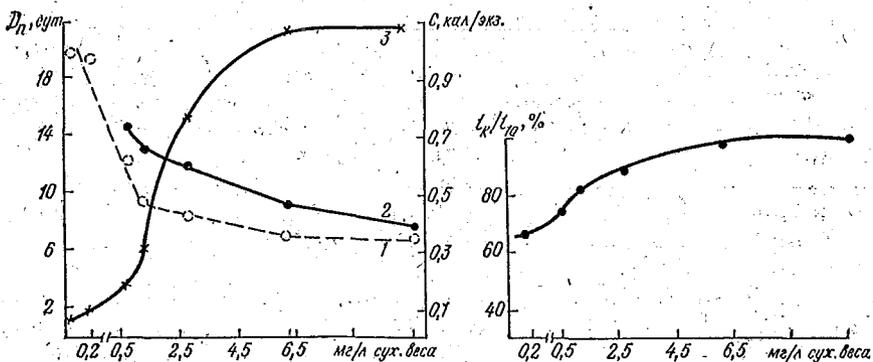


Рис. 1. Конечная длина тела дафний при разных концентрациях корма (объяснение в тексте)

Рис. 2. Связь продолжительности постэмбрионального периода суммарного рациона дафний и концентрации корма:

1 — время появления выводковой камеры; 2 — продолжительность D_n ; 3 — рацион

10,5 мг/л (l_{10}) и выразив полученную величину в процентах (l_h / l_{10} , %), видам, что при низких концентрациях корма на конечную длину дафний заметно влияют пищевые условия (рис. 1). При биомассе хламидомонаса более 5 мг/л, когда, вероятно, пищевые потребности дафний полностью удовлетворялись, эта зависимость практически не прослеживалась.

Продолжительность эмбрионального развития дафний (D_a) составила около трех суток при разных пищевых условиях. Отмечена четкая связь между временем появления выводковой камеры, периодом постэмбрионального развития (D_n) и концентрацией корма (рис. 2). Она была наиболее заметной при самых низких концентрациях водорослей, но тенденция к сокращению D_n наблюдалась и при наиболее высоких концентрациях корма. То же можно сказать и о сроках появления выводковой камеры у дафний. При этом чем выше биомасса водорослей, тем меньше временный разрыв между появлением выводковой камеры и откладкой яиц. Связь продолжительности постэмбрионального развития с концентрацией корма, рассчитанная по D_n , хорошо описывается степенным уравнением:

$$D_n = 13,6 \pm 0,64 K^{-0,22 \pm 0,077}$$

по времени появления выводковой камеры:

$$D_b = 10,6 \pm 2,7 K^{-0,21 \pm 0,28}$$

В обоих случаях коэффициент корреляции $r = 0,97$.

Зависимость D_n от пищевых условий дафний двух видов установлена Венгленской [1]. Приводимый ею угловой коэффициент ($-0,22$) практически совпал с полученным нами для *D. magna*.

Четкая зависимость между продолжительностью D_n и концентрацией корма в опыте, вероятно, свидетельствует о том, что пищевые потребности дафний при низких концентрациях пищи не удовлетворялись. Для проверки этого предложения были поставлены суточные опыты, в которых методом счета клеток определялись рационы двух- и пяти-семидневной молодежи при разных концентрациях корма. В зависимости от размера в опытную склянку помещали по два-четыре рачка. Склянки укрепляли на барабане и помещали в темноту при температуре 23°C. Экспозиция составляла 24 ч. Сухой вес тела (W , мг) рачков рассчитали с помощью полученной нами ранее для данного вида формулы [3].

Минимальные рационы у дафний (2—11%) отмечены при самых низких из рассмотренных концентраций водорослей (см. табл. 1). Четкая зависимость суточного потребления корма от его концентрации наблюдалась до 5 мг/л сухого веса.

Как следует из рис. 2, связь D_n с пищевыми условиями прослеживалась лишь до тех пор, пока рацион зависел от пищевых условий. При максимальном рационе продолжительность постэмбрионального развития дафний в эксперименте уже не зависела от трофических условий. Сопоставление пищевых потребностей дафний с полученными рационами показало, что при первых двух концентрациях пищевые потребности рачков удовлетворялись только на 40 и 60%. Это, вероятно, и было одной из причин плохого роста дафний. С увеличением концентрации хламидомонаса до 1 мг/л и выше рацион дафний превышал их пищевые потребности в 2,3; 6,1; 20 и 46 раз. Следовательно, уже при концентрации 0,65 мг/л пищевые потребности рачков удовлетворялись. Однако дафнии росли и размножались довольно слабо, по-видимому, в связи с отсутствием достаточного для роста рачков количества микроэлементов в монокультуре хламидомонаса [4]. Следовательно, результаты, получаемые для одного и того же вида животных на разных видах корма, будут в значительной степени зависеть от полноценности предлагаемой пищи.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при выращивании дафний на одном виде пищи (в данном случае *Chlamydomonas*)

обнаружилась четкая связь темпов их развития с биомассой корма, вплоть до очень высоких ее значений. Не вызывает, однако, сомнений, что для решения вопроса о степени влияния трофических условий естественных водоемов на продолжительность постэмбрионального развития водных животных, необходимы специально поставленные опыты в условиях свободного выбора животными соответствующего вида корма. Исходя из общеэкологических представлений можно полагать, что в природе пищевые условия в меньшей степени влияют на скорость развития планктонных раков, чем в эксперименте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Węglińska T.—*Ecolog. Polska*, 1971, t. 19, № 30, s. 427.
2. Крючкова Н. М.—*Гидробиологический журнал*, 1973, т. 9, № 2, с. 69.
3. Крючкова Н. М., Рыбак В. Х.—*Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр.*, 1975, № 1, с. 42.
4. Corner E. D. S., Cowey C. B.—*Biol. Rev.*, 1968, v. 43, p. 393.

Поступила в редакцию
01.12.78.

Проблемная НИИ экспериментальной
биологии

УДК 577.15

Н. М. ОРЕЛ, А. Т. ПИКУЛЕВ

АКТИВНОСТЬ ИЗОФЕРМЕНТОВ ЛАКТАТДЕГИДРОГЕНАЗЫ ГОЛОВНОГО МОЗГА И СЕРДЕЧНОЙ МЫШЦЫ КРЫС ПРИ ДОБАВЛЕНИИ КАТЕХОЛАМИНОВ И АДРЕНОБЛОКАТОРОВ IN VITRO

Введение катехоламинов *in vivo* оказывает существенное влияние на общую активность лактатдегидрогеназы (КФ, 1.1.1.27, ЛДГ) и ее изоферментов, которое в какой-то степени опосредуется через адренорецепторы [1, 2]. Однако имеются указания [3] на то, что адреналин и норадреналин способны связывать сульфгидрильные группы, входящие в активный центр ферментов, приводя к снижению активности последних. Подобные сведения для ЛДГ отсутствуют, в то же время известно, что в формировании активного центра ЛДГ принимают участие SH-группы [4]. В связи с этим нами проведены исследования активности изоферментов ЛДГ-1 и ЛДГ-5 головного мозга и сердечной мышцы крыс при добавлении катехоламинов и адренолитиков *in vitro*.

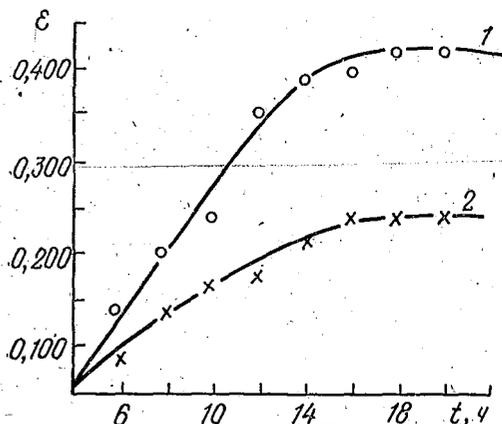
Исследования проводили на белых крысах-самцах линии Вистар массой 130—180 г. Адреналин (α и β -адреномиметик) α -адреномиметик норадреналин, β -адренолитик обзидан (пропранолол, анаприлин, 1-изопропил-амино-3нафтил-оксипропанол гидрохлорид; Изис-Хеми, ГДР) и α -адренолитик фентоламин (регитин, 2 [N-пара-толил N-(метаоксифенил - аминотетан)] - имидозалилгидрохлорид) отдельно добавляли к элюатам изоферментов ЛДГ-1 и ЛДГ-5 головного мозга и сердечной мышцы крыс в концентрациях от $1 \cdot 10^{-9}$ М до $1 \cdot 10^{-3}$ М в пробу и преинкубировали 10 мин. Для предотвращения окисления исследуемых веществ все операции проводили при температуре $+5^\circ\text{C}$. Изоферменты выделяли из 10%-ных гомогенатов головного мозга и сердечной мышцы (сахароза 0,32 М, трис-НСI буфер 0,02 М, рН 7,4) методом диск-электрофореза в полиакрил-

Способы элюирования изоферментов ЛДГ головного мозга (18 ч)*

Исследуемые растворы	ЛДГ-1	ЛДГ-5
H ₂ O	0,193	0,020
Фосфатный буфер рН 7,4	0,312	0,110
Трис буфер рН 7,4	0,300	0,116
0,9%-ный NaCl	0,460	0,212

* Активность представлена в экстинциях

амидном геле. Опыты показали, что разделение, позволяющее точно определить активность выделенных изоферментов, происходит при использовании концентрирующего крупнопористого геля, 7%-ного мелкопористого геля, 0,04 М трис-глицинового электродного буфера рН 8,3. Время электрофореза 2,5 ч; напряжение электрического поля 350 В; внесение образца в 40%-ной сахарозе (по 0,2 мл) в конечном разведении для гомогената мозга 1:200, сердца — 1:400. После проведения электрофореза гели извлекали и контрольные электрофореграммы (по одной для изоферментов мозга и сердца при каждой постановке опыта) окрашивали.



Зависимость полноты выделения изоферментов ЛДГ-1 и ЛДГ-5 головного мозга крыс от времени элюирования из полиакриламидного геля:
1 — ЛДГ-1; 2 — ЛДГ-5

Для проявления применяли метод [5] в следующей модификации раствора проявителя: 0,5 МL-лактат Li вместо 1 М и 30 мг НАД⁺ вместо 90 мг. Приведенные концентрации субстрата и кофермента позволяют четко определить зоны локализации изоферментов. Далее из неокрашенных колонок геля, совмещенных с окрашенным контролем, вырезали участки, соответствующие локализации ЛДГ-1 и ЛДГ-5. Вырезанные диски геля измельчали и элюировали изоферменты в 1 мл 0,9%-ного раствора NaCl (см. таблицу), в течение 18 ч при 5°C (см. рисунок).

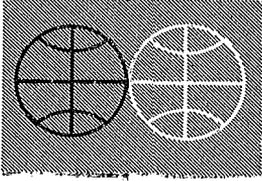
Активность ЛДГ-1 и ЛДГ-5 определяли методом [6]. Пред-

варительно на основе кинетического метода были подобраны оптимальные условия протекания реакций. Концентрация L-лактата Li в инкубационной смеси для изоферментов мозга 4 мкМ, для изоферментов сердечной мышцы 8 мкМ, концентрация НАД⁺ — 1,2 мкМ, время инкубации 10 мин. Белок в элюатах определяли методом Лоури. Активность изоферментов выражали в мкМ пировиноградной кислоты на 1 г белка за 1 мин при 30°C. У интактных животных удельная активность ЛДГ-1 и ЛДГ-5 в головном мозге составляет 1850 ± 65 и 522 ± 17 , а в сердечной мышце — 2267 ± 90 и 547 ± 14 .

Адреналин, норадреналин, обзидан и фентоламин, добавляемые к элюатам изоферментов ЛДГ-1 и ЛДГ-5 головного мозга и сердечной мышцы в конечных концентрациях от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М в пробу, не влияют на активность изоферментов ЛДГ и непосредственно не взаимодействуют с их активным центром. Вероятно, наблюдаемый эффект связан с влиянием адренергических веществ через адренорецепторы или с воздействием их на ферменты, лимитирующие гликолиз [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Орел Н. М.— В сб.: 4-й съезд Белорусского физиол. об-ва им. И. П. Павлова. Тез. докл., ч. 1—2.— Минск, 1974, с. 175.
2. Орел Н. М., Грушник В. В.— В сб.: Вопросы эндокринологии. Тез. докл. 6-й конф. эндокринологов.— Минск, 1973, с. 94.
3. Rusanov E., Balevska P.— Изв. Ин-та биохимии АН СССР, 1968, т. 11, вып. 1.
4. Мальцев Н. И., Щорс Е. И.— Биохимия, 1970, т. 35, вып. 1, с. 27.
5. Маркелов И. М.— Лаб. дело, 1966, № 12, с. 707.
6. Ševela M., Tovarek J.— Časop. lékařu. česk., 1959, t. 98, v. 26, s. 844.
7. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты.— М., 1966.



Г. М. БАЗЫЛЕЦКО, П. С. ЛОПУХ

ГИДРОМОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ВОДОХРАНИЛИЩ БЕЛОРУССИИ

Определение и оценка гидроморфологических особенностей водохранилищ — актуальные задачи при выполнении региональных (зональных) схем типизации водоемов, которые необходимы для дальнейшей разработки рекомендаций при создании новых, а также по рациональному использованию существующих водохранилищ.

В перспективе предусмотрена широкая реализация намеченных схем по комплексному использованию водных ресурсов, и число водохранилищ в республике значительно возрастет. Только в Полесской низменности будет создано 20 водохранилищ общей площадью 350 км², объемом свыше 1 км³. К настоящему времени для решения ряда водохозяйственных задач в БССР сооружено свыше 70 водохранилищ (объемом от 1 млн. м³ и выше каждое) суммарной площадью зеркала 550 км², полным объемом воды 0,9 км³, включая площади и полезные объемы подруженных озер: в бассейне Днепра (с Припятью) — 41, Немана (с Вилией) — 17, Западной Двины — 13 водохранилищ.

Гидроморфологические особенности водохранилищ обуславливаются в основном сочетанием зональных (климат и сток) и азональных (рельеф) факторов, а также характером гидрологической сети и исходных водоемов. В условиях Белоруссии наибольшее значение для морфологической типизации водохранилищ имеют рельеф территории, особенности современных форм речных долин и котловин естественных водоемов.

По характеру физико-географических условий гидрографическая сеть БССР, на которой созданы и проектируются водохранилища, может быть разделена условно на три зоны, включающие в себя бассейны крупных рек: северную (Западная Двина), среднюю (Неман и верховья Днепра), южную (Припять). С особенностями рельефа зон тесно связаны величина уклонов рек и характер строения их долин. Поперечные профили и продольные уклоны долин определяют напор гидроузлов и величину затопления земель при сооружении водохранилищ. В исследованиях [1—3] и др. указывается на связь рельефа территории с гидроморфологическими характеристиками речных долин. В частности, на основании данных А. И. Тюльпанова [1] о величине параметра, зависящего от продольного уклона рек, уклонов бортов водохранилищ и формы поперечного сечения речных долин отмечено [2], что наименьшее затопление территории достигается при сооружении водохранилищ в подзоне возвышенностей Белорусской гряды, несколько большие затопления отмечаются на реках в подзоне приледниковых равнин и плато, а также в Белорусском поозерье, и наибольшие затопления наблюдаются в пределах Полесской низменности.

В северной зоне республики преобладают водохранилища, котловинами которых служат подпруженные озера: подпор от плотины, созданной на вытекающей реке, распространяется на озеро или группу озер. Это расположенные в бассейне Западной Двины водохранилища Браславской ГЭС (р. Друйка, озера Недрово, Потех, Неспиш и др.), ГЭС «Дружба народов» (р. Дрисвята, оз. Дрисвяты), Гомельской ГЭС (р. Туровлянка, озера Защаты, Яново и др.), Лепельской ГЭС (р. Улла, оз. Лепельское) и т. д. После их сооружения величина затопления земель невелика (100—250 га), основные объемы воды находятся в естественных котловинах зарегулированных озер. Наиболее крупные водохранилища этой области сезонного регулирования стока с полезными объемами 10—30 млн. м³ [4]. В настоящее время большинство водохранилищ, созданных на базе озер в 1952—1962 гг., не имеет водохозяйственных балансов, графиков работы водосбросных сооружений, учета стока в створе гидроузлов, поэтому морфометрические и гидрологические характеристики; в том числе величина зарегулированности озер, требуют уточнения.

Водоохранилища средней зоны сооружены на притоках Днепра и Немана: Вилейское (р. Вилия), Заславльское и Осиповичское (р. Свислочь), Тетеринское и Чигиринское (р. Друть) и др. Строение речных долин определило морфологические особенности водохранилищ: котловины в основном сравнительно узкие; максимальная ширина наиболее крупных водохранилищ (Вилейское, Чигиринское, Осиповичское) 1,2—3,6 км при длине 17—26 км. Величина затопления земель под ложе водохранилищ относительно невелика, за исключением Заславльского, ложе которого образовано на месте широких пойм при слиянии рек Свислочи, Ратомки, Вячи и Чернявки. Гидроморфологические особенности водохранилищ, сооруженных на Свислочи и Друти, рассмотрены в работе [5]. Особое положение среди водохранилищ средней зоны занимает Вилейское — второй по величине (после оз. Нарочь) водоем Белоруссии [6] (табл. 1, 2).

Южную зону республики занимает в основном бассейн Припяти, расположенный в обширной Полесской равнине с приподнятыми краями и размытой плоско-холмистой поверхностью. Морфологическое строение речных долин характеризуется относительно широким (до 5—6 км) ложем, невысокими коренными берегами, малыми глубинами. Притоки Припяти имеют незначительные уклоны (0,00015—0,0002). Пропускная способность русел даже в посевные периоды в 2,5—16 раз меньше требуемой [7]. Длительность затопления пойм весной от 1 до 3 месяцев. Характерно стояние урезов воды в межень на уровне бровок русел. Притоками Припяти затопляется до 15% площади их водосборов.

Идея создания на притоках Припяти системы водохранилищ для перехвата половодного и паводкового стока, защиты бассейна Припяти от длительных затоплений и заболачивания, регулирования стокового режима Припяти положена в основу разработанной в 1954 г. и в дальнейшем уточненной схемы осушения и освоения земель Полесской низменности [3].

В настоящее время на левобережных притоках Припяти построено несколько водохранилищ, среди которых наиболее крупные Любанское, Солигорское, Красная Слобода (см. табл. 1, 2). В отличие от водохранилищ северной и средней зоны республики, проектирование которых определялось главным образом необходимостью регулирования стока и созданием «малой гидроэнергетики» (мощность ГЭС 250—2250 кВт), существующие и проектируемые водохранилища в бассейне Припяти предназначены в первую очередь для осушения расположенных в водосборах болот и заболоченных земель, регулирования воздушно-водного режима мелиоративных объектов, водоснабжения рыбхозов и промышленных предприятий. Гидроморфологические особенности водохранилищ, сооружаемых в плоских поймах рек с невысокими, порой

Водохранилище (река)	Ширина, км		у плотины (длина напорного фронта)	Длина разгона волны до створа подпорного сооружения λ_p , км	Длина береговой линии при НПУ l , км		Ирезанность береговой линии, k		Удлиненность площади зеркала $\Delta L = \frac{L}{B_{cp}}$	Площадь зеркала F , км ²		Соотношение пелагиали и литорали $k = \frac{F_{II}}{F_{I}}$	Показатель удельных затоплений, $m^2/m^3 f_{уд} = \frac{F}{W}$	Площадь водосбора до створа регулирующего сооружения S , км ²	Удельный водосбор $\Delta S = \frac{S}{F}$			
	средняя при НПУ B_{cp}	максимальная при НПУ			по правому берегу	по левому берегу	по правому берегу	по левому берегу		при НПУ	при УМО					литорали (с глубинами до 2 м) F_I	пелагиали (с глубинами более 2 м) F_{II}	
Водохранилища средней зоны																		
Вилейское (Вилиня)	26,5	2,9	3,6	1,9	11,5	55,6	81,8	1,4	1,6	9,1	77,00	13,0	27,0	50,0	1,8	0,30	043	53,5
Заславльское (Свислочь)	10,0	8,1	4,5	0,9	3,6	33,2	21,0	1,3	1,9	1,2	31,10	3,8	8,8	22,3	2,5	0,29	596	19,2
Осиповичское (Свислочь)	23,7	0,5	1,2	0,5	1,8	27,0	28,3	1,2	1,2	47,4	11,87	9,5	8,6	3,3	0,4	0,68	4370	386,2
Тергинское (Друть)	9,6	0,5	0,8	0,5	2,0	12,3	12,3	1,2	1,2	19,2	4,54	3,9	3,0	1,5	0,5	0,54	848	180,2
Цигринское (Друть)	17,0	1,2	2,4	0,9	2,5	31,5	24,0	1,3	1,5	14,2	21,19	20,2	7,0	14,2	2,0	0,35	3700	174,6
Водохранилища южной зоны																		
Дюбанское (Оресса)	11,8	1,9	4,2	2,0	4,0	16,6	21,5	1,3	1,7	6,2	22,50	9,8	12,7	9,8	0,8	0,57	850	37,8
Солигорское (Случь)	24,0	1,0	1,9	1,4	10,0	43,7	26,3	1,4	1,1	24,0	23,10	14,8	8,3	14,8	1,8	0,41	1793	75,3
Красная Слобода (Морочь)	6,6	3,6	5,8	1,7	6,0	14,4	7,0	1,2	1,0	1,8	23,65	15,3	6,6	17,0	2,6	0,34	668	28,3

Таблица 2

Показатели, характеризующие объем и форму чаши водоема

Водохранилище	Нормальный подпорный уровень НПУ, м (усл.)	Напор на плотине при НПУ, м	Призма сработки уровня ПС, м	Глубина Н, м			Критерий средней удельной глубины $\alpha = \frac{H_{CP}}{H_{max}}$	Объем (W), млн. м ³		Критерий полезной удельной емкости $C = \frac{W_{полез}}{W_{полн}}$	Средний многолетний годово-й сток V_0 , млн. м ³	Условный подо-бен $d = \frac{V_0}{W}$	Коэффициент регули-рующей емкости водохранилища $\beta = \frac{W_{полезн.}}{V_0}$	Характер осущест-вляемого регулиро-вания (по проекту)
				средняя при НПУ	максимальная при НПУ	средняя при УМО		полный, млн. м ³	полезный, млн. м ³					
Водохранилища средней зоны														
Вилейское	59,00	12,0	6,0	3,4	15,0	1,9	0,23	260,0	235,0	0,90	975	3,74	0,24	Многолетнее
Заславльское *	111,10	6,5	6,0	3,5	8,0	0,9	0,44	108,5	105,0	0,97	117	1,08	0,90	»
Осиповичское	49,50	6,5	0,5	1,5	8,5	1,2	0,18	17,5	5,8	0,33	790	45,14	0,007	Суточное
Тетеринское	23,50	5,5	0,5	1,8	8,8	1,6	0,20	8,3	2,0	0,24	171	20,60	0,012	»
Чигиринское	42,50	6,5	0,5	2,8	8,1	2,5	0,34	60,0	10,3	0,17	800	13,33	0,013	»
Водохранилища южной зоны														
Любанское	42,50	3,7	2,0	1,7	6,3	0,7	0,27	39,5	32,7	0,83	142	3,58	0,23	Сезонное
Солигорское	47,00	4,5	2,0	2,4	7,5	1,2	0,32	55,9	38,1	0,68	228	5,15	0,13	»
Красная Слобода	54,00	6,0	2,5	2,9	5,5	1,3	0,53	69,5	49,5	0,71	787	1,25	0,57	»

* Показатели приведены до реконструкции водохранилища

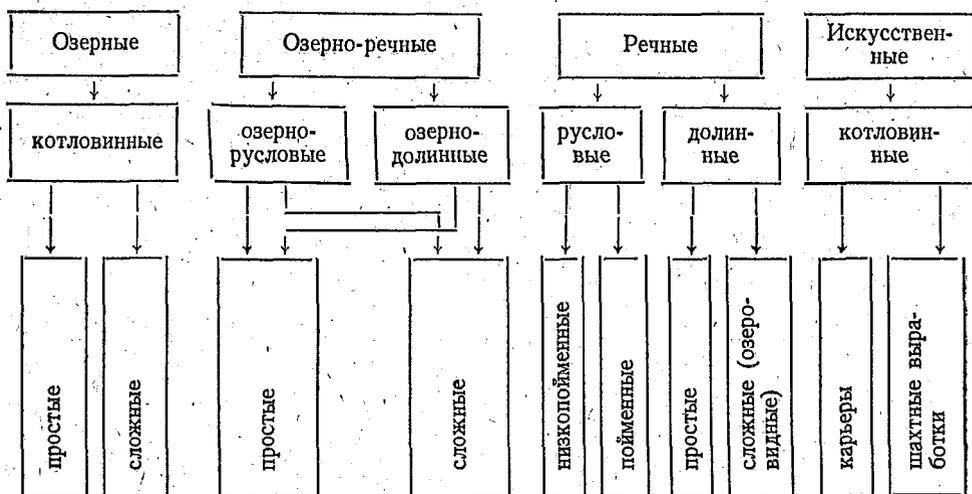
неясно выраженными коренными берегами, predeterminedены строением речных долин, оценкой совокупного использования водных и земельных ресурсов, мерами, исключающими значительное затопление земель под ложе водохранилищ. В связи с этим котловины водохранилищ образуются с помощью возведения искусственных берегов (плотины, огражденные дамбы, насыпи обвалования), не превышает 1—2 м над нормальным подпорным уровнем (НПУ). Береговая линия слабо извилиста и из общей протяженности от 30 до 70% спрямлена земляными плотинами и дамбами. Дно водохранилищ почти повсеместно выстлано слоем торфа, до 50% разложения, мощностью до 3—4 м. В отличие от Солигорского водоема руслового типа по строению котловины Любанское и Краснослободское водохранилища можно отнести к мелководным водоемам озеровидного типа: первое — грушевидной формы со значительным расширением в приплотинной части, второе представляет собой сравнительно-правильный-пятиугольник.

Используя классификацию водохранилищ по генезису образующих котловин [11], водохранилища Белоруссии объединили в четыре основные группы, где выделяются типы и подтипы, отражающие гидро- и геоморфологические условия, в которых созданы водохранилища (см. рисунок).

Озерные и озерно-речные водохранилища характерны для северной зоны БССР. Озерные котловинные (простые и сложные) водохранилища образованы путем подъема уровня озера плотиной, расположенной в истоке вытекающей из озера реки («Дружба народов», Лукомльское, Езерищенское), или нескольких соединенных между собой озерных котловин («Путь к коммунизму», Селявское, Лепельское). К озерно-русловым и озерно-долинным относятся водохранилища, включающие в себя котловину озера (простые), или систему озер (сложные), и участок вытекающей реки ниже истока с подпором в пределах русла или речной долины (Гомельская ГЭС, Брагская ГЭС и др.).

Речные (русловые и долинные) водохранилища в подавляющем большинстве расположены в средней и южной зонах БССР. Русловы-низкопойменные образованы при затоплении прирусловой (низкой) поймы (Саковщинское, Рачунское, Паперня и др.). При создании руслово-пойменных водохранилищ затопляются пойменные террасы (Осиповичское, Тетеринское, Чигиринское, Солигорское, Яновское, Волпянское и др.). Когда при подпоре затопляются террасы коренных склонов долины, образуются долинные простые речные водохранилища (Вилейское) и сложные — широкие, похожие на озера, речные водохранилища или их озеровидные участки в расширениях долин (Заславльское, Любанское).

Водохранилища



Искусственные водохранилища созданы в искусственно приспособленных котловинах (карьеры и шахтные выработки), а также с естественным притоком подземных и поверхностных вод (Кричевский карьер) или с механической подачей (наливные): «Большие Орлы», «Погост», «Альбинск».

На фоне общей зональной (в пределах рассматриваемого региона) типизации водохранилищ для оценки гидроморфологических особенностей водоемов речной группы нами применены общепринятые в лимнологии морфометрические закономерности. Численные морфометрические и гидрологические показатели восьми наиболее крупных водохранилищ БССР сведены в две группы: показатели, характеризующие поверхность водоема, и показатели объема и формы чаши (см. табл. 1, 2). По характеру изучаемых свойств водоемов эти показатели систематизированы и отражают как индивидуальные особенности каждого отдельного водохранилища, так и типичные гидроморфологические черты их. Например, среди морфологических особенностей котловин, влияющих на режим водоемов, большое значение имеют форма чаши, распределение глубин, соотношение мелководной и глубоководной зоны. По этим особенностям выделяются две группы водохранилищ. К первой относятся более глубокие (Вилейское, Заславльское и др.), со средними глубинами более 2 м, имеющие соотношение площади пелагиали ($F_{п}$) и литорали ($F_{л}$): $k = F_{п}/F_{л} > 1$.

Малые средние глубины, $k < 1$, преобладание зоны с глубинами менее 2 м, занимающей более 50% площади в водоемах второй группы (Осиповичское, Тетеринское, Любанское), благоприятствуют развитию водной растительности, ускоряют процессы накопления органических веществ [8]. Водоохранилища со средними глубинами более 2 м, которые характеризуют удельную емкость (m^3/m^2), имеют величину удельных затоплений $f_{уд} < 0,5 m^2/m^3$ и как следствие — относительно меньшую площадь мелководий (см. табл. 1). Эти взаимосвязанные показатели важны не только при оценке народнохозяйственных потерь, вызываемых отчуждением земель под водохранилище (на стадии его проектирования), но и при решении вопросов оптимизации гидрологического, гидрохимического и гидробиологического режима водоема. Как подчеркивает А. М. Романенко [9], при решении практических вопросов проектирования водохранилищ, особенно в южной зоне республики, необходимо знать допустимую величину удельных затоплений на основе учета особенностей рельефа и создаваемого напора. По данным этого автора, $f_{уд} = 0,28—0,5 m^2/m^3$, что соответствует средним глубинам 2—3,5 м, допустимым для создаваемых в бассейне Припяти малых и небольших (объемом до 100 млн. m^3) водохранилищ как мелиоративного, так и рыбохозяйственного назначения (в зонах с глубинами до 3 м наблюдается наибольшая рыбопродуктивность).

В зависимости от величины площади водоема, строения ложа, призмы сработки уровня и характера регулирования стока, определяющих гидрологические условия и степень проявления лимнических процессов, в водохранилищах выделяются гидроморфологические районы: от двух (Тетеринское) до четырех (Вилейское) [6]. Среди них наибольшим объемом отличаются трансформированные массы воды нижнего приплотинного района, гидрологический и гидродинамический режим которого в значительной степени зависит от длины напорного фронта и величины разгона волны до створа регулирующего сооружения; сравнительная глубоководность (6—15 м), активность волнового воздействия, повышенный водообмен и процессы абразии препятствуют закреплению и расселению растений в прибрежной зоне, а массы воды характеризуются слабой стратификацией термических и гидрохимических показателей. В районах обособленных заливов и верхних районах с зонами выклинивания подпора, преимущественно мелководными, которые характеризуются качественным разнообразием грунтов ложа (песчаные илы, пески, торф), в летний период прослеживается своеобразная одно-

родность специфики термического и гидрохимического режимов, активное развитие макрофитной растительности; зимой — интенсивное поглощение кислорода на разложение органической части отложений и отмирающей растительности, нередко приводящее к резкому его дефициту и «заморам».

Обращает на себя внимание показатель условного водообмена d (см. табл. 2). В годовом ходе месячные значения коэффициента d русловых водохранилищ (Осиповичское, Тетеринское, Чигиринское), относящихся к продольному типу проточности, изменяются в среднем от 0,5 до 10,7 [10]; годовые величины проточности весьма значительны и показывают, что средний объем водной массы обновляется в пределах 8—28 суток, тогда как у долинно-озерообразного типа водохранилищ (Заславльское, Краснослободское) $d=1-1,2$, т. е. смена их массы воды осуществляется один раз в 10—11 месяцев. Низкая водообменность Заславльского и Краснослободского водохранилищ предопределяет образование полупассивных зон проточности с участками застойных вод. На таких участках, подстилаемых торфяниками, мелководья которых являются основными местами нереста рыб, наблюдается повышенная концентрация свободной углекислоты за счет донного газоотделения (CO_2 30—50 мг/л), связанного с процессами разложения органических веществ сильно заторфованных участков ложа водохранилищ. После завершения реконструкции Заславльского водохранилища (дамбирование, обваловывание и осушение некоторых мелководных участков), строительства в нем водозаборов и увеличения подачи воды из Вилейского водохранилища водообменность Заславльского водохранилища увеличится в четыре—пять раз.

Таким образом, в Белоруссии сооружены (строятся и проектируются) в основном низконапорные сравнительно небольшие водохранилища, гидроморфологические особенности которых предопределены относительно равнинным характером территории и особенно ее южной части, неравномерностью формирования стока на водосборах и зарегулирования, выбором условий режима эксплуатации и экономической эффективности водохранилищ.

По характеру оро- и гидрографии территории и связанных с ними гидроморфологических показателей созданных и проектируемых водохранилищ в пределах БССР условно выделены три зоны, относящиеся к бассейнам крупных рек: северная (Западная Двина), средняя (Неман и верховья Днепра), южная (Припять). По генезису образующих котловин для северной зоны характерны водохранилища, созданные на базе озер (озерной и озерно-речной группы) с мало изменившимся режимом после их зарегулирования. В средней и южной зонах преобладают водохранилища речной группы (руслового и долинного типа). Котловины водохранилищ средней зоны занимают в основном относительно глубокие и узкие участки речных долин. Водохранилища южной зоны сооружены в плоских поймах, в связи с чем их котловины образованы искусственными берегами (до 70% общей протяженности).

Анализ гидроморфологических показателей наиболее крупных водохранилищ речной группы позволил выделить водоемы по соотношению пелагиали и литорали, величине удельных затоплений, водообменности. У Вилейского, Заславльского, Чигиринского, Солигорского, Краснослободского водохранилищ со средними глубинами более 2 м $F_{\text{л}}/F_{\text{п}} > 1$, $f_{\text{уд}} < 0,5 \text{ м}^2/\text{м}^3$ и, следовательно, относительно меньшая площадь мелководий по сравнению с Осиповичским, Тетеринским и Любанским, где сочетание основных морфологических факторов способствует созданию благоприятных экологических условий для развития прибрежно-водной растительности.

Как видно из табл. 1 и 2, наименьшие величины полезной удельной ($c=0,2-0,3$) и регулирующей ($\beta=0,01$) емкости у Осиповичского, Тетеринского и Чигиринского водохранилищ, характеризующихся высокими показателями удельного водосбора ($\Delta S=170-380$) и условного во-

дообмена ($d=13-45$). При таких сравнительно малых значениях в водном балансе водохранилищ значительно возрастают составляющие поверхностного притока и стока, транзитный поток воды обуславливает высокую проточность и интенсивный водообмен. Для Вилейского, Заславльского, Любанского, Солигорского и Краснослободского водохранилищ эти показатели совсем иные: $c=0,7-0,9$; $\beta=0,1-0,9$; $\Delta S=19-75$; $d=1-5$, и с увеличением β уменьшается величина проточности и выше удельный вес аккумуляционной составляющей водного баланса. Однако даже в этой группе водоемов при прочих равных условиях, но с различным значением показателей удлиненности водохранилищ ΔL и разгона волны в них λ_p (для Вилейского и Солигорского — повышенные, соответственно, ΔL 9 и 24, λ_p 10 и 11,5) процессы водообмена и перемешивания водных масс должны иметь разную интенсивность.

Система гидроморфологических показателей (см. табл. 1 и 2), в которой отражены параметры, характеризующие протяженность, поверхность, водную массу, форму котловины, водообменность и др. может быть использована при составлении водного кадастра; их дифференцированный учет будет способствовать решению задач при исследовании действующих, проектировании и эксплуатации новых водохранилищ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тюльпанов А. И. Комплексное использование водохранилищ сельских гидроэлектростанций.— Минск, 1955.
2. Водноэнергетический кадастр Белорусской ССР, Под ред. проф. Т. Л. Золотарева.— Минск, 1960.
3. Гатилло П. Д., Попруга В. И., Филиппович И. М. Ресурсы речных вод в бассейне р. Припяти (с учетом регулирования стока водохранилищами).— Минск, 1966.
4. Базыленко Г. М.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1971, № 1, с. 60.
5. Базыленко Г. М., Лукошко Р. Ф.— В сб.: Проблемы водного хозяйства.— Минск, 1971.
6. Базыленко Г. М., Лопух П. С., Пидопличко В. А. Морфология и основные черты режима Вилейского водохранилища.— Тез. XIX науч. конф. по изучению и освоению водоемов Прибалтики и Белоруссии.— Минск, 1977, с. 8.
7. Романенко А. М. Методы определения экономической эффективности строительства водохранилищ неэнергетического назначения (на примере проектируемых водохранилищ Полесской низменности). Всесоюз. науч.-техн. совещание по созданию и комплексному освоению водохранилищ. Тез. докл. и сообщений.— М., 1965.
8. Базыленко Г. М., Бурдыко П. И., Лопух П. С.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1977, № 3, с. 52.
9. Романенко А. М.— Гидротехника и мелиорация, 1967, т. 50, с. 34.
10. Базыленко Г. М.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1974, № 1, с. 52.
11. Матарзин Ю. М., Богословский Б. Б., Мацкевич И. К. Специфика водохранилищ и их морфометрия.— Пермь, 1977, с. 42.

Поступила в редакцию
28.05.79.

Кафедра общего землеведения

УДК 628.113

П. С. ЛОПУХ, В. А. ЛАПКО

ВОДНЫЙ БАЛАНС ВИЛЕЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Исследование водного баланса водохранилищ имеет большое практическое значение. Сведения о водном балансе необходимы для изучения гидрологического режима водохранилищ, количественной оценки водных ресурсов, их изменения под влиянием хозяйственной деятельности человека, рационального и комплексного использования водных ресурсов. Опыт эксплуатации Вилейского водохранилища в составе Вилейско-Минской водной системы указывает на необходимость более

точного учета составляющих водного баланса и их всестороннего изучения.

Материал и методика

Водный баланс Вилейского водохранилища рассчитан по материалам наблюдений за первые годы его эксплуатации (1975—1977), отсутствие данных о начале заполнения водохранилища (1973—1974) не позволило рассчитать водный баланс за весь период его эксплуатации.

Уравнение водного баланса Вилейского водохранилища может быть представлено в виде [1]:

$$P_p + P_b + O + L' = Z + C + I + \Phi + L \pm H \pm A,$$

где P_p — приток поверхностных вод по основным рекам; P_b — боковая приточность; O — осадки на поверхность водохранилища; L' — объем воды во льду и покрывающем его снеге, всплывшем при весеннем наполнении водохранилища; Z — забор воды по каналу Вилейско-Минской водной системы; C — сток из водохранилища через гидроузел; I — испарение с водной поверхности, поверхности льда и снега; L — объем воды во льду и покрывающем его снеге, осевшем на берегах при зимней сработке водохранилища; Φ — фильтрация через тело плотины и левобережной ограждающей дамбы; H — невязка баланса; A — аккумуляция в чаше водохранилища.

По данным исследований, с течением времени для водохранилищ характерна тенденция к уменьшению потерь на фильтрацию в грунты берегов [2]. Обычно период насыщения берегов аккумуляционными водами с начала заполнения водохранилища три—четыре года. Подземная составляющая с этого момента времени стабилизируется, и в расчетах ее можно принимать постоянной. Отсутствие наблюдений за грунтовыми водами Вилейского водохранилища не позволило провести расчет подземной составляющей, и этот неучтенный компонент отнесен к невязке баланса.

Поверхностный приток в водохранилище складывается из притока поверхностных вод по основным рекам замыкающих гидростворов и рек, впадающих ниже их, а также с площади правобережной и левобережной частей водосбора, непосредственно примыкающих к водоему (боковой приточности). Площадь водосбора в створе головной плотины 4043 км², в том числе водосбора боковой приточности — 796 км².

По ряду наблюдений до создания водохранилища (1955—1972) между модулями стока водосбора (дд. Стешицы, Шуки, г. п. Кривичи) и его нижнего участка до гидроствора р. Вилия — г. Вилейка установлена тесная графическая связь. На основании полученной зависимости модуль стока боковой приточности принимался как среднеарифметическое модулей стока замыкающих гидростворов основной приточности.

Осадки. При расчете осадков, выпадающих на зеркало водохранилища, использовались данные наблюдений метеорологической станции Вилейка и метеопостов дд. Стешицы, Кривичи, Владьки. Среднее количество осадков рассчитывалось как среднеарифметическое показаний всех дождемерных пунктов. Объем осадков, выпавших на зеркало водохранилища, подсчитывался по средней площади зеркала водоема за месяц и приводился к условиям открытого водоема.

Забор воды по каналу Вилейско-Минской водной системы из водохранилища производится насосной станцией первого подъема четырьмя насосными агрегатами производительностью 5,5 м³/с каждый. Среднемесячные величины забора воды подсчитывались по материалам работы насосной станции.

Поверхностный сток из водохранилища осуществляется через водосбросные сооружения, в состав которых входит открытый бетонный во-

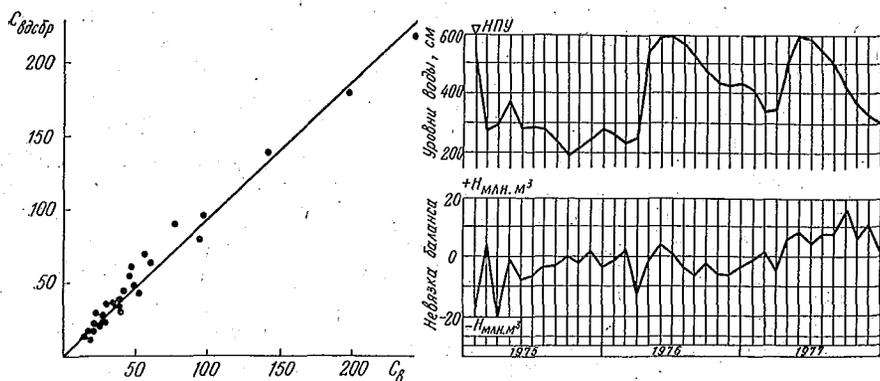


Рис. 1. Связь стока из Вилейского водохранилища, рассчитанного по данным гидрологического поста Вилейка и табличным способом

Рис. 2. Совмещенный график средних месячных уровней и невязок водного баланса Вилейского водохранилища за 1975—1977 гг.

досброс и два донных водоспуска. Сток из водохранилища определялся по данным гидрологического поста г. Вилейка, расположенного в 5 км ниже водосброса. При этом учитывалась приточность р. Пелды и фильтрация через тело плотины в нижний бьеф. В период, когда пост был временно перенесен на 1 км ниже, принималась во внимание приточность р. Беловоротницы. При сравнении результатов расчета по данным гидропоста г. Вилейка (C_B) и гидравлическим методом ($C_{вдсбр}$) выявлено значительное несоответствие (рис. 1). Среднемесячный сток, определенный по зависимости расхода воды от величины открытия затворов и напора на один пролет водосброса, в большинстве случаев оказался заниженным. За расчетный период среднемесячная разница в результатах составила в среднем 2—5 млн. м³, в отдельные месяцы она достигала 24,88 млн. м³, или 10% среднемесячного стока. Для более точного учета стока через затворы гидроузла в практике эксплуатации водохранилища следует провести тарировку водосбросных сооружений, так как переходный коэффициент составил 1,05.

Испарение с водной поверхности определялось по формуле [1], а с поверхности снега — [3, 4]. Для расчетных формул численные значения приведены по данным наблюдений метеорологической станции Вилейка к условиям открытого водоема. В связи с отсутствием наблюдений за температурой поверхности воды для подсчета максимальной упругости водяного пара e_0 за 1975 г. среднемесячные температуры поверхности воды подсчитывались по графику связи между температурой поверхности воды оз. Нарочь и Вилейского водохранилища. Объем испарившейся воды определялся с учетом среднемесячной площади водохранилища.

Фильтрация. На основании измеренных расходов фильтрационных вод у выпусков из кюветов в нижнем бьефе головной плотины и левобережной заградительной дамбы установлена тесная графическая связь между уровнем водохранилища и расходами фильтрации. По этому графику получены средние месячные расходы, по которым подсчитан объем фильтрации.

Потери на оседание льда и снега. При расчете месячных балансов возникает необходимость учитывать потери воды при оседании льда на берегах во время зимней сработки водохранилища и возврат этих временных потерь в виде всплывшего льда весной. Для расчета потерь при оседании пользовались формулой [1]

$$L = F_n + F_k \frac{h_n + h_k}{2} 10^4, \text{ м}^3,$$

где $F_{\text{н}}$, $F_{\text{к}}$ — площадь зеркала водохранилища на начало и конец расчетного периода; $h_{\text{н}}$, $h_{\text{к}}$ — глубина погружения льда на начало и конец месяца.

По этой формуле строился вспомогательный график $L=f(H)$, по которому определялся суммарный объем воды по льду, поступившем в водохранилище при весеннем наполнении. При отсутствии данных наблюдений за толщиной льда в 1975 г. пользовались графиком связи толщины льда оз. Нарочь и Вилейского водохранилища.

Невязка баланса ($\pm H$) включает в себя ошибки определения отдельных компонентов и неучтенные элементы водного баланса.

Аккумуляция. Расчет аккумуляции воды в чаше водохранилища проводится по кривым зависимости объема воды в водоеме от уровня на первое число каждого месяца. Уровень воды принимался по данным водомерного поста, расположенного в приплотинной части водохранилища. При наполнении водохранилища аккумуляция будет иметь положительный знак, при сработке — отрицательный. Наполняется водохранилище с марта по май, затем идет постепенная сработка с июня по февраль [5]. Среднегодовая аккумуляция за расчетный период составила 49,97 млн. м³.

Результаты и их обсуждение

Как показали расчеты, определяющими компонентами водного баланса Вилейского водохранилища являются поверхностный приток, сток, забор воды по каналу Вилейско-Минской водной системы и аккумуляция в чаше водоема (см. таблицу). Поступление воды в водохранилище происходит в основном по рекам Виляя, Сервеч, Илия. Среднегодовая величина притока поверхностных вод через входные гидротворы за 1975—1977 гг. составила 683,02 млн. м³ при изменении от 409,90 (1976) до 667,25 млн. м³ (1975). Наибольший среднемесячный сток основных рек наблюдался в апреле 1975 (148,92), наименьший — в сентябре 1976 г. (16,16 млн. м³). Боковая приточность составляла 25% всего поверхностного притока. За расчетный период поверхностный приток составлял в среднем 683,02 млн. м³, или 82,3% уравненного баланса. Наибольшее поступление воды происходило весной (март—апрель) — 35,9% годовой нормы. Наибольшая величина боковой приточности была отмечена в апреле 1975 г. (36,96), наименьшая — в сентябре 1976 г. (3,95 млн. м³). Боковая приточность за расчетный период составляла в среднем 16,3% уравненного баланса.

В расходной части баланса основную роль играет сток через сооружения гидроузла, составивший за расчетный период 627,31 млн. м³, или 75,5% уравненного баланса. Наибольшее среднемесячное значение стока — в январе 1975 г. (243,88 млн. м³).

Удельный вес забора воды по каналу Вилейско-Минской водной системы составил 19,6% уравненного баланса. Наибольшие месячные значения объемов забора воды наблюдались в мае—июле после наполнения водохранилища.

Доля аккумулятивной составляющей в водном балансе — 11,1%.

Соотношение площадей водосбора и зеркала водохранилища предопределяет незначительную роль таких компонентов баланса, как осадки и испарение, величина которых в среднем за расчетный период составила 3,7—3,1% уравненного баланса. Их роль несколько повышается в месячных балансах (8,9%). Во внутригодовом распределении осадков максимум наблюдается в июле—августе, минимум — в январе—марте. Головные потери на испарение за расчетный период составили в среднем 22,26 млн. м³. Максимальные среднемесячные потери отмечались в июне—августе (5,16—6,22 млн. м³). Испарение с поверхности снега и льда незначительно (0,08—0,66 млн. м³).

По результатам расчетов, основная фильтрация (78,9%) происходит через тело левобережной заградительной дамбы, и только 21,1%

Водный баланс Вилейского водохранилища (1975—1977)

Элементы баланса	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	Всего
Приход, млн. м³													
Поверхностный приток	60,19	38,66	90,19	152,78	55,71	42,84	37,81	53,95	34,30	36,43	38,88	41,28	683,02
Атмосферные осадки	1,77	0,94	1,16	4,07	1,55	4,69	4,27	3,75	1,22	1,45	1,42	2,26	28,54
Объем воды во всплывшем льду при наполнении водохранилища	—	—	4,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,39
Всего:	61,96	39,60	95,74	156,85	57,26	47,53	42,08	57,70	35,52	37,88	40,30	43,54	715,96
Расход, млн. м³													
Забор воды в систему	5,88	6,30	6,94	8,76	10,51	17,54	20,42	26,26	22,71	14,76	10,20	12,49	162,77
Сток из водохранилища	111,68	73,34	49,18	80,02	45,60	33,07	46,92	55,48	42,45	31,47	31,66	26,44	627,31
Испарение	0,24	0,20	0,36	1,24	3,55	3,85	4,47	3,51	2,63	1,12	0,59	0,50	22,26
Фильтрация	1,21	0,66	0,80	1,42	1,52	1,49	1,44	1,27	1,00	0,93	0,90	0,94	13,58
Объем воды во льду, осевшем на берегах	2,04	3,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,33
Всего:	121,05	83,79	57,28	91,44	61,18	55,95	73,25	86,52	68,79	48,28	43,35	40,37	831,25
Аккумуляция в чаше водохранилища, млн. м ³	-49,57	-44,45	+52,96	+67,40	-1,95	-2,48	-24,52	-19,87	-31,09	-3,74	-1,89	+9,23	-49,97
Невязка баланса, млн. м ³	-9,52	+0,26	-14,50	-1,99	-1,97	-5,94	-6,65	-8,95	-2,18	-6,66	-1,16	-6,06	-65,32
То же, %	7,9	0,3	13,2	1,3	3,2	10,6	9,1	10,3	3,2	13,8	2,7	12,2	7,9

приходится на головную плотину. Среднегодовой объем фильтрации за расчетный период — 13,58 млн. м³. Максимальная среднемесячная фильтрация (1,93 млн. м³) отмечена в мае 1977 г.

Годовые невязки водного баланса Вилейского водохранилища невелики (5—8%) и лежат в пределах точности воднобалансовых расчетов (рис. 2). Средние месячные невязки, как правило, не выходят за пределы допустимых. Анализ месячных невязок водного баланса показывает на их взаимосвязь со средними месячными уровнями водохранилища. При этом есть основание полагать о наличии подземной аккумуляции в грунтах, слагающих берега и ложе водохранилища. В период наполнения и высокого стояния уровней происходит утечка воды в берега, а при сработке возврат этих вод в водохранилище.

Водный баланс Вилейского водохранилища, рассчитанный за 1975—1977 гг., позволяет оценить количество и соотношение приходно-расходных составляющих баланса. Для приближенного расчета баланса в целях контроля поступления и расходования воды из водохранилища в Вилейско-Минскую водную систему, а также для разработки плана мероприятий по пропуску весеннего паводка можно рекомендовать сокращенное уравнение водного баланса:

$$P_p + P_b = C + Z \pm A.$$

Оперативная информация о водном балансе за короткие интервалы времени (пентада, декада, месяц) может использоваться при планировании эксплуатации водохранилища и составлении гидрологических прогнозов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по обработке и подготовке к печати материалов наблюдений на озерах и водохранилищах.— Л., 1972, с. 251.
2. Бейром С. Г., Вострякова Н. В., Широков В. М. Изменение природных условий в Средней Оби после создания Новосибирской ГЭС.— Новосибирск, 1973, с. 64.
3. Кузьмин П. П. К методике исследования и расчета испарения с поверхности снежного покрова.— Труды Гос. гидрол. ин-та, 1953, вып. 41 (95), с. 34.
4. Указания по расчету испарения с поверхности водоемов.— Л., 1970, с. 89.
5. Базыленко Г. М., Лопух П. С., Пидопличко В. А. Морфология и основные черты режима Вилейского водохранилища.— Тез. докл. XIX науч. конф. по изучению и освоению водоемов Прибалтики и Белоруссии.— Минск, 1977, с. 8.

Поступила в редакцию
07.02.79.

Кафедра общего землеведения

УДК 910.1:551.400

П. А. КОВРИГО, В. М. ЯЦУХНО

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИРОДНО-ТЕРРИТОРИАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА КАК МЕЛИОРАТИВНОГО ОБЪЕКТА

Системный подход к анализу сложных многокомпонентных природных объектов (геосистем) получил распространение сравнительно недавно [1—4 и др.]. Под системой обычно понимается совокупность взаимосвязанных и взаимообусловленных более простых элементов (подсистем), которые при определенных отношениях обеспечивают функционирование системы в целом, а воздействие на некоторые из элементов приводит к изменению всех остальных. Таким образом, системный анализ позволяет рассматривать сложные объекты (например, природно-территориальный комплекс ПТК) как целое, обусловленное закономерным сочетанием географических компонентов, дает возможность провести количественную и качественную оценку их структуры, функционирования и эволюции.

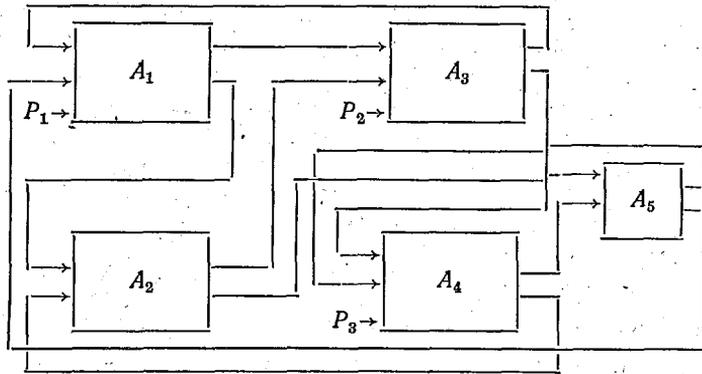


Рис. 1. Общая схема геосистем (пояснение в тексте)

Представляя собой весьма трудоемкую задачу, решение которой связано с проблемой взаимодействия составляющих ПТК, системный подход, наконец, выявляет общие свойства системы и значение отдельных ее элементов в формировании этих общих свойств.

Схематично геосистему можно проиллюстрировать рис. 1, где блоки A₁...A₅ являются компонентами системы, а соединяющие их линии указывают на связь между ними. Так, например, A₁ непосредственно влияет на A₂ и A₃, а через них — на все другие составляющие геосистемы. Нетрудно прийти к выводу, что независимо от того, какой компонент геосистемы претерпел изменения или отклонения от нормального (среднего) состояния, это неизбежно скажется на равновесии отдельных компонентов и системы в целом. Причем причины подобных изменений могут крыться не только в разностороннем внешнем воздействии (например, осушение заболоченных пространств), но и часто бывают обусловлены спонтанным развитием (разрешение внутренних противоречий) геосистемы, определяющим выход ее из состояния динамического равновесия [5]. Внешние факторы возбуждения геосистемы, не входящие в число иллюстрируемых элементов на рис. 1, изображены символом P_i.

В природно-территориальных комплексах, представляющих закономерно построенную систему генетически, динамически и территориально связанных сочетаний географических компонентов, свойства и функции определяются их структурой и информацией [6], получаемой из других элементов системы. Однако не в меньшей мере они зависят от направленности взаимоотношения компонентов ПТК в процессе естественного функционирования, а также при случайных или целенаправленных воздействиях внешних факторов. Наличие обратных связей способствует, с одной стороны, стабилизации процессов, что ведет к саморегуляции природного комплекса, с другой — усилению их динамики, определяющей изменение (эволюцию) составляющих ПТК.

Одним из примеров прикладного применения геосистемной концепции, заключающейся в изучении взаимосвязей между элементами природного ландшафта, явилось познание изменений, происходящих в ПТК под влиянием осушительных мелиораций (рис. 2). Составлению этой модельной схемы предшествовал детальный качественный анализ структуры болотного ПТК и оценка комплекса взаимосвязей между каждым его элементом. Ведущим и наиболее мобильным показателем изменений функционирования болотного ПТК является влага. При осушительной мелиорации, сопровождающейся существенным сбросом избыточной влаги, проявляется резкая трансформация свойств почвенной составляющей ПТК, биологического компонента (растительность, животный мир) и энергетических элементов. Неоднозначность процесса проявляется как в увеличении отдельных свойств (на рис. 2 отмечено знаком «+»), так и в их уменьшении (знак «-»).

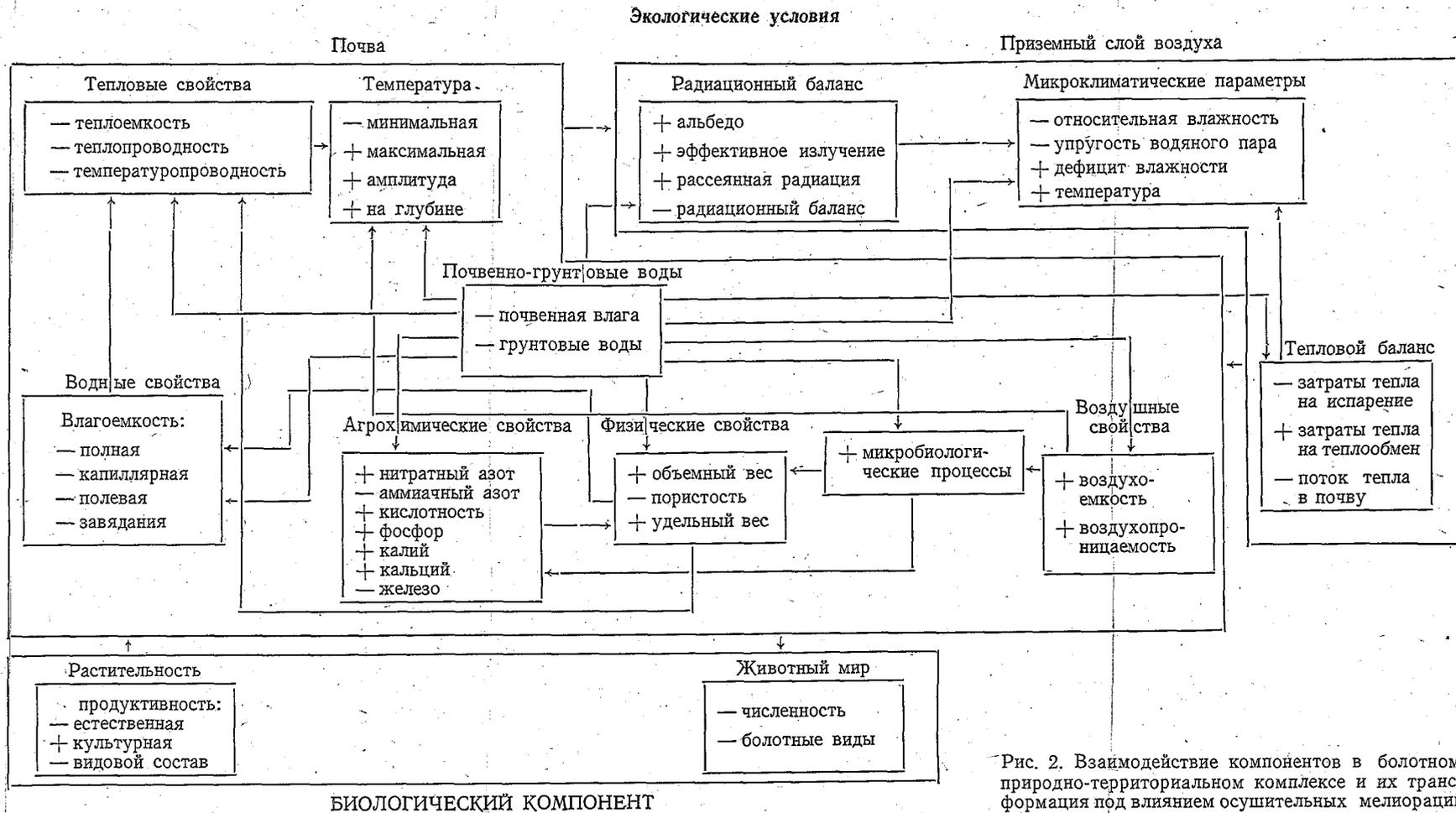


Рис. 2. Взаимодействие компонентов в болотном природно-территориальном комплексе и их трансформация под влиянием осушительных мелиораций

Таким образом, системный анализ позволяет выделить изменения, которые происходят в природном комплексе и отдельных его элементах в результате мелиоративного воздействия, дать оценку такого воздействия с целью контроля и составления достоверного прогноза. Системный анализ помогает также в разработке необходимых защитных мероприятий по избежанию негативных последствий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арманд Д. Л. Наука о ландшафте.— М., 1975, с. 228.
2. Ретеюм А. Ю.— В кн.: Системные исследования. Ежегодник.— М., 1972, с. 56.
3. Сочава В. Б. Введение в учение о геосистемах.— Новосибирск, 1978, с. 398.
4. Швецбс Г. И.— В сб.: Физическая география и геоморфология, вып. 19.— Киев, 1978, с. 42.
5. Куликов В. В.— Изв. Всесоюз. Геогр. об-ва, 1976, вып. 3, т. 108, с. 224.
6. Арманд А. Д. Информационные модели природных комплексов.— М., 1975, с. 112.

Поступила в редакцию
21.04.79.

Кафедра физической географии СССР

УДК 631.445.12(476)

С. М. ЗАЙКО, Т. А. КУДЛО

ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОЧВ НА МЕЛИОРАТИВНОМ ОБЪЕКТЕ В ВЕРХОВЬИ РЕКИ ЯСЕЛЬДЫ

Территория Белоруссии характеризуется широким распространением болот и заболоченных земель. Гидромелиоративный фонд республики составляет 7460,2 тыс. га. В настоящее время мелиорировано около 2,5 млн. га переувлажненных земель, что составляет 35% мелиоративного фонда и около 25% площади сельхозугодий. Осушение и освоение заболоченных земель в широких масштабах существенно изменяют экологическую среду и особенно естественный водный режим не только мелиорированных, но и прилегающих к ним массивов.

Литературные данные не позволяют сделать однозначного заключения по вопросу влияния мелиорации и сельскохозяйственного использования на изменение кислотности торфяно-болотных почв [1—6].

С целью изучения влияния мелиорации на изменение кислотности мелиорированных торфяно-болотных почв, а также почв, находящихся под влиянием мелиорации, с 1974 г. проводились стационарные исследования в верховьи р. Ясельды на 8 площадках.

На торфяно-болотных почвах нами было заложено 5 стационарных площадок: № 1, 2, 3 — на осушенных; № 4 — на неосушенных почвах, испытывающих влияние мелиорации смежных болотных массивов; № 5 — на неосушенных почвах, не испытывающих влияния осушительной мелиорации.

В образцах почв, взятых из разрезов, определялись обменная кислотность потенциметрически, гидролитическая кислотность по Каппену, обменный кальций и магний на пламенном фотометре в вытяжке 1 н. раствора КС1.

Площадка № 1 заложена на торфяных среднемощных почвах, осушенных в 1972 г., открытой сетью каналов и используемых под многолетние травы. Торф осоковый, переходящий с глубиной в тростниково-древесный и древесный, мощностью 125 см подстиляется мелкозернистыми песками. Степень разложения колебалась от 35% в верхнем горизонте до 40% на глубине. Зольность изменялась соответственно от 13,2 до 26,5%. Грунтовые воды находились на глубине 125 см.

Исследованиями установлено, что с 1974 по 1978 гг. под влиянием мелиорации и сельскохозяйственного использования произошло подкисление пахотного горизонта почвы, причем обменная кислотность увеличилась до глубины 35 см, а гидролитическая — только до глубины 15—20 см (см. таблицу).

**Изменение кислотности почв
под влиянием осушительной мелиорации**

Номер пло- щадки	Горизонт и глубина взятия образца, см	рН		Гидролити- ческая кис- лотность, мг/экв, на 100 г почвы		Обменные формы, мг/экв на 100 г почвы			
						СаО		MgO	
		1974	1978	1974	1978	1974	1978	1974	1978
1	AT _n 5—15	5,1	4,7	41,5	60,0	6,1	5,4	3,0	3,2
	T _n 15—25	5,7	4,8	52,2	48,0	6,6	5,5	3,9	4,1
	T ₂ 45—55	5,6	5,8	43,2	36,0	6,1	6,3	4,1	4,5
	T ₃ 80—90	5,6	5,8	53,4	36,0	7,6	6,6	4,9	5,1
	T ₄ 100—110	6,0	5,7	53,4	36,0	9,4	7,9	5,9	6,0
	G 135—145	6,5	6,2	0,7	0,5	9,5	0,1	0,5	0,2
2	AT _n 5—15	5,4	5,3	42,2	48,0	7,9	6,5	4,8	4,5
	AT _{n2} 20—30	5,6	5,7	42,2	36,0	6,1	7,1	5,0	5,3
	T ₂ 40—50	5,6	5,6	49,7	48,0	9,3	7,0	5,1	5,7
	T ₃ 60—70	5,6	5,3	54,2	48,0	8,6	6,9	6,1	5,6
	T ₄ 80—90	5,6	5,6	49,7	48,0	9,3	7,3	6,2	5,8
	T ₅ 120—130	5,9	6,0	31,0	24,0	9,1	4,9	7,3	4,1
	T ₆ 170—180	6,2	5,9	25,6	36,0	8,5	4,4	8,6	3,8
	G 190—200	6,5	6,4	0,5	0,7	1,2	0,2	0,2	2,8
3	AT _n 5—15	4,9	5,0	41,5	65,0	6,1	6,4	3,9	4,0
	AT _{n2} 22—32	5,1	5,2	41,5	60,0	5,5	6,1	3,3	4,5
	T ₂ 45—55	5,4	5,4	41,5	46,0	5,8	6,1	3,4	4,5
	T ₃ 65—75	5,4	5,7	35,6	48,0	5,8	5,4	4,2	4,3
	T ₄ 80—90	5,4	5,5	36,5	36,0	7,2	6,1	4,0	4,6
	T ₅ 93—103	5,8	5,5	36,0	36,0	4,7	8,5	4,5	6,5
	T ₆ 110—120	7,6	5,8	41,5	60,0	4,7	8,1	2,8	6,6
4	AT ₁ 10—20	5,1	5,0	37,7	36,0	3,6	4,4	1,0	3,2
	T ₂ 30—40	5,0	5,0	51,2	52,0	4,7	2,4	1,1	1,5
	T ₃ 45—55	5,0	5,0	37,7	36,0	2,3	3,9	3,0	2,5
	G 65—75	5,2	5,4	2,1	0,8	1,9	0,1	0,1	0,1
5	AT 10—20	5,6	5,7	47,6	48,0	5,7	5,6	5,9	5,9
	T ₁ 50—60	5,7	5,7	42,6	46,0	5,7	5,8	6,0	5,9
	T ₂ 100—110	5,8	5,9	45,8	48,0	6,4	6,4	6,1	6,2
6	A _h 5—15	5,4	5,5	4,5	2,4	6,3	3,3	0,4	1,8
	A ₁ 30—40	5,2	5,8	5,4	1,4	7,0	7,3	0,5	0,4
	A _{1g} 42—52	5,4	6,0	3,2	0,5	5,3	2,1	0,5	0,2
	B _{1g} 65—75	6,5	6,2	0,2	0,4	1,8	6,5	0,1	0,6
	G 140—150	7,8	7,6	0,2	0,5	3,4	6,1	0,3	0,5
7	A ₁ A ₂ 5—15	4,0	3,0	30,4	36,0	0,3	0,2	0,05	0,35
	B ₁ A ₁ 18—25	4,7	3,6	4,9	5,6	0,7	0,3	0,03	0,06
	B _{2g} 38—48	5,1	4,3	1,2	7,4	0,1	0,4	0,05	0,05
	B _{3g} 85—95	5,0	5,2	0,9	0,7	0,1	0,3	0,05	0,04
	B _{4g} 130—140	5,0	5,0	0,8	1,2	0,3	0,4	0,06	0,05
	B _{5g} 160—170	4,9	4,9	1,5	0,7	0,3	0,3	0,05	0,02
	C _g 182—192	5,0	4,8	0,8	0,7	0,3	0,3	0,05	0,4
8	A ₁ A ₂ 4—6	3,9	4,1	5,6	3,9	0,1	0,4	0,03	0,08
	A ₁ 8—18	4,2	4,2	3,7	3,6	0,3	0,6	0,03	0,09
	A ₂ B ₁ 26—36	4,9	4,7	1,7	1,4	0,4	0,4	0,04	0,08
	B ₂ 53—63	5,1	4,9	0,9	0,9	0,1	0,4	0,03	0,15
	B ₃ 80—90	5,3	4,9	0,7	0,7	0,5	0,5	0,03	0,12
	B ₄ 120—130	5,3	4,9	6,8	0,7	0,1	1,8	0,02	0,38
	C 150—160	4,9	4,2	1,2	2,1	4,6	8,4	0,42	1,07

В нижележащих горизонтах гидролитическая кислотность уменьшилась. Аналогично обменной кислотности уменьшилось и содержание подвижного кальция в почве; количество подвижного магния по всему профилю почвы увеличилось.

Площадка № 2 заложена на торфяных среднетощих, осушенных в 1974 г. почвах, используемых под многолетние травы. Торф мощностью 190 см подстилается тонкозернистым песком; в верхних горизонтах осоково-гипновый, древесно-тростниковый. Степень разложения изменялась от 25 до 40%, а зольность — от 11,9 до 34,5% по профилю почв. Уровень грунтовых вод на глубине 115 см.

Под влиянием осушения и сельскохозяйственного использования произошло небольшое подкисление только в верхней части пахотного горизонта почв (0—15 см). В нижележащих горизонтах кислотность несколько снизилась. Содержание подвижных форм кальция и магния по всему профилю почв уменьшилось, только в слое 25—40 см незначительно увеличилось.

Площадка № 3 заложена на расстоянии 1 км от площадки № 1 на торфяных среднетощих почвах, осушенных в 1972 г. и используемых под многолетние травы. Мощность торфа 177 см, подстилающая порода — тонкозернистый песок. Торф в верхних горизонтах гипново-осоковый и древесно-тростниковый, в нижних — осоково-мховый. Степень разложения колебалась от 32% в верхних горизонтах до 40% в нижних, а зольность изменялась соответственно от 14,95 до 11,16%. Уровень грунтовых вод на глубине 150 см.

На площадке наблюдалось некоторое уменьшение обменной кислотности почв до глубины 90 см, однако гидролитическая кислотность увеличилась почти по всему профилю почвы. Содержание подвижных форм кальция и магния увеличилось.

Площадка № 4 заложена на неосушенном болоте с мощностью торфяной залежи 63 см. Торф осоково-гипновый, осоковый; степень разложения изменялась по профилю от 20 до 37%, зольность от 12,02 до 56,05%.

С 1976 г. эти почвы стали испытывать влияние мелиорации смежных болотных массивов: в июле, августе и сентябре уровень грунтовых вод понижался до глубины 50—80 см.

Четкой закономерности в изменении обменной и гидролитической кислотности не установлено. Содержание обменных форм кальция и магния в верхних горизонтах увеличилось.

Площадка № 5 заложена на неосушенном болоте, не испытывающем влияния осушительной мелиорации смежных болотных массивов. Торф осоково-гипновый, на глубине гипново-древесный, общая мощность 185 см. Степень разложения торфа по профилю изменялась от 25 до 40%, а зольность — от 13 до 20%. Грунтовые воды находились на поверхности.

Обменная и гидролитическая кислотность почв, а также содержание обменных форм кальция и магния почти не изменились.

Кислотные свойства торфов определяются в основном гуминовыми кислотами. При осушении торфяно-болотных почв происходят два разнонаправленные процесса: с одной стороны, вследствие минерализации органического вещества освобождаются основания кальция и магния, которые идут на нейтрализацию гуминовых кислот; с другой — в условиях создавшегося промывного водного режима поглощенные катионы кальция и магния, обладающие достаточно высокой подвижностью, легко выносятся из верхних горизонтов на глубину. Поэтому изменение кислотности осушенных торфяно-болотных почв зависит от соотношения в них этих двух процессов.

Как видно из результатов наших исследований, при осушении и сельскохозяйственном освоении торфяно-болотных почв в верховьях реки Ясельды чаще всего происходит подкисление верхних горизонтов почвы. Это обусловлено потерей из почвенного поглощающего комплекса катионов кальция и магния вследствие их миграции в виде нитратных и хлоридных соединений в грунтовые воды, а также ежегодного выноса из почвы этих катионов с урожаями сельскохозяйственных растений. Важную роль в подкислении почв играет систематическое внесение

физиологически кислых фосфорных и особенно калийных хлорсодержащих удобрений.

Однако, если грунтовые воды на осушенных торфяно-болотных почвах расположены глубоко, а биологические процессы протекают усиленно, обменная кислотность почв может даже уменьшаться (площадка № 3). Это обусловлено тем, что минерализация органического вещества и освобождение катионов кальция и магния идет быстрее, чем их вынос в глубоко расположенные грунтовые воды.

Четкая закономерность в изменении кислотности неосушенных торфяно-болотных почв, в том числе и испытывающих влияние мелиорации смежных территорий, за четырехлетний период наблюдений не установлена.

Для изучения изменения кислотности минеральных почв под влиянием осушения смежных территорий по почвенно-геоморфологическому профилю были заложены площадки № 6, 7, 8.

Площадка № 6 заложена на окраине мелиорированного в 1974 г. болотного массива на дерново-перегнойно-глееватых песчаных почвах. Мощность перегнойного горизонта 41 см, содержание гумуса 8%. Грунтовые воды в 1974 г. были расположены на глубине 128 см, а в 1978 г.— 150 см.

Опускание уровня грунтовых вод привело к некоторому подкислению глеевых горизонтов, реакция которых ранее была нейтральной и слабощелочной (см. таблицу). В перегнойном горизонте, наоборот, кислотность почв уменьшилась, очевидно, в результате начавшегося процесса изменения состава органического вещества этой почвы.

Площадка № 7 была заложена в сосновом лесу на расстоянии 500 м от границы мелиорированного болотного участка. Почвы дерново-подзолисто-глееватые песчаные с иллювиально-гумусовым горизонтом. До мелиорации уровень грунтовых вод находился на глубине 60—80 см, а после мелиорации смежных территорий опустился до глубины 180 см. Это изменило водно-воздушный режим и характер развития почвообразовательного процесса: в верхней части почвенного профиля до глубины 50—60 см кислотность почв повысилась, а в нижней — понизилась.

Площадка № 8 расположена в сосновом лесу на расстоянии 1 км от осушенного болота. Почвы дерново-подзолистые слабоподзоленные песчаные, на песках, подстилаемых с глубины 133 см моренным суглинком.

Как видно из данных таблицы, подстиление водоупорной породой положительно сказалось на изменении кислотности вследствие осушения смежных территорий: гидролитическая кислотность уменьшилась по всему профилю почв, повысилось содержание обменных форм кальция и магния. И только обменная кислотность в нижней части почвенного профиля повысилась.

Таким образом, нашими исследованиями установлено, что осушение торфяно-болотных почв влияет на изменение кислотности смежных минеральных почв, однако направление этих изменений на разных типах почв неодинаково.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аношко В. С. Мелиоративная география Белоруссии.— Минск, 1978.
2. Ефимов В. Н., Донских И. Н., Иванова А. И.—В сб.: Науч. труды Ленинград. с.-х. ин-та.— Л., 1977, с. 305, 51.
3. Луцинович И. С., Ханкина З. А., Силич А. Н.—В сб.: Труды ин-та почвоведения, вып. 5.— Минск, 1968, с. 123.
4. Переверзев В. Н.—В сб.: Мелиорация земель крайнего Севера.— М., 1977.
5. Почвы Белорусской ССР.— Минск, 1974.
6. Скоропанов С. Г. Освоение и использование торфяно-болотных почв.— Минск, 1961.

Краткие сообщения

УДК 536.42

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. С. ПЕТРОВ, Р. А. ВЕЧЕР,
А. А. КОЗЫРО, А. Г. ГУСАКОВ, А. А. ВЕЧЕР

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ЭНТАЛЬПИИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ KBF_4

В последнее время значительно усилился интерес к производным фтористого бора, которые широко используются как фторирующие и восстанавливающие агенты в ряде технологических процессов.

Известно, что в твердом состоянии KBF_4 существует в виде двух полиморфных модификаций [1]. Кристаллическая структура низкотемпературной формы тетрафторобората калия рассмотрена несколькими исследователями [2—4], причем указывается, что при комнатной температуре соединение существует в упорядоченной орторомбической форме. При температуре около 300°C кристаллический KBF_4 превращается в гранецентрированную кубическую форму [5]. Энтальпия этого превращения, найденная методом смешения, равна $3,36 \pm 0,04$ ккал/моль [5].

Однако теплоемкость KBF_4 до сих пор не изучена, что затрудняет проведение точных термодинамических расчетов. Целью настоящей работы явилось определение теплоемкости KBF_4 в интервале $400\text{—}650$ К, а также энтальпии фазового превращения независимыми методами.

Исходный препарат KBF_4 представлял собой реактив марки «ч. д. а.». Для удаления следов влаги и избытка фтористого водорода тетрафтороборат калия перед началом опытов был переплавлен в графитовом тигле в атмосфере аргона при 550°C [6]. Рентгенограмма обработанных таким образом образцов показала хорошее совпадение со справочными данными.

Теплоемкость KBF_4 измерена методом тройного теплового моста на установке, описанной ранее [7].

Зависимость теплоемкости KBF_4 от температуры в интервале температур $400\text{—}650$ К*

T, К	C_p , кал/моль·град	T, К	C_p , кал/моль·град
400	30,35	554	32,38
410	30,02	556	51,23
420	29,96	558	161,46
430	30,23	560	197,78
440	30,28	562	217,23
450	30,12	564	225,42
460	30,14	566	214,87
470	30,19	568	200,66
480	30,19	570	184,24
490	30,16	580	72,47
500	30,34	590	36,79
510	30,35	600	31,31
520	30,45	610	31,25
530	30,67	620	29,83
540	30,97	630	29,50
550	31,33	640	29,88
552	31,49	650	30,47

Значения C_p получены как средние из трех опытов

Как видно из таблицы, при температуре около 550 К наблюдается аномальный рост теплоемкости, связанный с полиморфным фазовым переходом в KBF_4 , что подтверждается также результатами высокотемпературного рентгеновского исследования. На основании полученных данных представляется возможным определить величину энтальпии фазового превращения:

$$\Delta H_{\text{превр}} = 3,40 \pm 0,11 \text{ ккал/моль.}$$

Следует отметить, что опыты, проведенные последовательно с одной и той же навеской вещества, дали практически полное совпадение значений C_p , что ясно указывает на обратимый характер этого превращения.

Нами проведено также термографическое исследование тетрафторобората калия на установке, конструкция которой приводится в работе [8]. Установка была предварительно откалибрована по энтальпиям плавления и полиморфных превращений ряда металлов и солей. Снятые термограммы (девять) указывают, что при температуре 300—305°C имеет место фазовое превращение тетрафторобората калия. Обработка термограмм позволила получить значение величины энтальпии этого превращения:

$$\Delta H_{\text{превр}} = 3,39 \pm 0,18 \text{ ккал/моль.}$$

Полученные нами результаты и по температуре, и по теплоте превращения достаточно хорошо совпадают друг с другом и с данными литературы.

Авторы выражают благодарность Ю. Г. Зонову за помощь в проведении высокотемпературных рентгеновских исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буз Г., Мартин Д. Химия трехфтористого бора и его производных.— М., 1955.
2. Clark J. M. R., Lynton H.— Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 2579.
3. Brunton G.— Acta Cryst., 1969, v. B25, p. 2165.
4. Caron A. P., Ragle J. L.— Acta Cryst., 1971, v. B27, p. 1102.
5. Dworkin A. S., Bredig M. A.— J. Chem. Eng. Data, 1970, v. 5, p. 505.
6. Простаков М. Е., Ильина В. А., Жуковский В. М.— В сб.: III Всесоюз. симпозиум по химии неорг. фторидов, 20—22 сентября.— Одесса, 1972, с. 129.
7. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— В сб.: Термодин. свойства твердых метал. сплавов. Тез. докл. III Всесоюз. науч.-техн. совещ. по термодин. метал. сплавов, 6—8 октября.— Минск, 1976, с. 57.
8. Володкович Л. М., Вечер Р. А., Вечер А. А.— В сб.: VI Всесоюз. совещание по термич. анализу, 1—4 ноября.— М., 1976, с. 56.

Поступила в редакцию
26.02.79.

Кафедра физической химии

УДК 541.15

Е. П. ПЕТРЯЕВ, И. А. КАПУСТИН

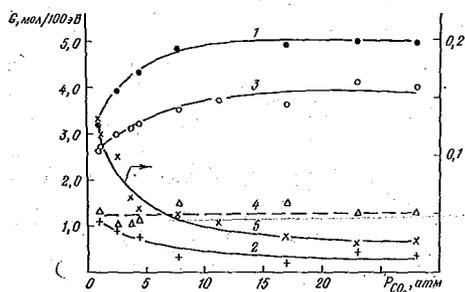
О НАЧАЛЬНОМ ВЫХОДЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ γ -РАДИОЛИЗЕ ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ CO_2

В сообщениях [1—2] нами показано, что при радиолизе водно-метанольных растворов CO_2 ($[\text{CO}_2] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/л) выходы гликолевой и глиоксиловой кислот имеют экстремальный характер, соответствующий экстремальным изменениям структурной упорядоченности растворов. Найдено, что в 3 М растворе CH_3OH выход гликолевой кислоты имеет наибольшее значение ($3,9 \pm 0,3$ мол/100 эВ), выход глиоксиловой кислоты — наименьшее ($0,9 \pm 0,1$ мол/100 эВ). Естественно было пред-

положить, что данные значения не являются максимальными в силу малого содержания углекислого газа в растворах.

В данной работе рассматриваются результаты γ -радиолиза 3 М растворов $\text{СН}_3\text{ОН}$ при давлении СО_2 в газовой фазе в интервале 1—30 атм.

Экспериментальные исследования проводили в специальном устройстве.



Зависимость выходов продуктов радиолиза в 3 М растворе от давления СО_2 в газовой фазе:

1, 2 — выходы гликолевой (1) и глиоксильной (2) кислот ($D=0,2$ Мрад); 3, 4, 5 — выходы гликолевой кислоты (3), этиленгликоля (4) и формальдегида (5) ($D=0,8$ Мрад)

зом путем намораживания. Для равновесного перераспределения СО_2 между жидкой и газовой фазами подготовленное устройство выдерживали до облучения в течение 15—20 ч при комнатной температуре, отмечали давление в газовой фазе и затем все устройство облучали на γ -установке. Чистота исходных компонентов раствора, дозиметрия и облучение описаны в [1]. Содержание гликолевой кислоты, этиленгликоля и формальдегида в облученных растворах определяли фотометрическим, содержание глиоксильной кислоты — полярографическим методом.

Зависимость выходов продуктов радиолиза от давления СО_2 в газовой фазе показана на рисунке. При поглощенной дозе 0,2 Мрад образование гликолевой и глиоксильной кислот происходит практически пропорционально дозе, поэтому кривые 1 и 2 отражают величины выходов, близкие к начальным. Ошибка в определении выходов не превышает 10%. Видно, что с ростом давления СО_2 выход гликолевой кислоты вначале увеличивается довольно быстро, затем, начиная с 15 атм, темпы роста замедляются. Выходы глиоксильной кислоты и формальдегида с увеличением содержания СО_2 в растворе снижаются, а выход этиленгликоля в пределах ошибки, остается практически неизменным.

Согласно работам [3—5], растворение нейтральных газов в воде и ее растворах с неэлектролитами приводит к более прочной стабилизации структуры воды, при этом более высокие давления в газовой фазе усиливают стабилизацию. Этим, вероятно, следует объяснить увеличение выхода гликолевой и падение глиоксильной кислоты с увеличением давления.

В работах [6—7] приводится зависимость $G_R \cdot \text{Cs} = G_R^0 \cdot \text{Cs} - b$, отражающая природу продукта захвата электрона акцептором, когда в системе протекает конкуренция акцептора за электрон с реакцией рекомбинации электрона с материнским ионом. Зависимость представляет собой прямую в координатах $G_R \cdot \text{Cs}$ и Cs . Тангенс угла наклона прямой с абсциссой Cs есть полный выход e_{aq}^- . Полагая, что все e_{aq}^- в 3 М растворе $\text{СН}_3\text{ОН}$ захватываются углекислым газом и идут на образование гликолевой кислоты, т. е. $G_R = G e_{aq}^- = G_{\text{СН}_2\text{ОНСООН}}$, мы построили подобную зависимость

Сосуд из нержавеющей стали со съёмным фланцем снабжен двумя вентилями для вакуумирования и напуска газа. Давление в сосуде регистрировалось по образцовому манометру. Уплотнения сосуда и вентиля выполнены из фторопласта. Для предотвращения контакта жидкости с металлической поверхностью исследуемый раствор помещали в открытую кварцевую ампулу, затем закрытый сосуд с исследуемым раствором подсоединяли с помощью съёмных металлических переходников к вакуумной установке, дважды вакуумировали при температуре жидкого азота и под вакуумом заполняли очищенным углекислым газом

в координатах $G_{\text{CH}_2\text{OHCOOH} \cdot \text{C}_{60}\text{O}_2 - \text{C}_{60}\text{O}_2}$, причем за исходные величины брали результаты выходов гликолевой кислоты, показанные на кривой 1. Оказалось, что выход e_{aq} составляет $5,0 \pm 0,51/100$ эВ. Полученная величина выхода e_{aq} находится в согласии как с предсказаниями диффузионной теории радиолиза воды, так и с данными, полученными Ульрихом и Уолкером [8] методом повторной абсорбционной спектроскопии черенковского излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капустин И. А., Гергалов В. И., Канащ В. А. и др.—Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 252.
2. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1973, № 3, с. 3.
3. Шубин В. Н., Долин П. И.—Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 382.
4. Ben-Naim A.—J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3240.
5. Лященко А. К., Борина А. Ф.—Ж. структурной химии, 1971, т. 12, с. 964.
6. Бяков В. М. Механизм радиолиза воды.—Материалы совещания по радиационной химии МГУ имени М. В. Ломоносова, 22—24 мая 1968 г.—М., 1970, с. 5.
7. Бугаенко Л. Т., Бяков В. М., Лебедев Я. С.—Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 327.
8. Ульрих М. М., Уолкер Д. К. Симпозиум по радиационной химии водных систем.—Тез. докл.—М., 1973, с. 4.

Поступила в редакцию
26.01.79.

Кафедра радиационной химии
и химической технологии

УДК 581.133+581.132

Н. А. ЛЕМЕЗА

ГЛИКОЛАТОКСИДАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ СУБКЛЕТОЧНЫХ СТРУКТУР ПРОРОСТКОВ РЖИ И ЯЧМЕНЯ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ pH СРЕДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭКЗОГЕННОГО ГЛИКОЛАТА

На основании того, что активность гликолатоксидазы (ГО; ЕС 1.1.3.1) в этиолированных листьях может быть увеличена путем выдерживания их с гликолевой кислотой в темноте [1], а также данных Калвина с сотр. [2] о том, что гликолевая кислота появляется среди ранних продуктов фотосинтеза, Толберт [1] пришел к заключению, что фотоактивация оксидазы совершается вследствие адаптации листьев к потреблению образующейся в результате фотосинтеза гликолевой кислоты. Однако оказалось, что для получения активного фермента из этиолированных проростков не обязательно их освещать или выдерживать с гликолатом. Достаточно лишь растереть листья с фосфатным буфером, к которому добавлен гликолат [3]. Тем не менее вопрос о насыщающей концентрации субстрата ГО является принципиальным, поскольку известно [4], что для разных объектов она значительно варьирует, особенно у растений C_3 - и C_4 -типа. В частности, одной из вероятных причин неудачных попыток установления присутствия ГО в растениях кукурузы [5] может быть различная концентрация субстрата. Представляется малоубедительным заключение об отсутствии оксидазы при ее определении с 0,1 М гликолата [5]. Как показано [4], эта концентрация во много раз выше оптимальной, в то время как при добавлении в инкубационную смесь 0,003 М гликолата активность фермента у кукурузы всего в 4—5 раз ниже, чем у растений фасоли и ячменя.

В этой связи целью нашего исследования было выяснить влияние pH среды и различных концентраций экзогенного гликолата на активность данного фермента в субклеточных структурах проростков ржи и ячменя.

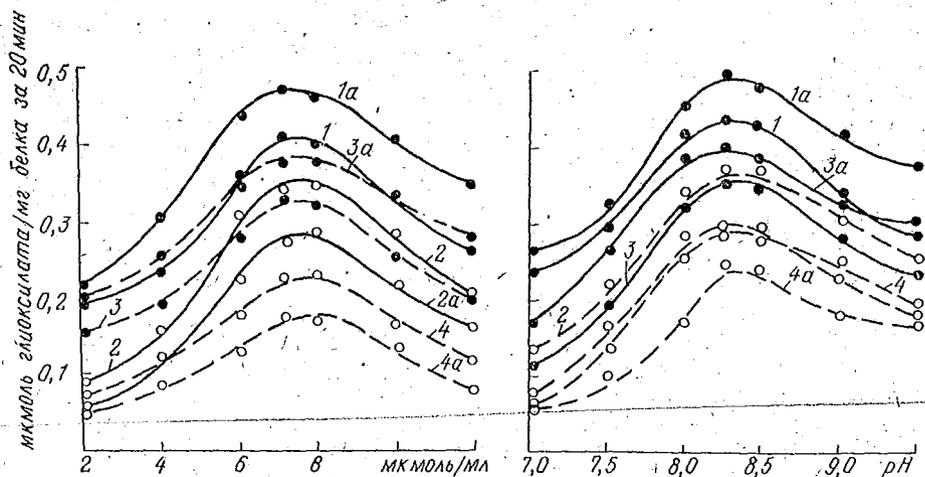


Рис. 1. Изменение скорости образования гликолата в гомогенате (1—4) и пластидах (1а—4а) зеленых (1, 3) и этиолированных (2, 4) проростков ржи и ячменя в зависимости от концентрации экзогенного гликолата:

1, 1, а, 2, 2, а — рожь; 3, 3, а, 4, 4, а — ячмень

Рис. 2. Зависимость гликолатоксидазной активности гомогената и пластид проростков ржи и ячменя от рН среды (обозначения те же, что и на рис. 1)

Объектами исследования служили 7—8-дневные этиолированные и зеленые проростки ржи и ячменя, выращенные на водопроводной воде в лабораторных люминостатах при освещенности 10 тыс. люкс с режимом 16 ч освещения и 8 ч темноты.

Субклеточные структуры выделяли дифференциальным центрифугированием [6]. Чистоту полученных структур контролировали микроскопированием и биохимическим тестированием. Активность ГО определяли по [7].

Проведенные опыты показали (рис. 1), что в пластидной фракции и гомогенате максимальная активность ГО проявляется при добавлении в инкубационную смесь 7—8 $\mu\text{mole/ml}$ гликолата. Такая же закономерность отмечена и для фракции ядер, выделенных из этиолированных и зеленых проростков ржи и ячменя. Отклонение в ту или другую сторону этого показателя приводит к резкому снижению гликолатоксидазной активности.

Определение рН-оптимума активности ГО в различные периоды года для ядер и пластид не выявили гетерогенности ферментной системы по этому показателю. В широком пределе рН удавалось обнаружить лишь один ее пик. Измерения проводили в трис-НСl и фосфатном буферах, рН — оптимумы различных фракций приведены на рис. 2.

Максимальная активность ГО в случае использования фосфатного буфера наблюдалась при рН 8,3—8,5. Более низкая гликолатоксидазная активность отмечена в трис-НСl буфере, что согласуется с данными других исследователей [8], показавших, что трис-НСl буфер способствует ингибированию активности фермента примерно на 30% по отношению к фосфатному. В то же время результаты Зелитча и Очоа [9] свидетельствуют о том, что активность ГО выше в трис-НСl буфере. Расхождение данных, вероятно, можно объяснить тем, что в опытах были использованы различные объекты неодинакового возраста, и сравнивать такого рода результаты не представляется возможным.

Дальнейшие исследования показали, что смена условий освещения,

т. е. переход растений с темноты на свет и наоборот, не оказывала заметного влияния на величину оптимальной концентрации субстрата и рН среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tolbert N. E., Cohen M. S.— J. Biol. Chem., 1953, v. 204, № 2, p. 639.
2. Benson A. A., Calvin M.— J. Exptl. Bot., 1950, v. 1, p. 63.
3. Колесников П. А., Эменова С. В.— Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 1, с. 152.
4. Зайцева М. Г., Воробьева Е. А., Серсенбаев Б.— Физиол. растений, 1971, т. 18, вып. 4, с. 760.
5. Moss D. N.— Plant Physiol., 1967, v. 42, № 10, p. 1463.
6. Лёмежа Н. А., Вечер А. С.— Физиол. растений, 1977, т. 24, вып. 3, с. 453.
7. Колесников П. А.— Биохимия, 1962, т. 27, вып. 2, с. 193.
8. Baker A. L., Tolbert N. E.— Biochim. Biophys. Acta, 1967, v. 131, № 1, p. 179.
9. Zelitch I., Oscho S.— J. Biol. Chem., 1953, v. 201, № 2, p. 707.

Поступила в редакцию
15.06.79.

Кафедра ботаники



Наши юбиляры

ЮРИЙ КОНСТАНТИНОВИЧ ФОМИЧЕВ (К 50-летию со дня рождения)



Исполнилось 50 лет со дня рождения заведующего кафедрой микробиологии биологического факультета, доктора медицинских наук, профессора Юрия Константиновича Фомичева.

Ю. К. Фомичев родился в г. Чистополе Татарской АССР. После окончания средней школы в Минске поступил в 1948 г. в Минский государственный медицинский институт, который окончил с отличием в 1954 г. Уже во время учебы в институте Юрий Константинович много времени посвящал научной работе на кафедре микробиологии. Научные исследования Ю. К. Фомичев продолжил как аспирант кафедры микробиологии под руководством проф. Б. Я. Эльберта. Блестяще защитив кандидатскую диссертацию, Ю. К. Фомичев с 1958 г. работал в Институте эпидемиологии и микробиологии Минздрава БССР, где прошел путь от младшего научного сотрудника до руководителя лаборатории.

В 1960 г. Ю. К. Фомичев командирован в Москву в Институт эпидемиологии и микробиологии имени Гамалеи Минздрава СССР, где под руководством проф. Д. М. Гольдфарба сформировалась группа молодых исследователей, которые впервые в на-

шей стране начали исследования по генетике бактерий и их вирусов. Юрий Константинович за короткое время становится одним из известных специалистов в области генетики микроорганизмов в нашей стране. По возвращении в Минск Ю. К. Фомичев создает в Институте эпидемиологии и микробиологии Минздрава БССР группу генетиков микроорганизмов, заложив таким образом фундамент для развития этой области биологии в нашей республике.

Ю. К. Фомичев, затрачивая много времени и сил на организацию научных исследований, на создание и укрепление лаборатории общей вирусологии и микробиологии, успешно защищает в 1966 г. докторскую диссертацию по теме «Действие алкилирующих веществ на фаги, бактерии и систему фаг-клетка». Ему присваивается ученая степень доктора медицинских наук, а вскоре и звание профессора.

С 1967 г. научная и педагогическая деятельность Ю. К. Фомичева связана с Белгосуниверситетом имени В. И. Ленина. В течение двух лет Ю. К. Фомичев заведовал Проблемной НИЛ экспериментальной биологии, где благодаря его энергии была создана вначале группа, а затем отдел молекулярной генетики микроорганизмов. Юрий Константинович активно включается и в учебный процесс, разрабатывает курс генетики бактерий, который затем блестяще читает на биологическом факультете. С 1969 г. Ю. К. Фомичев заведует кафедрой микробиологии, продолжая руководить на общественных началах лабораторией. Стремясь сблизить научные исследования с практикой, Ю. К. Фомичев устанавливает тесные контакты с рядом прикладных институтов. В 1974 г. был организован Минский опорный пункт ВНИИ генетики и селекции микроорганизмов Главмикробиопрома СССР, и Юрий Константинович становится его директором.

Крупный организатор науки, Ю. К. Фомичев известен как ученый генетик не только в нашей стране, но и за рубежом. Под руководством Ю. К. Фомичева и при личном его участии разрабатывались вопросы действия противоопухолевых препаратов на генетический аппарат бактерий и бактериофагов, а также вопросы эпидемиологии факторов

лекарственной устойчивости и бактериоциногенности кишечных бактерий. Большой вклад сделан Ю. К. Фомичевым в выяснение механизма рекомбинационного процесса и мутагенеза у бактерий. Под его руководством выполняются исследования по генетическому изучению некоторых родов грамотрицательных бактерий с целью разработки методов получения промышленных штаммов, продуцентов биологически активных веществ.

Ю. К. Фомичев — автор более 120 научных работ, он участвовал в работе крупных Всесоюзных и Международных конгрессов, съездов и конференций, работает в нескольких союзных координационных советах по крупным научным проблемам, в том числе и в межведомственном совете ГКНТ СМ СССР и Президиума АН СССР «Молекулярная биология и генетика». За свою длительную педагогическую деятельность Ю. К. Фомичев подготовил большой отряд высококвалифицированных специалистов, среди которых 8 кандидатов наук.

Ю. К. Фомичев активно участвует в общественной жизни как член совета факультета, научно-технических советов Минвуза БССР и СССР и ряда других общественных организаций; Юрий Константинович неоднократно избирался в партбюро факультета.

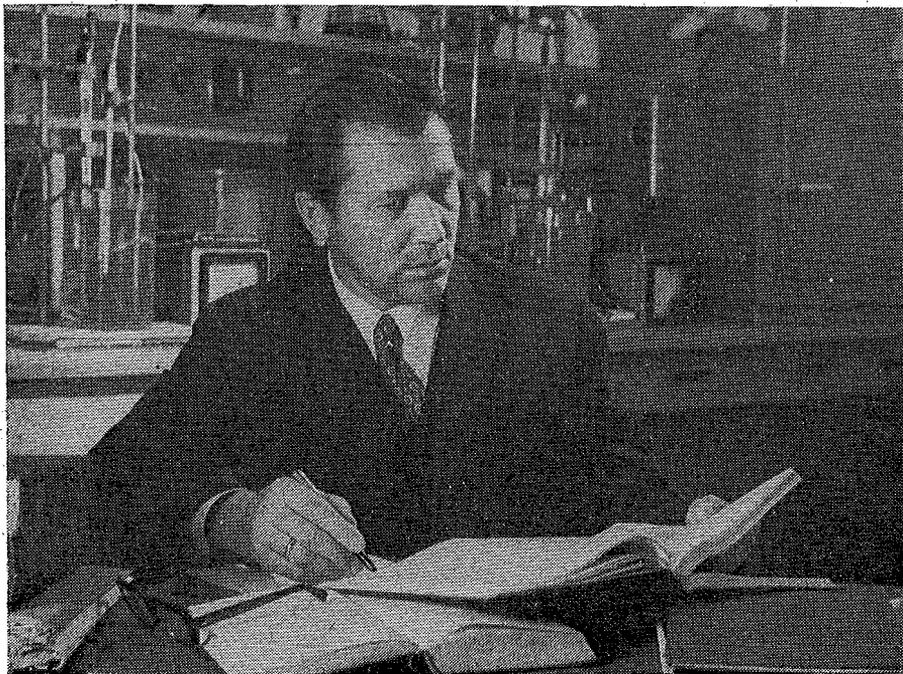
Ю. К. Фомичев находится в расцвете творческих сил, и коллектив студентов, преподавателей, сотрудников биологического факультета и всего университета сердечно поздравляет его с юбилеем, желает дальнейших успехов в развитии науки и благородном деле подготовки высококвалифицированных специалистов, долгих лет творческой и счастливой жизни.

ФЕДОР НИКОЛАЕВИЧ КАПУЦКИЙ (К 50-летию со дня рождения)

Исполнилось 50 лет со дня рождения первого заместителя министра высшего и среднего специального образования Белорусской ССР, заведующего лабораторией физико-химии целлюлозы Научно-исследовательского института физико-химических проблем БГУ имени В. И. Ленина, профессора Федора Николаевича Капуцкого.

Федор Николаевич Капуцкий родился 10 января 1930 г. в деревне Селивановка Молодечненского района Минской области. В 1949 г. поступил в БГУ имени В. И. Ленина на химический факультет. Еще в студенческие годы Федор Николаевич начал научно-исследовательскую работу в области химии целлюлозы под руководством академика М. М. Павлюченко. После окончания аспирантуры и защиты кандидатской диссертации Федор Николаевич работал на кафедре физической химии университета, где вел курс лекций «Коллоидная химия». В период 1964—1965 гг. Ф. Н. Капуцкий — заместитель председателя Государственного комитета СМ БССР по координации научно-исследовательских работ; с 1965 по 1973 г. декан химического факультета, с 1971 по 1978 г. Федор Николаевич — заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидной химии БГУ имени В. И. Ленина. В настоящее время Ф. Н. Капуцкий продолжает читать курс коллоидной химии.

Ф. Н. Капуцкий имеет более 150 работ и 15 авторских свидетельств в области фи-



зико-химических превращений и технологии целлюлозы. Ф. Н. Капуцкий является автором широко известного «Пособия по химии», выдержавшего 7 изданий.

Оригинальны его работы в области взаимодействия целлюлозы в различных средах с двуокисью азота, приводящего к структурным и химическим превращениям целлюлозы, которые сопровождаются изменением ее активности и реакционной способности ко многим последующим превращениям. В работах Ф. Н. Капуцкого установлен ряд новых эффектов и закономерностей по межмолекулярному взаимодействию, термодинамике, фазовым переходам, деструктивным и активационным процессам в системах целлюлоза — двуокись азота — растворитель. Эти и другие исследования в смежных областях позволили Ф. Н. Капуцкому создать научные предпосылки синтеза новых полимерных материалов на основе целлюлозы. Среди них модифицированная монокарбосилцеллюлоза, лекарственные препараты, адсорбенты, волокна и пленки. Для создания технологии ряда промышленных материалов в последнее время под руководством Ф. Н. Капуцкого изучается поведение смесей и сополимеров целлюлозы со многими синтетическими волокнообразующими полимерами.

Широка и многогранна педагогическая деятельность Федора Николаевича Капуцкого; под его руководством защищено 6 кандидатских диссертаций.

Велики заслуги Ф. Н. Капуцкого в развитии химического образования в БССР, в создании и обосновании научных направлений — НИИ — физико-химических проблем при БГУ имени В. И. Ленина.

Много сил и времени Ф. Н. Капуцкий отдает общественной деятельности, пропаганде научных и прикладных химических знаний.

В 1976 г. Ф. Н. Капуцкому присвоено звание «Заслуженный работник высшей школы БССР».

Широкий кругозор, большая работоспособность, чутье к новому, увлеченность и оптимизм, присущие Ф. Н. Капуцкому, создали ему заслуженный авторитет и уважение среди коллег и широкой научной и педагогической общественности.

Горячо и сердечно поздравляем Федора Николаевича Капуцкого и желаем ему доброго здоровья и новых творческих успехов на благо нашей Родины.

**В. П. Мардыкин, В. Ф. Тикавый,
И. Г. Тищенко**

РЕФЕРАТЫ

УДК 100.0

Ленинские идеи о связи философии и естествознания и их методологическое значение. Карако П. С.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Вскрывается сущность ленинской оценки естествознания, его место в борьбе материализма и идеализма, в формировании научного мировоззрения. Подчеркивается значение философии диалектического материализма для развития некоторых отраслей современного естествознания и критики механистической и идеалистической методологии.

Библ. 22 назв.

УДК 541.15

Особенности радиационно-химического карбоксилирования метилового спирта. Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Найдено, что продуктами радиационно-химического карбоксилирования метилового спирта являются гликолевая и глиоксильная кислоты. Исследована зависимость выхода продуктов радиолитического разложения от концентрации метанола в водных растворах, показано влияние структуры на выход продуктов. Оценена роль \bar{e}_s в образовании гликолевой кислоты и иона $(\text{CH}_3\text{O})^+$ в образовании глиоксильной.

Библ. 15 назв., табл. 2.

УДК 541.147

О фотохимических процессах в пленочных системах галогенид кадмия — галогенид меди (I). Макаревич Е. Б., Кузьмичев А. А., Каратаева Т. П., Свиридов В. В., Кулагин Д. Г., Журавлев В. К.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Совместным напылением галогенида кадмия с хлоридом или бромидом меди (I) получены оптически прозрачные гетерогенные пленочные структуры, чувствительные к УФ-области спектра. На пленках CdCl_2 — CuCl толщиной 2 мк фотоиндуцированное увеличение оптической плотности (ΔD) составляет 0,8—1 ед. $\Delta D=0,2$ достигается при действии световой энергии $2 \cdot 10^{-1}$ Дж/см² ($\lambda=365$ нм). Проведено исследование фотоэлектрических свойств пленок CdCl_2 — CuCl .

Библ. 3 назв., ил. 2.

УДК 541.124.16+539.219.3

Влияние состава феррита и газовой фазы на самодиффузию металлических компонентов в феррите никеля. Ляшевич А. С., Кононюк И. Ф.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Изучена самодиффузия радиоактивных железа-59 и никеля-63 в поликристаллическом феррите никеля с избытком железа (53 и 59 мол% Fe_2O_3) на воздухе, в кислороде и азоте в интервале температур 1100—1250 °С. Показано, что с введением минерализирующей добавки V_2O_5 в количестве 1—4 мол% при температурах 1100—1400 °С скорость диффузии никеля в NiFe_2O_4 увеличилась в 2—20 раз, а железа на 2—3 порядка.

Библ. 6 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 778.342+546.824

О возможности получения обращенных изображений на палладийсодержащих фотослоях на основе поливинилового спирта. Данильченко Е. М., Свиридов В. В.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Установлена возможность получения обращенных изображений на фотографических слоях, содержащих в качестве светочувствительного компонента смесь PdCl_2 ($3,5 \cdot 10^{-6}$ г/см² Pd) и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ($3,5 \cdot 10^{-6}$ г/см² Fe), распределенных в среде поливинилового спирта, при использовании никелевого физического проявления. Обращение достигается за счет обработки экспонированного фотослоя слабощелочным раствором формальдегида, что приводит к образованию центров вуали и дезактивации фотолитических частиц палладия. Чувствительность слоев при получении обращенных изображений в пять раз меньше, чем при негативном варианте проявления, γ составляет 0,8—1,3, плотность изображения 1,6—1,8.

Библ. 5 назв., ил. 2.

УДК 541.183.2

Сорбция фенола и анилина ионитом АП-2-8П из растворов бромидов различной ионной силы. Станкевич И. Б., Скороход О. Р.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Изучено поглощение фенола и анилина анионитом АП-2-8П в бромидной форме из растворов бромидов различной ионной силы (0,1—2,0). Рассчитаны коэффициенты

высаливания. Обсуждено влияние величины заряда катиона соли, а также природы катиона и аниона на распределение фенола и анилина между фазой ионита и раствора.

Библ. 7 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 547.458.81 : 456.174 : 541.183

Декристаллизация и деполимеризация природной целлюлозы под действием окислов азота. Бобровский А. П., Герт Е. В., Капуцкий Ф. Н.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Изучено изменение структуры и степени полимеризации различных видов природной целлюлозы под действием жидких окислов азота. Показано, что в результате кратковременного контакта с жидкими окислами азота целлюлозный материал претерпевает глубокую декристаллизацию и деполимеризацию. На рентгенограммах декристаллизованной целлюлозы фиксируются слабые признаки полиморфного превращения целлюлозы-I в целлюлозу-II. Различные виды природной целлюлозы с различной исходной СП (от 1150 до 2700) после 1 мин контакта с окислами азота и водной отмывки характеризуются близкими значениями СП (300—330). Степень деполимеризации исходного материала можно регулировать в довольно широких пределах, вводя в окислы азота различное количество ингибитора деполимеризации. Величина снижения СП в процессе обработки не оказывает заметного влияния на степень декристаллизации целлюлозы.

Библ. 13 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 661.728.89

Исследование аммиачных комплексов монокарбоксилцеллюлозы и ее солей. Борисенко Е. М., Капуцкий Ф. Н., Ермоленко И. Н.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Исследована способность поглощения аммиака монокарбоксилцеллюлозой (МКЦ) и ее солями (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}). Методами ДТА, ТГ и химического анализа показано, что сорбция аммиака МКЦ и ее солями происходит с участием кислотных COOH -групп и металла. Солевые формы МКЦ сорбируют аммиака больше, чем H -форма.

Библ. 4 назв., ил. 3, табл. 1.

УДК 547.415.3

Синтез эпоксиальдегидов. Тищенко И. Г., Гринкевич В. Г.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Взаимодействием 2,3-эпоксипропанола и 2-этил-2,3-эпоксипропанола с первичными аминами получены эпоксиальдегиды. Показано, что в качестве промежуточных продуктов при этом образуются нестабильные эпокси- N , N -ацетали, которые содержат в молекулах по два атома активного водорода. При нагревании эпокси- N , N -ацетали разрушаются с образованием эпоксиальдегидов, а при взаимодействии с HCl образуют эпоксиальдегид и соль соответствующего амина.

Библ. 8 назв., табл. 3, ил. 1.

УДК 547.279.1.572.6

Конденсация p -метилфенилфенилтиоэфира с альдегидами ароматического ряда. Малашко П. М., Тищенко И. Г.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Конденсацией p -метилфенилфенилтиоэфира с бензальдегидом, p -хлор-, m -, p -нитро-, p -бромбензальдегидами в присутствии хлористого водорода получены 1-арил-2-фенилтио-3-(p -метилфенил)-1-хлорпропаноны-3, которые дегидралируются до 1-арил-2-фенилтиопропен-1-онов-3. Последние гладко эпоксируются щелочной перекисью водорода, образуя 2-арил-3-(p -метилбензил)-3-фенилтиооксираны. (Продолжение. См.: Малашко П. М., Тищенко И. Г., Субоч В. П.—Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, № 6, с. 97.)

Библ. 3 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 576.851.1.095

Накопление биомассы и внеклеточного белка штаммами *Pseudomonas* при культивировании на минеральных средах с этанолом. Рябушко Т. А., Пархомец М. И.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Исследована способность некоторых штаммов *Pseudomonas* накапливать биомассу и внеклеточный белок на минеральных средах с этанолом. Установлено, что эта способность зависит от состава питательных сред. Органические добавки способствуют большему накоплению биомассы, но не увеличивают выхода внеклеточного белка. Некоторые штаммы псевдомонад выделяют в среду до 60% общего белка, синтезируемого клеткой. Количественное содержание внеклеточного белка в бесклеточной культуральной жидкости может быть значительно повышено путем внесения в среду веществ, влияющих на проницаемость клеточной стенки бактерий.

Библ. 6 назв., табл. 4.

УДК 577.472+578.08

Продолжительность развития ветвистоусых раков и пищевые условия. Крючков А. Н. М., Рыбак В. Х.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Изучалось влияние различных концентраций хламидомонасы на продолжительность постэмбрионального развития дафний. В экспериментах наблюдалась четкая связь скорости развития рачков с биомассой водорослей вплоть до 5 мг/л сухого веса. Показано, что при удовлетворении пищевых потребностей животных, продолжительность развития не зависит от трофических условий опыта.

Библ. 4 назв., табл. 1, ил. 2.

УДК 577.15

Активность изоферментов лактатдегидрогеназы головного мозга и сердечной мышцы крыс при добавлении катехоламинов и адrenoблокаторов *in vitro*. Орел Н. М., Пикунев А. Т.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Установлено, что адреналин, норадреналин, обзидан и фентоламин, добавляемые к эпоатам изоферментов ЛДГ-1 и ЛДГ-5 головного мозга и сердечной мышцы в конечных концентрациях от $1 \cdot 10^{-9}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М в пробу, не влияют на активность исследованных изоферментов.

Библ. 7 назв., ил. 1, табл. 1.

УДК 556.537

Гидроморфологические особенности водохранилищ Белоруссии. Базыленко Г. М., Лопух П. С.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Рассмотрены гидроморфологические особенности водохранилищ Белоруссии на фоне зональной морфологической типизации; приведена их классификация по генезису образующих котловин и система показателей, характеризующих поверхность и водную массу водохранилищ.

Библ. 11 назв., ил. 1, табл. 2.

УДК 628.113

Водный баланс Вилейского водохранилища. Лопух П. С., Лапко В. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Рассматривается водный баланс Вилейского водохранилища в первые годы его эксплуатации в составе Вилейско-Минской водной системы (1975—1977). Для более точного учета стока воды через водосбросные сооружения головного гидроузла при расчете зависимости расхода воды от величины открытия затворов и напора предложены переходный коэффициент 1,05. Для получения оперативной информации рекомендуется сокращенная формула водного баланса.

Библ. 5 назв., ил. 2, табл. 1.

УДК 910.1:551.40

Системный анализ природно-территориального комплекса как мелиоративного объекта. Ковриго П. А., Яцухно В. М.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Обсуждаются общие принципы применения системного подхода к анализу сложного географического объекта — природно-территориального комплекса (ПТК). Рассматривается частный пример выявления взаимосвязей между компонентами комплекса при изменении водного режима болотного ПТК.

Библ. 6 назв., ил. 2.

УДК 631.445.12(476)

Изменение кислотности почв на мелиоративном объекте в верховьях реки Ясельды. Зайко С. М., Кудло Т. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Приводятся результаты четырехлетних наблюдений (1974—1978) за изменением кислотности почв под влиянием осушительной мелиорации на стационаре в верховьях реки Ясельды. Установлено, что под влиянием мелиорации изменяется кислотность не только осушенных торфяно-болотных почв, но и почв смежных территорий; направление этих изменений на разных типах почв неодинаково.

Библ. 6 назв., табл. 1.

УДК 536.42

Определение теплоемкости и энтальпии фазового превращения KBF_4 . Володкович Л. М., Петров Г. С., Вечер Р. А., Козыро А. А., Гусаков А. Г., Вечер А. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Методом тройного теплового моста в интервале температур 400—650°С определена температурная зависимость теплоемкости KBF_4 и энтальпии фазового превращения этого

соединения; $\Delta H_{древь}$ определена также методом количественной термографии. Величины энтальпий хорошо согласуются друг с другом и с литературными данными.

Библ. 8 назв., табл. 1.

УДК 541.15

О начальном выходе электронов при γ -радиолизе водно-метанольных растворов CO_2 . Петряев Е. П., Капустин И. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Исследован γ -радиолиз 3-М растворов метилового спирта при комнатной температуре с переменным содержанием CO_2 в растворе. Показано, что повышенные выходы первичных и конечных продуктов радиолиза связаны с влиянием структурной упорядоченности растворов на процесс радиолиза. Найдено, что начальный выход электронов в воде при γ -радиолизе составляет $5,0 \pm 0,5$ 1/100 эВ.

Библ. 9 назв., ил. 1.

УДК 581.133+581.132

Гликолатоксидазная активность субклеточных структур проростков ржи и ячменя при изменении pH среды и концентрации экзогенного гликолата. Демеза Н. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1980, № 1.

Установлено, что в пластидной фракции и гомогенате максимальная активность гликолатоксидазы (ГО) наблюдается при добавлении в инкубационную среду 7—8 мкмоль/мл гликолата и pH 8,3—8,5. Такая же закономерность отмечена и для фракции ядер, выделенных из этиолированных и зеленых проростков ржи и ячменя. Смена условий освещения не оказывала заметного влияния на смещение в ту или иную сторону величины оптимальной концентрации субстрата и pH среды.

Библ. 9 назв., ил. 2.

ПРАВИЛА ПОДГОТОВКИ РУКОПИСЕЙ ДЛЯ ОПУБЛИКОВАНИЯ В ЖУРНАЛЕ

1. Статья должна быть изложена с предельной краткостью, окончательно отредактирована и оформлена. Статья является оригиналом для печати.

2. Статьи, напечатанные на машинке (не портативной) через два интервала с полями не менее 4 см на одной стороне листа, представляют в редакцию в двух экземплярах.

3. Объем статьи не должен превышать 8 страниц машинописного текста (включая приложения) и 3 рисунков; кратких сообщений — 3 страниц и 2 рисунков.

4. К статье должны быть приложены: акт экспертной комиссии, рекомендация кафедры, реферат статьи (до 0,25 стр. машинописного текста) и сведения об авторе (место работы, должность, адрес, рабочий и домашний телефоны).

5. Особое внимание следует обращать на тщательность и аккуратность внесения в текст математических и химических формул, на оформление таблиц, списка литературы, рисунков и подписей к ним. Следует избегать повторения в тексте данных, содержащихся в таблицах и графиках, а также представления численных результатов одновременно в виде таблиц и графиков.

6. Формулы и буквенные обозначения необходимо аккуратно и разборчиво вписать в два экземпляра от руки черными чернилами и разметить синими чернилами: греческие буквы обвести красными; латинские, набираемые курсивом, подчеркнуть волнистой чертой; прописные двумя черточками снизу ($\underline{\underline{A}}$), строчные — двумя черточками сверху ($\overline{\overline{a}}$).

7. Следует различать буквы $\underline{\underline{O}}$ (прописную), $\overline{\overline{o}}$ (строчную), и 0 (ноль), для чего буквы $\underline{\underline{O}}$ и $\overline{\overline{o}}$ подчеркивают двумя черточками и ноль отмечают квадратной скобкой снизу ($\underline{\underline{O}}$, $\overline{\overline{o}}$, 0). Необходимо различать в написании буквы $\underline{\underline{l}}$ (эль), $\overline{\overline{e}}$, а также $\underline{\underline{i}}$ и $\overline{\overline{j}}$ (йот),

для чего $\underline{\underline{i}}$ пишут, как римскую единицу, подчеркивая ее двумя черточками снизу. Векторы подчеркивают черными чернилами одной чертой сверху. Математические символы \cos , \lg и др., набираемые прямым шрифтом, и химические символы элементов ($\underline{\underline{H_2O}}$, $\underline{\underline{Ag}}$ и т. д.) отмечают квадратной скобкой снизу. Показатели степени и индексы, а также надстрочные знаки отмечают дугой $A^{\underline{2}}$ (для верхнего индекса) и $\underline{A^2}$ (для нижнего).

8. Для формул и символов, а также между ними следует оставлять достаточные пробелы в тексте.

9. Необходимо придерживаться Международной системы единиц (СИ).

10. Рисунки представляют в двух экземплярах в виде графиков, схем, фотографий отдельно от текста; фотографии, отпечатанные на глянцевой бумаге с накатом, должны иметь четкое и контрастное изображение. Чертежи и схемы выполняют тушью на плотной белой бумаге или кальке 150×200 мм. На обороте карандашом необходимо указать фамилию автора, название статьи и номер рисунка.

11. Таблицы (обязательно с заголовками) и подписи к рисункам следует печатать на отдельных листах. Кривые на рисунках нумеруются арабскими цифрами, которые расшифровываются в подписях к рисункам. Представление одного и того же материала в виде таблиц и рисунков не допускается. Места для таблиц и рисунков необходимо указать на полях рукописи.

12. Ссылки на литературу даются в порядке цитирования (порядковый номер в квадратных скобках). Список литературы (прилагается на отдельном листе) должен быть оформлен следующим образом:

а) для книг: фамилия и инициалы автора, полное название книги, место издания, год издания, страницы;

б) для журнальных статей: фамилия и инициалы автора, принятое сокращенное название журнала, год издания, том, номер выпуска, страницы (например, с. 15).

13. Ссылки на неопубликованные работы, диссертации и авторефераты не допускаются.

14. В конце статьи (после литературы) ставится название кафедры, где выполнена работа. Статью должны подписать все авторы.

15. В случае возвращения статьи автору на доработку первоначальный текст статьи необходимо вернуть в редакцию. При задержке статьи автором на месяц и более первоначальная дата поступления не сохраняется.

16. Редакция посылает автору одну корректуру. Изменения и дополнения как в тексте, так и в рисунках не допускаются. Корректура за подписью автора и датой ее подписания сдается в редакцию в течение двух дней с момента ее получения.

17. Статьи, оформленные с нарушением «Правил», редакция не принимает.