

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՐ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

Զ Ե Կ Ո Ւ Յ Ց Ն Ե Ր
Д О К Л А Д Ы

XVII, № 3

1953

Խմբագրական կոլեգիա

Գ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ իսկական անդամ,
Ա. Լ. ԹԱԽՏԱԶՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ,
Վ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ իսկական անդամ
(պատ. խմբագիր), Ա. Լ. ՄՆԶՈՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ թղթա-
կից անդամ, Ա. Գ. ՆԱԶԱՐՈՎ, ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից
անդամ, Ս. Գ. ՆԵՐՍԻՍՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ իսկական
անդամ:

Редакционная коллегия

В. А. АМБАРЦУМЯН, действ. чл. АН Арм. ССР
(отв. редактор), Г. С. ДАВТЯН, действ. чл. АН
Арм. ССР, А. Л. МНДЖОЯН, чл.-корресп. АН
Арм. ССР, А. Г. НАЗАРОВ, чл.-корресп. АН
Арм. ССР, М. Г. НЕРСИСЯН, действ. чл. АН
Арм. ССР, А. Л. ТАХТАДЖЯН, чл.-корресп.
АН Арм. ССР.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՐ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ

Ե Ր Ե Վ Ա Ն

Е Р Е В А Н

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Ֆիզիկական քիմիա

Հ. Հ. Չալքիլյան, Ե. Ն. Աբանասյան, Պերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկան 61

Բժշկություն

Կ. Ա. Քյանդարյան և Հ. Ս. Մանուսաթյան, Սրտի ուսումնասիրման ռենտգենյան նոր մեթոդ 63

Շինարարական տեխնիկա

Վ. Ա. Ստեփանյան, Շարվածքի կարանի ամրությունը 75

Բիոքիմիա

Վ. Գ. Մխիթարյան, Ս. Գ. Շուբուրյան և Է. Ա. Հովակիմյան, Մի շարք պիրիմիդինային հիմքերի ազդեցությունը պիրոկատեխինի վրա 81

Քյուրեղաբանություն

Լ. Ա. Վարդանյանց, Հայկական ՍՍՌ ԳԱ թղթակից անդամ, Զուգահեռ միակցումները և նրանց առնչությունը կրկնակների հետ զույգ համաչափության առանցք ունեցող բյուրեղներում 87

Ֆիզիոլոգիա

Լ. Ս. Ղամբարյան, Ժամանակը որպես կեղևի փոխարկման ֆակտոր՝ մարդու մոտ 91

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физическая химия

О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян, Кинетика реакций перекисей с аминами 65

Медицина

К. А. Кяндарян и Г. С. Манусаджян, Новый метод рентгенологического исследования сердца (кимофлюорография) 73

Строительная техника

В. А. Степанян, Прочность шва кладки 75

Биохимия

В. Г. Мхитарян, С. Г. Шукурян и Э. А. Авакимова, Действие некоторых производных пиримидина на процесс окисления пирокатехина 81

Кристаллография

Л. А. Варданянц, чл.-корресп. АН Арм. ССР, Параллельные сростки и их отношение к двойникам у кристаллов с четной осью симметрии . . . 87

Физиология

Л. С. Гамбарян, Время, как фактор коркового переключения у человека . . 91

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

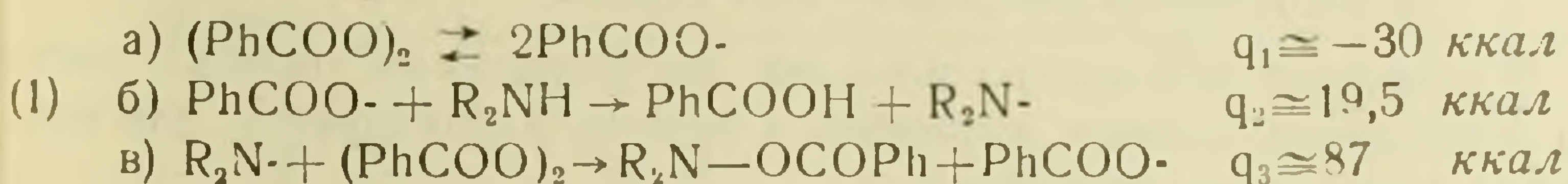
О. А. Чалтыкян и Е. Н. Атанасян

Кинетика реакций перекисей с аминами

III. Возникновение свободного радикала дифенилазота при взаимодействии
 дифениламина с перекисью бензоила

(Представлено Г. Х. Бунятыаном 18 X 1952)

Найденная нами низкая энергия активации (¹) (10,4 ккал) реакции диэтилового амина с перекисью бензоила возможна либо в том случае, если одна из реагирующих молекул образует с молекулами растворителя кинетически весьма активный комплекс, либо же в том случае, если в промежуточных процессах участвуют свободные радикалы. В последнем случае промежуточные элементарные процессы выражались бы следующей схемой:



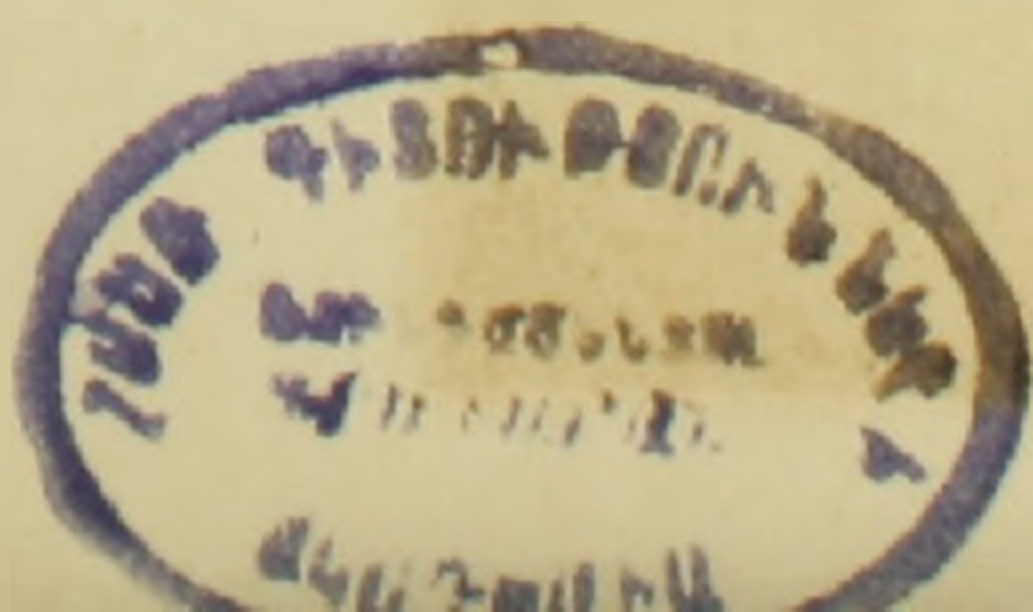
(тепловые эффекты элементарных процессов рассчитаны из значений энергии соответствующих связей (²)). Схема (1), соответствуя суммарному уравнению С. П. Гамбаряна, объясняет также кажущиеся отклонения, наблюдаемые последним (³) в случае дифениламина и одним из нас (⁴)—в случае дибензиламина.

Справедливость схемы (1), в частности стадии (б), легко можно проверить, изучая реакцию дифениламина с перекисью бензоила, т. к. в этом случае свободный радикал $\text{R}_2\text{N}\cdot$ (дифенилазот) и методы его идентификации хорошо известны (⁵).

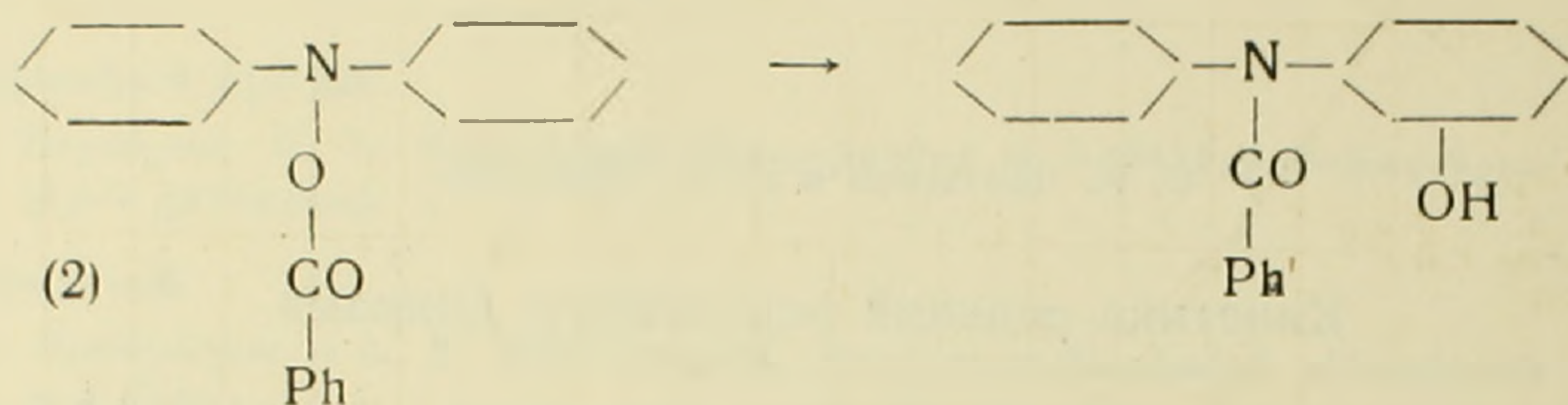
Настоящая статья посвящена изложению результатов предварительного исследования кинетики реакции дифениламина с перекисью бензоила.

Так как дифениламин обладает чрезвычайно слабыми щелочными свойствами ($K_{15} = 7,6 \cdot 10^{-14}$) и следить за ходом реакции титрованием амина кислотой в данном случае невозможно, то мы изучали скорость этой реакции, определяя концентрацию перекиси бензоила нодометрически.

Наши определения показали, во-первых, что как в эфирном,



так и в ацетоновом и бензольном растворах реакция дифениламина с перекисью бензоила протекает не по простому бимолекулярному закону: расход перекиси бензоила значительно больше, чем это следует из бимолекулярной схемы С. П. Гамбаряна, принимавшего (3), что изолированный им N-бензоил-о-окси-дифениламин является продуктом внутримолекулярной перегруппировки первично образовавшегося О-бензоил-N—N-дифенилгидроксиламина:



Данные наших опытов изображены на рис. 1.

Кривая I показывает теоретический ход концентрации перекиси во времени, в предположении, что реакция бимолекулярна, а кривая II показывает истинный ход концентрации перекиси во времени на основании опытных данных.

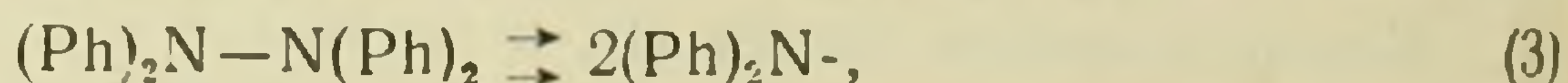
Анализ показал, что после завершения реакции в растворах с избытком перекиси, на один моль прореагировавшего дифениламина вошло в реакцию перекиси бензоила:

в эфирном растворе — 1,69 молей.

в ацетоновом растворе — 1,66 молей.

В процессе реакции во всех 3-х растворителях окраска раствора постепенно темнела, переходя в бурую, характерную для соединений хиноидного строения¹.

Нашей второй задачей было качественное экспериментальное доказательство возникновения свободного радикала дифенилазота в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила в соответствии со схемой (1б). Известно (7), что тетрафенилгидразин расщепляется на свободные радикалы дифенилазота:



и что радикалы эти при взаимодействии с концентрированной серной кислотой образуют окрашенную в фиолетовый цвет соль дифенилдифенохинондиамония $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle = \langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle = \text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5] \text{SO}_4\text{H}$. Мы убедились в этом, проводя опыт с синтезированным нами тетрафенилгидразином в ацетоновом растворе: действительно, в присутствии серной кислоты появлялось характерное зелено-фиолетовое окрашивание.

Те же опыты мы провели: (а) с дифениламином в ацетоновом

¹ С. П. Гамбарян предполагал образование N-бензоил-р-окси-дифениламина, который он в чистом виде не изолировал.

(и бензольном) растворе, (б) с перекисью бензоила в ацетоновом (и бензольном) растворе. В обоих случаях, как и следовало ожидать, серная кислота не вызывала окрашивания раствора, но стоило приливать раствор (а), содержащий серную кислоту к раствору (б),

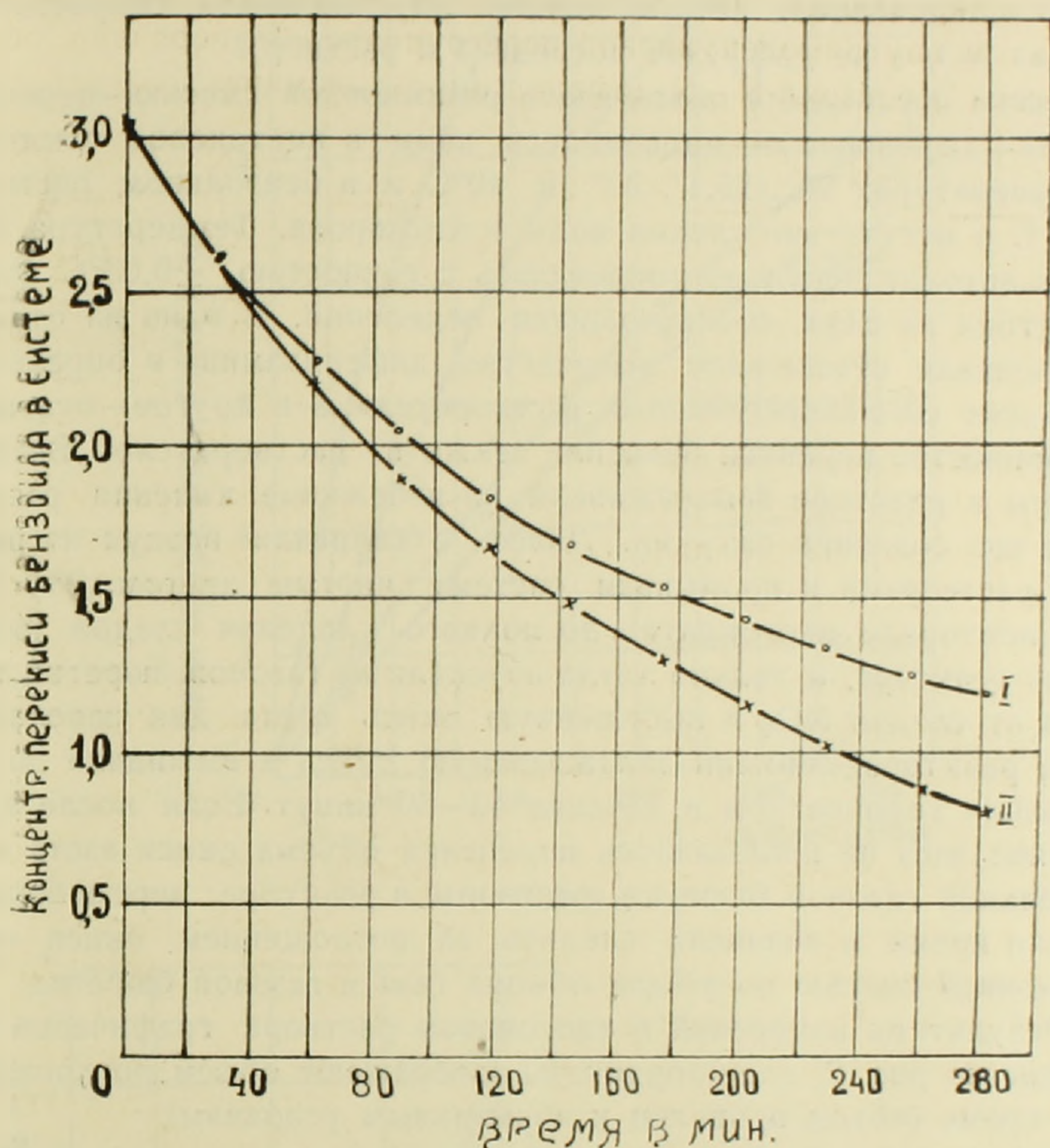
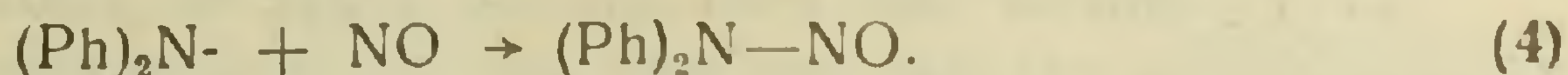


Рис. 1.

как сейчас же появлялась характеризующая свободный радикал $(Ph)_2N$ — зелено-фиолетовая окраска, которая со временем сгущалась. Таким образом нами качественно доказано возникновение свободного радикала $(Ph)_2N$ — в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила.

Нашей третьей задачей было количественное экспериментальное доказательство возникновения $(Ph)_2N$ — в результате взаимодействия дифениламина с перекисью бензоила. Известно (7), что свободный радикал $(Ph)_2N$ — легко вступает в реакцию с квазирадикалом-окисью азота, образуя дифенилнитрозамин:



Если справедлива схема (1) элементарных процессов изучаемой нами реакции, то а) окись азота должна поглощаться нашей реакционной

смесью, б) скорость поглощения окиси азота должна возрастать при увеличении концентрации как амина, так и перекиси в растворе и в) скорость поглощения окиси азота должна возрастать экспоненциально с повышением температуры (т. к. медленный химический процесс возникновения $(Ph)_2N\cdot$ должен обуславливать скорость поглощения NO, а не диффузия последней в раствор).

Опыты поглощения окиси азота реакционной смесью—перекись бензоила+дифениламином проводились нами в ацетоновом растворе при температурах 20°, 25,1°, 30° и 40°C и в бензольном растворе при 20°C в отсутствии следов воды и кислорода. Температура термостата автоматически регулировалась с точностью $\pm 0,03^\circ\text{C}$. Реактор состоял из двух сообщающихся отделений. В одно из отделений помещали отвешенное количество дифениламина в определенном объеме свежеперегнанного растворителя, а в другое—отвешенное количество перекиси бензоила также в растворителе. Вначале растворы в реакторе замораживали во избежание кипения растворителя при создании вакуума. Далее, откачивали воздух из реактора с растворами и промывали систему чистым азотом. Эту операцию повторяли многократно до полного удаления следов кислорода из реактора, и только тогда впускали из газовой бюретки промытую от следов NO₂ и высушенную окись азота для заполнения объема реактора, снимали охлаждающую смесь и выжидали до выравнивания температуры в течение 40—50 минут. Если после этого в течение часа не наблюдалось изменения объема окиси азота в измерительной газовой бюретке, растворы в реакторе перемешивали, засекали время и начинали следить за поглощением окиси азота реакционной смесью по убыли объема газа в газовой бюретке.

Результаты измерений в ацетоновом растворе графически изображены на рис. 2, где координаты изображают объем поглощенной NO и время (объем приведен к нормальным условиям).

Как видно из графика, при всех четырех температурах реакционная смесь в ацетоне поглощает окись азота. С повышением температуры скорость поглощения возрастает экспоненциально (рис. 3). Необходимо отметить, что в отдельности ни ацетон, ни ацетоновый раствор перекиси, ни ацетоновый раствор дифениламина не поглощают окиси азота (не считая незначительного растворения).

Таблица 1 и рис. 4 иллюстрируют зависимость скорости поглощения NO от степени разведения ацетонового раствора перекиси и дифениламина при 30°C.

Зависимость скорости поглощения окиси азота от концентраций перекиси и дифениламина в бензольном растворе при 20°C иллюстрируют рис. 5 и таблица 2.

Хотя условия опыта на данном этапе не дают достаточно воспроизводимых результатов для вывода строго количественной зависимости скорости поглощения от концентраций амина и перекиси,

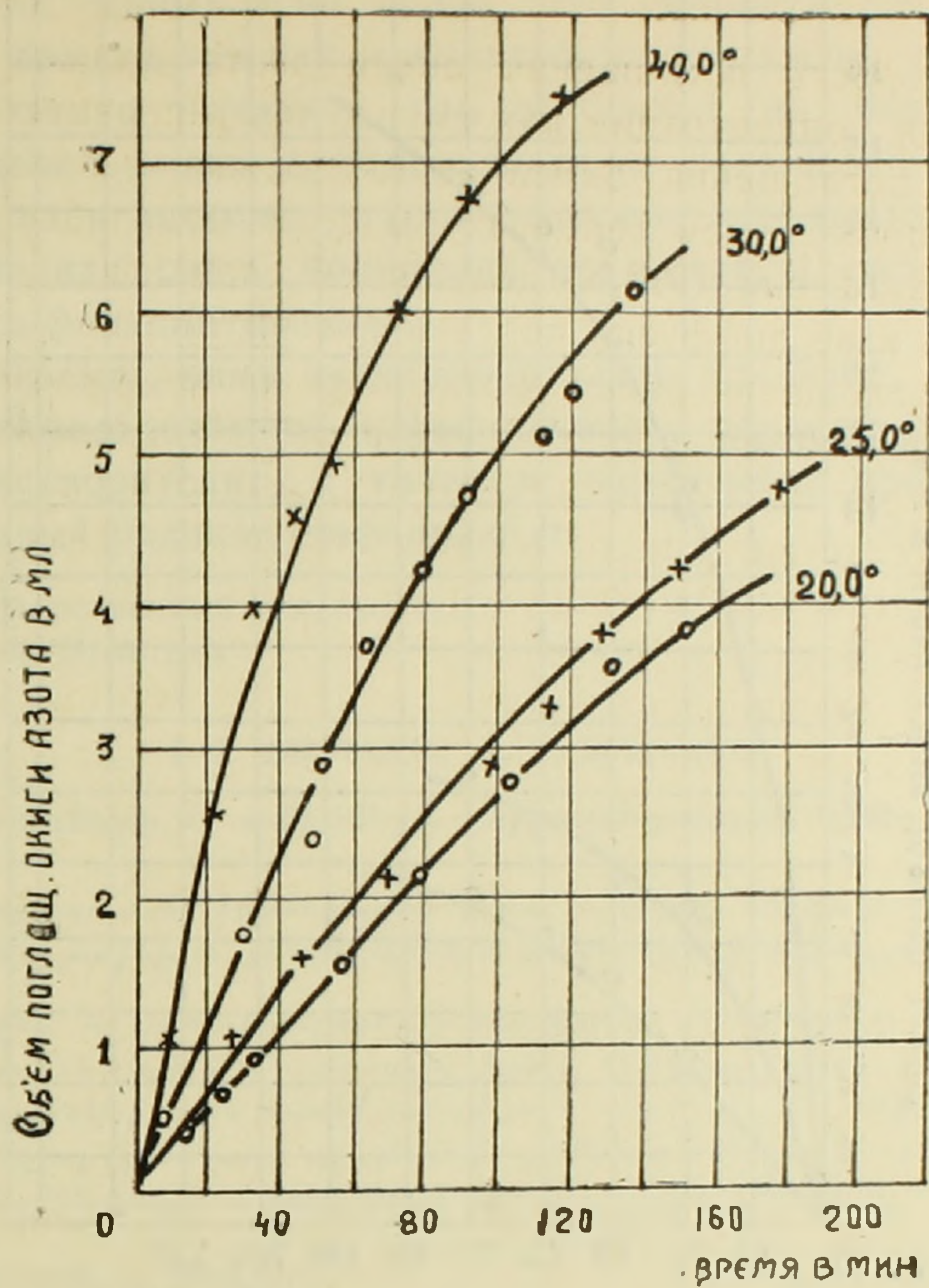


Рис. 2.

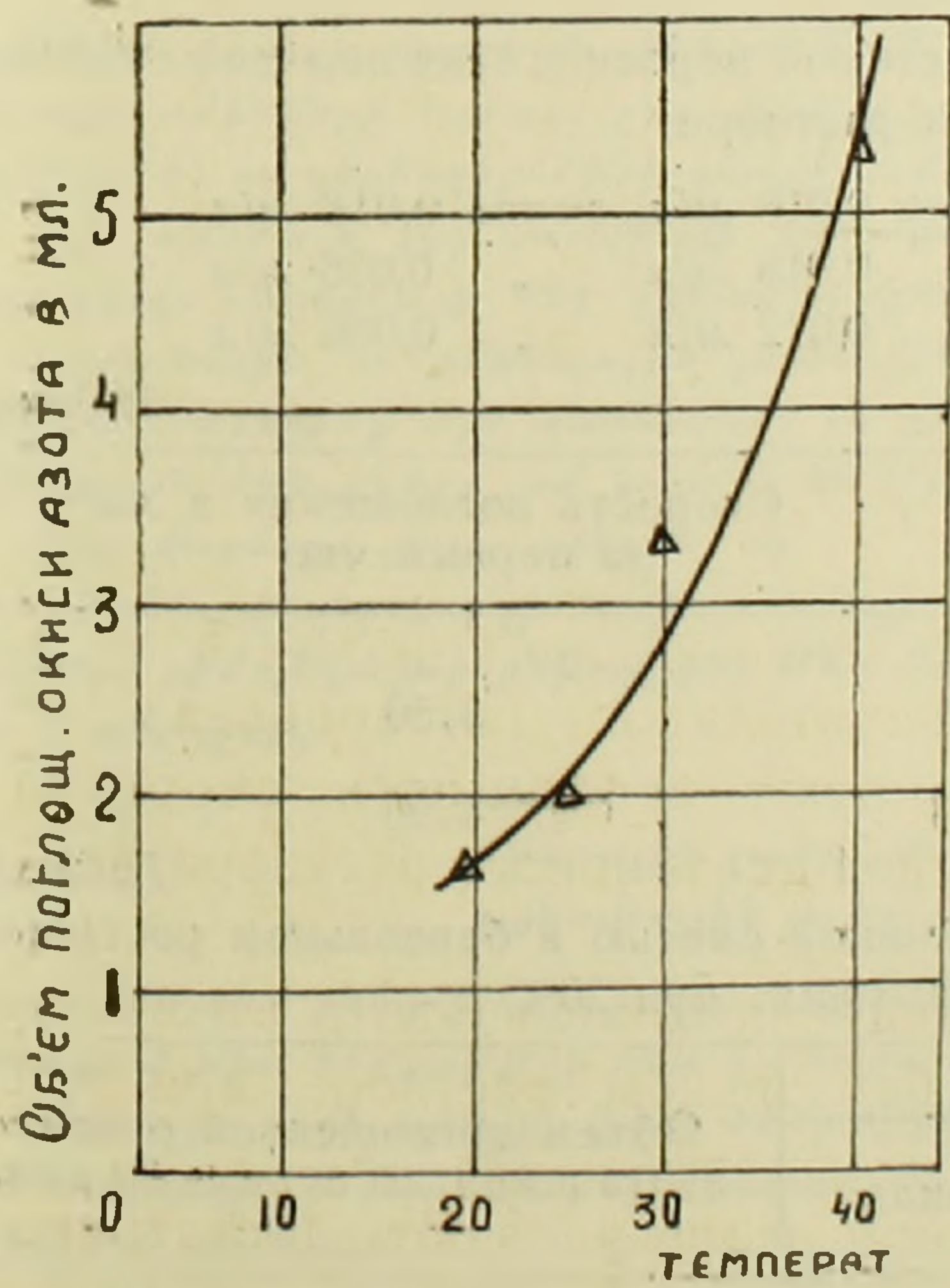


Рис. 3.

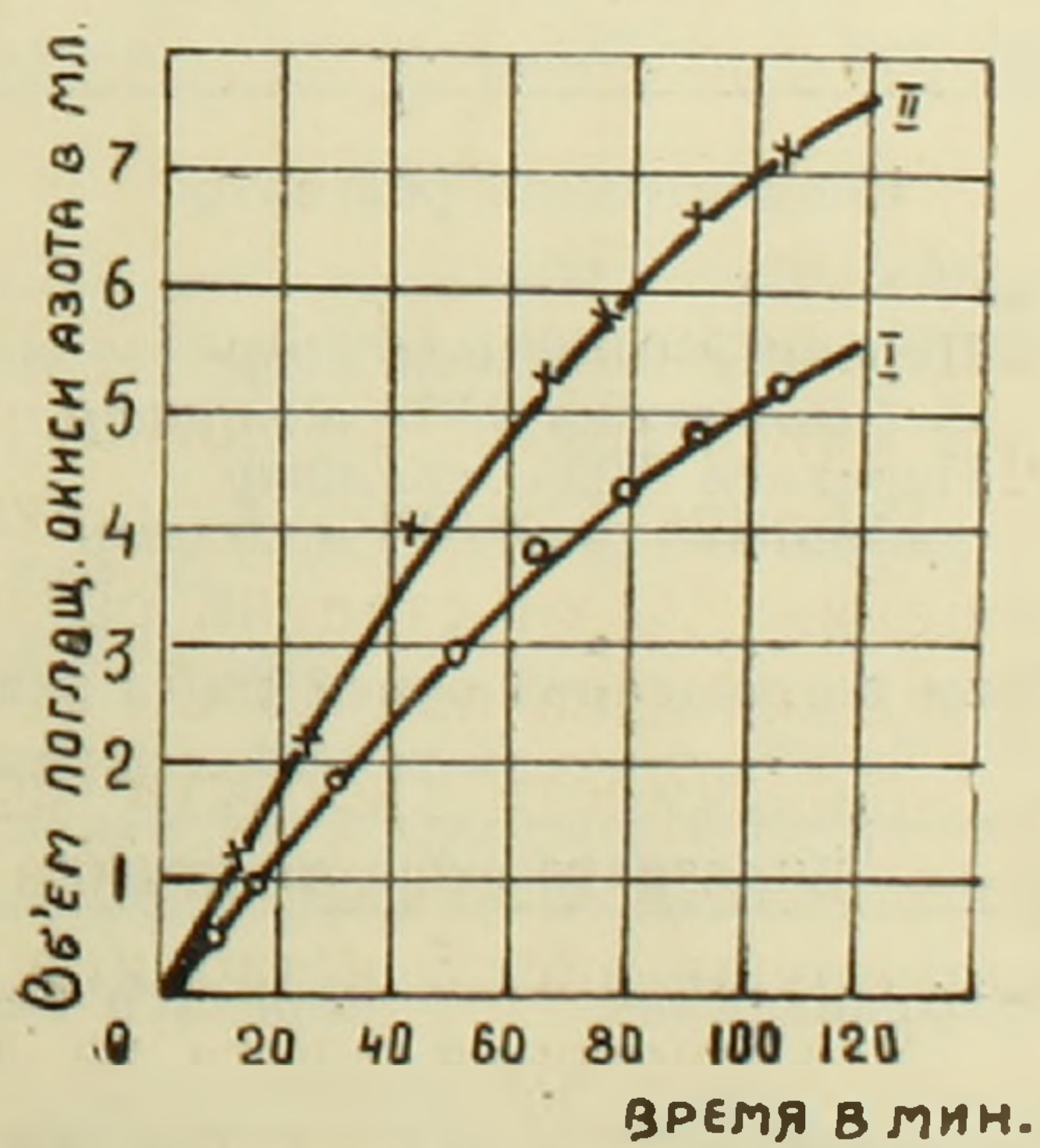


Рис. 4.

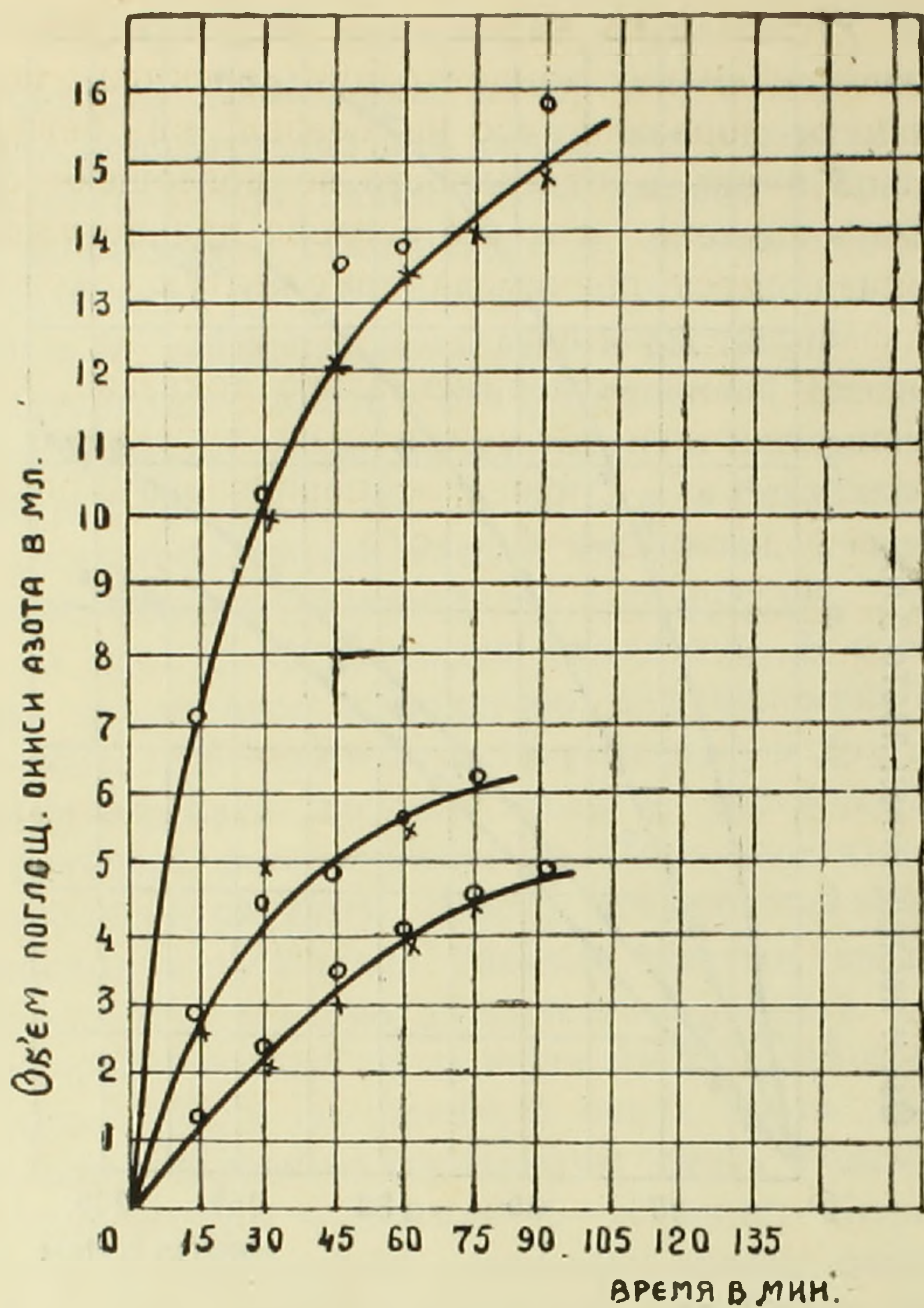


Рис. 5.

Скорость поглощения NO реакционной системой перекиси бензоила-дифениламина в бензольном растворе.

1.	Начальные концентрации:	перекиси	0,018 м/л.,	амина	0,018 м/л
2.	"	"	0,018 м/л	"	0,036 м/л
3.	"	"	0,072 м/л	"	0,036 м/л

Таблица 1

Концентрации реагентов	Скорость поглощения в мл за первый час
1. Перекиси 0,018 мол/литр дифениламина 0,036 мол/литр	3,50
2. Перекиси 0,025 мол/литр дифениламина 0,050 мол/литр	4,96

Таблица 2

Объем поглощенной окиси азота реакционной смесью в бензольном растворе в течение первых 90 минут при 20°C

Концентрации в мол/литр		Объем поглощенной окиси азота в мл. за первые 90 мин.
дифениламина	перекиси бензоила	
0,018	0,018	1,88
0,036	0,018	6,56
0,018	0,036	6,46
0,036	0,072	16,34

однако из этих данных ясно видно, что скорость поглощения NO возрастает с повышением как концентрации перекиси, так и амина.

Особые опыты показали, что ни бензол, ни бензольные растворы перекиси и амина в отдельности не поглощают окиси азота. Как при опытах в ацетоне, так и в бензоле при поглощении окиси азота реакционная смесь принимала яркожелтую окраску, характерную для дифенилнитрозамина.

Таким образом, нами экспериментально доказано, что действительно, при взаимодействии дифениламина с перекисью бензоила в различных растворителях, в качестве первичного продукта образуется свободный радикал дифенилазот.

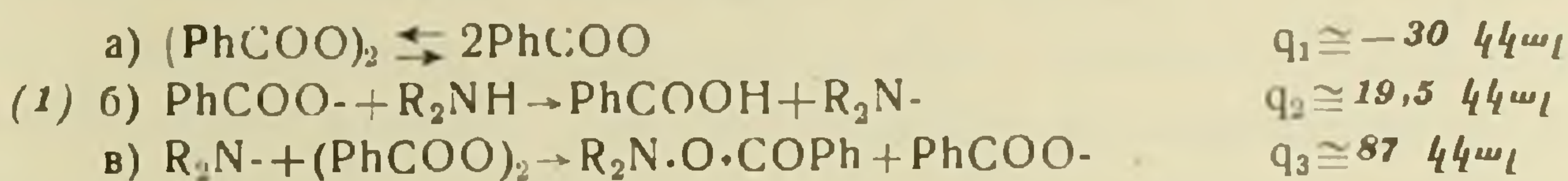
Ереванский государственный университет
им. В. М. Молотова

Հ. Հ. ԶԱԼԹԻԿՅԱՆ, Է. Ն. ԱՅԱՆԱՍՅԱՆ

Պերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկան

Հաղորդում 3. Դիֆենիլազոտ ազատ ռադիկալի առաջացումը
դիֆենիլամինի ու բենզոիլպերօքսիդի ռեակցիայի ընթացքում

Դիֆենիլամինի ու բենզոիլպերօքսիդի ռեակցիայի ակտիվացման էներգիայի ցածր (10,4 կկալ) լինելը (1) կարելի է բացատրել երկու ենթադրությամբ. կամ ռեակցիոյ մոլեկուլներից մեկը կինետիկորեն ակտիվ կոմպլեքս է առաջացնում լուծիչի հետ, կամ այդ ռեակցիայի միջանկյալ էլեմենտար սլոգեսներն ընթանում են ազատ ռադիկալների մասնակցությամբ: Վերջին դեպքում ռեակցիայի սխեման կլինի հետևյալը.



այս սխեման համապատասխան լինելով Ս. Պ. Դամբարյանի գումարային հավասարմանը՝ ակֆատիկ ամինների համար, ընդունակ է բացատրելու նաև դիտված շեղումները դիֆենիլամինի (3) ու դիբենզիլամինի դեպքերում:

Այս սխեմայի (6) ստադիայի արդարացիությունը մեր կողմից փորձնականորեն ապացուցվեց, ռեակցիայի մեջ դնելով դիֆենիլամինը բենզոիլպերօքսիդի հետ եթերային, ացետոնային ու բենզոլային լուծույթներում մինչև 40° ջերմաստիճանում: Դիֆենիլամինն ընտրեցինք այն պատճառով, որ դիֆենիլազոտ ազատ ռադիկալը և նրա իդենտիֆիկացման մեթոդները լավ հայտնի են (5):

Մեր փորձերը ցույց տվեցին, որ

ա) բենզոիլպերօքսիդի ծախսը ավելի մեծ է, քան այդ համապատասխանում է ռեակցիայի բիմոլեկուլար ընթացքին: Մեկ մոլ ռեակցիայի մեջ մտած ամինի հետ փոխազդել է պերօքսիդ

եթերային լուծույթում 1,69 մոլ

ացետոնային լուծույթում 1,66 մոլ,

բ) մինչդեռ բենզոիլպերօքսիդի և դիֆենիլամինի ացետոնային լուծույթներն առանձին վերցրած խիտ ձմրաթթվի հետ գունավոր ռեակցիա չեն տալիս, այդ երկու լուծույթները իրար վրա ավելացնելիս խիտ ձմրաթթվի ներկայությամբ առաջանում է $(\text{Ph})_2\text{N}$ -ազատ ռադիկալի համար բնորոշ, կապտականաչ գունավորում, որը քանի գնում ավելի ինտենսիվ է դառնում:

գ) Դիֆենիլամին-բենզոիլպերօքսիդ խառնուրդը ացետոնային ու բենզոլային լուծույթներում կլանում է ազոտի օքսիդ և լուծույթը գունավորվում է, դիֆենիլնիտրոզա-

մինին բնորոշ, ղեղին ղույնով: Աղոտի օքսիդի կլանման արագությունն աճում է թե՛ առինի և թե՛ պերօքսիդի կոնցենտրացիայի աճման հետ:

դ) Աղոտի օքսիդի կլանման արագության և ջերմաստիճանի միջև էքսպոնենցիալ կախում գոյություն ունի:

Բերված բոլոր փաստերը ցույց են տալիս, որ իրոք ղիֆենիլամին-բենզոիլպերօքսիդ ռեակցիայի առաջնային էլեմենտար ակտի արդյունքը ղիֆենիլազոտ ազատ ռադիկալն է:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян и А. С. Сарксян, ДАН Арм. ССР, т. XV № 1, 23 (1952). ² Ландольт, Phys. Chem. Tab. Eg. II в. 1614; Eg III с 2871. ³ С. П. Гамбарян, Вег. 42, 4003, 1909. ⁴ О. А. Чалтыкян, Изв. Гос. у-та Арм. ССР, № 5, 253 (1930). ⁵ Г. Виланд, А. 381, 211, 1911. ⁶ Л. Гаттерман, Г. Виланд, Практич. работы по орг. химии, Госхимиздат, 1948, стр. 397.

МЕДИЦИНА

К. А. Кяндарян и Г. С. Манусаджян

Новый метод рентгенологического исследования сердца
(кимофлюорография)

(Представлено В. А. Фанарджяном, чл.-корр. АН Арм. ССР, 9 X 53)

Исследованиями отечественных авторов (В. В. Зоднев) доказана ценность флюорографии как эффективного метода массового рентгенологического исследования, производимого с целью предварительного отбора лиц, у которых подозревается наличие легочной и сердечной патологии. Последующим доисследованием обычными клинико-рентгенологическими методами уточняется первоначальный диагноз. Несмотря на большие успехи флюорографии этот метод, однако, еще не исчерпал всех своих возможностей, поскольку он ограничивается только определением морфологических изменений сердечной тени. Исключительно важные для диагностики функциональные изменения сердца и, в частности, изменения его пульсаторных движений, являющихся отображением сократительной и тонической функций сердечной мышцы, обычная флюорография не определяет.

В мае 1953 года по инициативе одного из нас (К. А. Кяндарян) было осуществлено сочетание флюорографического метода с рентгенокимографическим. *Рентгенокимофлюорография* (сокращенно — *кимофлюорография*), насколько нам известно из доступной литературы, другими авторами еще не была произведена. Кимофлюорография по сравнению с обычной флюорографией имеет преимущество, заключающееся в возможности при флюорографическом исследовании определять и функциональное состояние сердца.

Кимофлюорография возможна лишь на базе крупнокадровой флюорографии. Мелкокадровая флюорография, дающая сильно уменьшенное (свыше десятка раз) изображение кимограммы, оказалась совершенно непригодной для этой цели, так как зубцы были не видны. Предварительно мы, путем изменения фотокамеры и оптической части находящегося в нашем распоряжении флюорографа, стали получать крупнокадровые флюорограммы (9 × 12 см). Крупнокадровая флюорография имеет перспективу развития ввиду ряда преимуществ перед мелкокадровой флюорографией (К. А. Кяндарян и Г. С. Манусаджян).

На полученных нами кимофлюорограммах сердца размером 9×12 см невооруженным глазом видны зубцы пульсаторных движений сердца (рис. 1), можно определить форму и амплитуду их, что дает возможность использовать те весьма ценные функциональ-

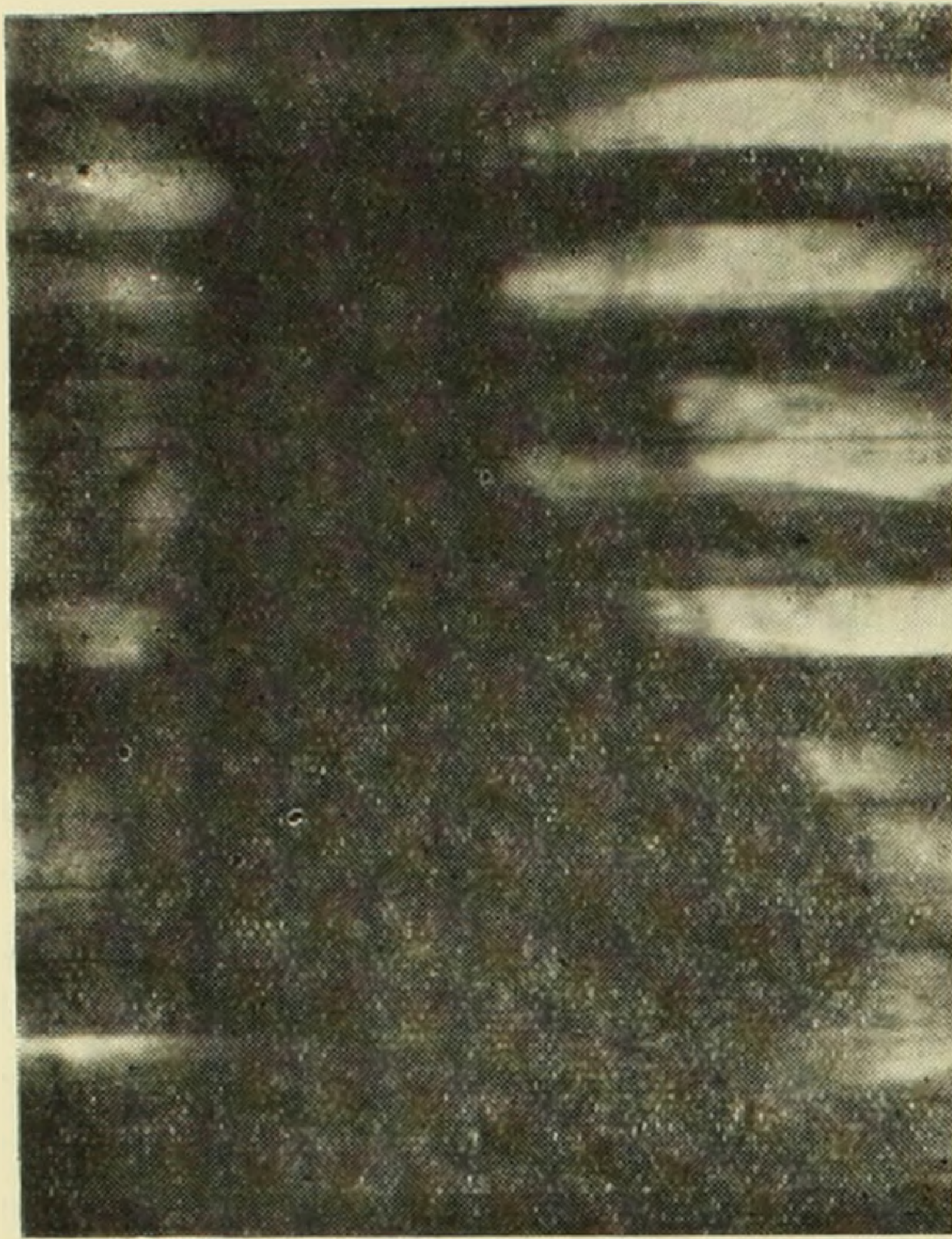


Рис 1.

ные данные, которые выявляются при помощи рентгенокимографии.

Таким образом, благодаря кимофлюорографии возможно одним и тем же аппаратом сочетать флюорографическое исследование сердца с рентгенокимографическим, что является дальнейшим шагом на пути улучшения диагностики сердечно-сосудистых заболеваний при профилактических групповых исследованиях. Кимофлюорография, позволяющая дополнить флюорографическое исследование сердца определением функционального состояния этого органа, весьма ценна также и тем, что дает значительную экономию пленочного материала.

Например, по сравнению с обычной рентгенокимографией, производимой на пленках размером 24×30 см и 30×40 см, крупнокадровая кимофлюорография обходится соответственно в 6—9 и более раз дешевле.

Учитывая все это и обращая особое внимание на широкие возможности, открывающиеся перед кимофлюорографией в деле более тщательного изучения сердечных больных при групповых исследованиях, можно предположить, что этот метод в будущем окажет определенную услугу здравоохранению.

Кафедра рентгенологии Ереванского медицинского института
и Институт рентгенологии и онкологии
Минздрава Армянской ССР

Կ. Ա. ՔՅԱՆԴԱՐՅԱՆ ԵՎ Ն. Ս. ՄԱՆՈՒՍԱՋՅԱՆ

Սրտի ռենտգենագիտական ու կինոֆլուորագրական հետազոտության մեթոդ

Մենք վերափոխելով ֆլյուորոգրաֆի որոշ մասեր հնարավորություն ստեղծեցինք այդ նույն ապարատի օգնությամբ կատարել կինոֆլյուորոգրաֆիա (ռենտգենոկինոֆլյուորոգրաֆիա), որը հնարավորություն է տալիս միաժամանակ օգտագործելու ինչպես ռենտգենոկինոգրաֆիայի, նույնպես և ֆլյուորոգրաֆիկ մեթոդի առավելությունները:

СТРОИТЕЛЬНАЯ ТЕХНИКА

В. А. Степанян

Прочность шва кладки

(Представлено А. Г. Назаровым 17 IV 1953)

Изучение механизма формирования шва кладки, с учетом основных факторов, обуславливающих его прочность и деформативность, весьма важно для повышения прочности и монолитности каменной конструкции.

Задачу эту можно положительно разрешить практическим приложением достижений в области физики и физической химии (^{1, 2}).

Прочность шва кладки как на разрыв, так и на срез и на изгиб обуславливается прочностью сцепления между частицами как раствора, так и камня (когезия) и прочностью сцепления раствора с камнем (адгезия).

Изучение каждой из этих прочностей в отдельности, например, прочности камня на разрыв, прочности раствора на разрыв и прочности физико-химической связи раствора с камнем, безусловно представляет интерес, но пользуясь данными такого изучения нельзя определить прочность шва на разрыв, т. е. мы не можем сказать, что прочность шва будет равна наименьшей из них. Условия формирования шва зависят от целого ряда факторов, которые могут коренным образом менять характеристики сцепления между собственными частицами как раствора, так и камня (у контакта), а также сцепления раствора с камнем.

Приведем следующие примеры:

а) прочность фельзитового туфа на разрыв значительно выше, чем прочность обыкновенного вулканического туфа невысоких марок (75—100); между тем, при испытании шва образцов, изготовленных из обыкновенного вулканического туфа, отрыв по частицам камня происходит при значительно больших напряжениях, чем при испытании образцов, изготовленных из фельзитового туфа. Следовательно, в данном случае прочность сцепления между частицами камня, определенная испытанием камня на разрыв, не может служить фактором, обуславливающим прочность шва;

б) при данной активности вяжущего, подобрав соответствующий состав раствора, мы заранее, с небольшими отклонениями, мо-

жем получить раствор желаемой прочности (марки), который при данном режиме твердения будет иметь заданную прочность на сжатие и на разрыв. В шве кладки раствор находится во взаимодействии с камнями и прочность его может коренным образом меняться. Так, один и тот же раствор состава 1 : 0,4 : 5 (цем. : изв. : пес.), имеющий совершенно четкие прочностные характеристики ($R_{сж} = 46 \text{ кг/см}^2$ и $R_p = 13 \text{ кг/см}^2$), показал прочность шва на разрыв по раствору в образцах, изготовленных из фельзитового туфа, ракушечника и обыкновенного вулканического туфа, соответственно 1,0; 3,0 и 5,3 кг/см^2 . Следовательно, в данном случае, как и в предыдущем, прочность раствора вне шва не может обуславливать прочность шва кладки из камней, сильно отличающихся по своей природе;

в) возьмем вопрос прочности сцепления раствора с камнем (адгезия). Если указанную прочность будем рассматривать как прочность физико-химической связи, то связь эта также весьма существенно зависит от тех условий, которые сопровождают и обуславливают плотность контакта, поверхностные явления, интенсивность реакции новообразований в контакте. Химическая реакция может и вовсе прекратиться, если в шве не будет необходимых для этой реакции условий, в первую очередь влажностных, или если связь в контакте под воздействием объемных изменений раствора будет все время нарушаться. Например, сцепление цементного теста с гранитом при наличии влажной среды, в месячном возрасте достигло 27 кг/см^2 по опытам Н. П. Штейерта⁽³⁾, между тем без наличия влажной среды сцепление получилось только 0,9 кг/см^2 .

Поэтому прочность сцепления раствора с камнем (адгезия), как прочность физико-химической связи, изучаемой вне шва, не может также обуславливать прочность шва, так как в зависимости от условий и влажностного режима, прочность контакта раствора и камня в шве может коренным образом отличаться от таковой вне шва при специально созданных условиях твердения.

Следовательно, при изучении прочности шва, как на разрыв, так и на сдвиг и на изгиб, следует рассматривать и прочность сцепления между частицами самого камня и раствора (когезия) и прочность сцепления в их контакте (адгезия) во взаимной связи под влиянием тех основных факторов, которые сопровождают вызревание шва, начиная с момента его формирования.

Основные факторы, сопровождающих формирование и вызревание шва, описанные в наших предыдущих работах^(4, 5, 6) в основном сохраняют свою силу, и в новых наших исследованиях подтверждены дополнительными фактами. Эти исследования позволили сделать также ряд новых существенных выводов, которые не освещены или освещены в недостаточной степени в указанных работах. Выводы эти в основном следующие.

1. Существующая методика определения прочности раствора испытанием растворных кубиков и восьмерок, изготовленных на по-

ристом основании, приблизила условную прочность раствора (в кубиках и восьмерках) к действительной прочности раствора в кладке для той группы естественных и искусственных камней, которые по абсорбционным свойствам, зависящим от объема и структуры их пор, близки к красному кирпичу, принятому в качестве стандартного основания для изготовления кубиков и восьмерок.

2. Для кладки из камней, существенно отличающихся своими абсорбционными свойствами от стандартного кирпича, условная прочность растворных кубиков и восьмерок сильно отличается от действительной прочности раствора в кладке (например, для кладки из фельзитового туфа и некоторых видов ракушечника, а также камней твердых пород базальта, гранита и др.).

3. Для кладки из обыкновенного вулканического туфа, арктического туфа и красного кирпича с помощью анализа и статистической обработки достаточного количества экспериментальных данных легко установить зависимость между прочностью шва и условной прочностью раствора, так как для кладки из указанной группы камней прочности шва близки между собой. Например, по нашим опытам, для прочности шва на разрыв, линейная зависимость ($S = \alpha R_p$) между прочностью шва и условной прочностью раствора на разрыв достаточно близко подходит к экспериментальным данным при значении $\alpha = 0,47$ (при кладке под заливку).

4. Для группы камней, сильно отличающихся своей природой от стандартного кирпича, установление закономерной зависимости между прочностью шва (да и вообще прочностью кладки) и условной прочностью раствора невозможно.

5. Основной недостаток условной прочности раствора заключается в том, что при испытании кубиков и восьмерок, изготовленных на стандартном пористом основании, в определение прочности раствора вносится положительное влияние вакуума пористого основания, но вовсе не учитываются изменения прочности раствора в шве под влиянием пористых камней во времени. При этом, если для кладки из тех камней, которые по структуре пор создают благоприятный режим для вызревания и твердения раствора (⁶), неучет влияния камня во времени (при пользовании нормативными данными) идет в запас, то для кладки из камней, которые обезвоживают раствор и тем самым прекращают рост прочности раствора, неучет фактора влияния камня на прочность раствора во времени ухудшает положение, поскольку снижение прочности раствора во времени приводит к снижению прочности шва и кладки в целом.

6. В смысле обеспечения требуемой прочности шва следует различать два вида обезвоживания раствора:

а) обезвоживание при сильно водопоглощающих камнях в первые же минуты укладки, когда раствор вследствие быстрой потери свободной воды теряет подвижность. В этом случае при кладке под лопату такая интенсивная потеря опасна, так как не обеспечивается

полный контакт раствора с камнем. При кладке же под заливку, интенсивная потеря свободной воды не только не опасна, но даже положительна в смысле создания более плотного контакта раствора и камня и более плотного скелета самого раствора (4, 5, 6, 7)¹;

б) обезвоживание при наличии даже полного контакта раствора и камня до такой степени, что вследствие отсутствия в растворе достаточного количества воды, гидратация вяжущего и рост прочности как сцепления раствора с камнем (адгезия), так и сцепления между частицами самого раствора (когезия) почти прекращается. Этот вид обезвоживания опасен независимо от способа укладки.

7. Степень обезвоживания раствора шва зависит от количества и структуры пор камня и раствора и невозможно ее установить исходя из интенсивности водопоглощения и водопоглощаемости камня. Например, в наших опытах интенсивно водопоглощающие камни (обыкновенные и арктический туфы и красный кирпич) отсасывают воду из раствора быстрее, фельзитовый же туф значительно медленнее, но последний за продолжительное время отнимает из раствора значительно большее количество воды, чем указанные выше туфы и кирпич. Следовательно, раствор в кладке из фельзитового туфа, в зависимости от соотношения объема камня и раствора, может оказаться сильно обезвоженным.

8. Отсутствие начального интенсивного отсоса воды (вакуумирование) до затвердевания раствора и наличие продолжительного отсоса воды микропорами камня после затвердевания раствора, взаимно обуславливаясь, приводят к непрерывной усадке раствора шва в кладке из фельзитовых камней (6) и низкой прочности сцепления между частицами самого раствора в шве. Это вновь выявленное качество проливает свет на ряд задач, встречаемых на практике строительства.

9. Предложенная нами смазка поверхности камня цементным молоком, с целью цементации частиц камня у поверхности и достижения высокой прочности шва путем уменьшения влияния усадочных объемных изменений раствора (по нашим опытам и по опытам Н. М. Алиева), оказалась более эффективной для бакинского ракушечника в смысле производства работ, чем для фельзитового туфа, так как последний для достижения эффекта требует продолжительного вымачивания или смазки.

10. Первый опыт со смазкой поверхности контакта фельзитового туфа жидким стеклом (силикатирование), с целью цементации слабых частиц камня на поверхности и борьбы против обезвоживания, оказался неудачным вследствие образования в контактах растворимых солей. Опыт силикатирования поверхности камня следует повторить со смазкой жидким стеклом ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{SiO}_2$) и вторым слоем хлористого кальция (CaCl_2) и с промывкой образовавшейся при этом на поверхности камня соли NaCl .

¹ В работы (6) по техническим причинам, возможно, в некоторых экземплярах нет ссылки на работу (7) (см. стр. 216). При обнаружении таких экземпляров просим сообщить в Издательство.

11. Для кладки из фельзитового туфа и аналогичных естественных и искусственных камней наиболее эффективным в смысле ускорения процесса сцепления в контакте между раствором и камнем, а также между частицами самого раствора является применение ускорителей твердения—растворов с солевыми добавками. При наличии этих добавок необходимая прочность шва достигается до обезвоживания раствора, да и степень обезвоживания получается меньше, так как при наличии добавок вследствие диспергирования цементных зерен вокруг вяжущего создается больше адсорбционной влаги, способствующей более интенсивной и продолжительной гидратации вяжущего.

12. Вышеуказанные суждения полностью подтвердились опытами.

Прочность шва кладки в месячном возрасте, с применением для затворения раствора состава 1 : 0,7 : 6,5 (цем. : изв. : пес.) водной вытяжки хлорной извести (плотностью от 1,07 до 1,10), повысилась в среднем для образцов, изготовленных из фельзитового туфа, от 0,4 кг/см² до 1,4 кг/см² и для ракушечника—от 0,3 кг/см² до 1,2 кг/см², т. е. прочность шва с солевой добавкой повысилась по сравнению с прочностью шва без добавки на 250--300%. При этом прочность раствора вне шва повысилась на сжатие от 25,0 кг/см² до 54 кг/см², (на одну ступень) и на растяжение—от 3,8 кг/см² до 11,0 кг/см².

13. Применение в растворе солевых добавок для борьбы против опасности обезвоживания шва и обеспечения его необходимой прочности даст возможность применения фельзитового туфа (и аналогичных камней), обладающего высокими декоративными качествами, в несущих стенах и как облицовочного камня в зданиях и сооружениях, возводимых в сейсмических районах.

14. Предложенные нами солевые добавки в качестве меры борьбы против опасности обезвоживания шва могут иметь применение гораздо шире—не только в кладке из указанных камней, но и для кладки, возводимой в сухих климатических условиях, при высоких температурах, например, в Средней Азии, и, в особенности, в случае применения мелких песков в растворах.

15. Если сравнить применение солевых добавок для кладки в зимних ⁽⁸⁾ и указанных летних условиях, то можно отметить:

В обоих случаях *цель одна*—интенсификация и удлинение срока формирования прочности шва; *средство одно*—солевые добавки; *условия применения*—диаметрально противоположные. Эффект же следует ожидать не меньший, чем для зимней кладки.

16. Прочность шва существенно зависит от влажностного режима его вызревания.

При вызревании шва на цементно-известковом растворе в среде с повышенной влажностью (свыше 90% относительной влажности) прочность шва повышается до 30%.

При этом для образцов, изготовленных из обыкновенного вулканического туфа под заливку на растворе состава 1 : 0,4 : 5 (марка

50), прочность шва достигала при испытании на сдвиг $\tau = 14,7 \text{ кг/см}^2$ и при испытании на изгиб $\sigma_{\text{изг}} = 14,3 \text{ кг/см}^2$.

17. Прочность шва кладки на сдвиг помимо факторов, указанных выше и в работах (4, 5, 6), существенно зависит также от величины обжатия шва. Обжатие шва повышает его прочность на сдвиг. Выражая прочность шва на сдвиг существующей формулой (9)

$$\tau_0 = \tau + k\sigma,$$

где τ_0 — прочность шва на сдвиг при обжатии,

τ — то же, без обжатия,

σ — нормальное напряжение от обжатия. Среднее значение k при применении мелких песков составляло 1,1 (при максимальном отклонении в проц. +15,4 и —8) и при применении песка нормального зернового состава $k = 0,74$.

Для уточнения коэффициента перехода от лабораторных испытаний шва образцов к оценке работы реальной кладки на разрыв, на срез и на изгиб, необходимо поставить серию опытов с целью выяснения влияния размерности и естественного режима твердения кладки на прочность шва. В этом отношении являются ценными опыты, проведенные в лаборатории каменных конструкций ЦНИПС (10, 11).

Институт сооружений и стройматериалов

Академии наук Армянской ССР

Վ. Ա. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ

Շարվածքի կարանի ամրությունը

Շարվածքի կարանի ձգման, կտրման ու ծռման ամրությունները բնորոշվում են այն շաղկապման ամրություններով, որոնք գոյություն ունեն շաղախի մասնիկների միջև, քարի մասնիկների միջև (կոհեղիս) և շաղախի ու քարի միջև (ադհեզիա)։ Շաղկապման այդ ամրությունները պետք է գիտել շաղախի և քարի ֆիզիկո-քիմիական փոխազդեցության պայմաններում։

Հեղինակի նախորդ աշխատությունների մեջ (4, 5, 6) նշված կարանի ամրության մի շարք հիմնական գործոնները այս հոդվածում լրացվում են՝ իր կողմից կատարված նոր հետազոտությունների հիման վրա։

Հայտնաբերված են ֆելտիտային տուֆի (և նման քարերի) կարանի ամրության թույլ լինելու հիմնական պատճառները։ Նման քարերի շարվածքների կարանի ամրությունը ապահովելու համար առաջադրված են էֆեկտիվ միջոցառումներ, որոնք զգալի կերպով կրճատեն քարե շարվածքի միաձուլությունը և հետևապես, քարի կոստորակցիաների սեյսմակայունությունը։ Առաջադրված միջոցառումները, որոշ փորձից հետո, կարող են լայն ու ընդհանուր կիրառում գտնել ամառային շարվածքներում՝ չոր կլիմայական պայմաններում։

Л И Т Е Р А Т У Р А — Կ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

1 П. А. Ребиндер, Конспект общего курса коллоидной химии, М., 1950. 2 Б. В. Дерягин, Н. А. Кротов, Адгезия, М., 1949. 3 Н. П. Штейерт, Изучение сцепления цементного теста с заполнителем, с целью изыскания способов увеличения прочности бетона. Диссертация, 1950. 4 В. А. Степанян, ДАН Арм. ССР, т. VIII, № 3, 1948. 5 В. А. Степанян, Исследование нормального сцепления раствора с камнем в применении к сейсмостойкости каменной кладки, Сб. Вопросы сейсмостойкого строительства, Ереван, 1949. 6 В. А. Степанян, Нормальное сцепление раствора с камнем, Ереван, 1950. 7 А. М. Мамиджян, ДАН Арм. ССР, т. XII, № 2, 1950. 8 Н. Н. Березин, „Строительная промышленность“, № 11, 1949. 9 С. В. Поляков, „Строительная промышленность“, № 3, 1952. 10, 11 Сб. исследования по каменным конструкциям, под редакцией Л. И. Онищика, М., 1949 и 1950

В. Г. Мхитарян, С. Г. Шукурян и Э. А. Авакимова

Действие некоторых производных пиримидина на процесс окисления пирокатехина

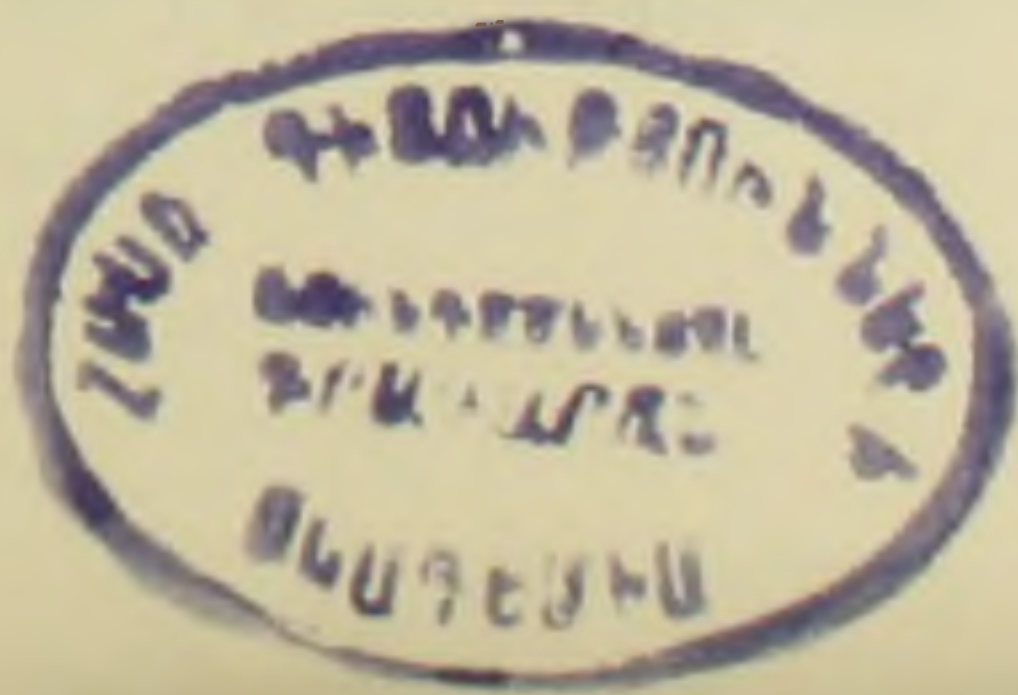
(Представлено Г. Х. Бунятяном 23 II 53)

Известно, что аскорбиновая кислота, адреналин, а также пирокатехин, и некоторые другие полифенолы, имеющие ендольную группировку, выявляют почти одинаковые свойства в процессах аутооксидации. Поэтому не случайно, что вещества, оказывающие тормозящее действие на процесс окисления аскорбиновой кислоты, оказывают аналогичное действие и на процесс окисления адреналина, пирокатехина и на подобные соединения.

Из литературы можно было бы привести целый ряд примеров, подтверждающих вышесказанное, однако мы сочли нужным, ввиду некоторого структурного сходства между пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, остановиться лишь вкратце на работах Бунятяна и Мхитаряна (1, 5), в которых показано тормозящее действие оксипуринов (мочевая кислота, ксантин, гипоксантин) на процесс окисления как аскорбиновой кислоты, так и адреналина и пирокатехина. Сравнительно недавно было установлено, что тиамин оказывает тормозящее действие на процесс окисления как альдегидов, полифенолов, адреналина так и аскорбиновой кислоты (6, 8).

В нашей предыдущей работе (9), мы изучали действие 4-метил-2-тиоурацила¹ на процесс окисления аскорбиновой кислоты и установили, что 4-метил-2-тиоурацил оказывает тормозящее действие на окисление как одной аскорбиновой кислоты, так и на окисление аскорбиновой кислоты при наличии ионов железа и особенно меди. Что касается 4-метилурацила, то его антиоксидантное действие на окисление аскорбиновой кислоты было выражено значительно слабее. Имея в виду антиоксидантное действие вышеназванных пиримидинов на процесс окисления аскорбиновой кислоты, мы решили изучить их влияние также на процесс окисления адреналина, поставив предварительно модельные опыты с пирокатехином. В настоящей работе нами

¹ Для удобства 4-метил-2-тиоурацил в дальнейшем будем обозначать МТУ, а 4-метилурацил—МУ.



представлены данные исследований с 4-метил-2-тиоурацилом и 4-метилурацилом на процесс окисления как одного пирокатехина, так и пирокатехина при наличии ионов меди и железа.

Экспериментальная часть

Опыты ставились с дважды перекристаллизированным пирокатехином на фосфатном буфере при pH 7,2 и pH 6,4. Процесс окисления пирокатехина учитывался манометрически по количеству поглощенного кислорода в аппарате Варбурга при 37°.

В респирометре Варбурга помещали по 3,3 мл жидкости состоящей из 1 мл раствора пирокатехина, содержащего 7 мг пирокатехина, 2,1 мл раствора, содержащего 5 мг 4-метил-2-тиоурацила и 0,2 мл 30% раствора едкого калия.

В опытах с ионами меди и железа мы применяли водные растворы их сульфатов из расчета на 3,1 мл реакционной смеси 0,3 мг железа (0,06 мл) или 0,003 мг меди (0,06 мл).

Раствор пирокатехина мы помещали в отросток сосудика, а раствор МТУ или МУ—в главное пространство сосудика. Во внутренний цилиндрик сосудика вливали 0,2 мл раствора едкого калия. Все растворы готовились на дважды дистиллированной воде. Перед погружением сосудиков в термостат, содержимое их подвергали аэрации в течение трех минут, после чего отрегулировав обычным способом в термостате давление внутри сосудиков, манометры с сосудиками вынимали из термостата, содержимое отростка быстро переливали в главное пространство сосудика и снова погружали в термостат. Затем каждые 15 минут производили отсчет поглощенного кислорода.

Опыты с каждым веществом ставились одновременно в 3-х или 4-х сосудиках, и каждая серия опытов повторялась несколько раз, после чего выводились средние данные.

Влияние 4-метил-2-тиоурацила на окисление пирокатехина. Первые опыты были поставлены с пирокатехином и 4—МТУ на фосфатном буфере при pH равном 7,26. Как видно из таблицы 1, 4-МТУ оказывает довольно сильное тормозящее действие на процесс окисления одного пирокатехина и сравнительно слабо тормозит окис-

Таблица 1

Фосфатный буфер pH 7,26

	Взяты вещества	Время в минутах			
		15	30	45	60
		количество поглощен. кислорода в мл			
1	Пирокатехин	46,2	60,2	89,5	118,3
2	" + МТУ	11,1	13,9	17,8	23,1
3	" + Fe	63,7	142,4	203,8	242,6
4	" + МТУ + Fe	34,6	77,8	110,5	148,1
5	" + Cu	73,2	165,6	224,7	292,1
6	" + МТУ + Cu	48,7	67,3	112,1	182,1
7	4-метил-2-тиоурацил	0	0	0	0

ление пирокатехина при наличии ионов меди и железа. Так, если на фосфатном буфере при рН 7,26 при окислении одного пирокатехина поглощается в течение одного часа 118 μ л кислорода, то при наличии 4-МТУ процесс окисления пирокатехина сильно подавляется и в течение одного часа поглощается всего 23 μ л кислорода. Таким образом, МТУ при рН равном 7,26 тормозит процесс окисления одного пирокатехина более чем в пять раз.

В опытах, где пирокатехин сочетался с ионами железа или меди, МТУ оказывал почти одинаковый тормозящий эффект на процесс окисления пирокатехина как при наличии меди, так и при наличии железа.

Следующие опыты были поставлены на фосфатном буфере при рН 6,4. Результаты этих опытов приведены в таблице 2. Из дан-

Таблица 2

Фосфатный буфер 6,4

	Взятые вещества	Время в минутах			
		15	30	45	60
		количество поглощен. кислорода в мл			
1	Пирокатехин	2,3	6,9	9,9	15,9
2	" + МТУ	0	0	0	0
3	" + Fe	11,4	21,1	32,9	46,0
4	" + МТУ + Fe	14,7	21,5	28,2	33,9
5	" + Cu	34,2	76,1	107,6	139,0
6	" + МТУ + Cu	7,2	14,3	22,2	29,7
7	4-метил-2-тиоурацил	0	0	0	0

ных таблицы 2 видно, что МТУ на фосфатном буфере при рН 6,4 оказывает также антиоксидантное действие на окисление пирокатехина. Интересно отметить, что при рН 6,4 МТУ оказывает на процесс окисления пирокатехина в присутствии ионов железа и меди неодинаковое действие. Оказывая довольно сильное тормозящее действие на окисление пирокатехина при наличии меди, МТУ почти не тормозит окисление пирокатехина в присутствии железа.

Действие 4-метилурацила на окисление пирокатехина. После того, как было изучено действие МТУ на процесс окисления пирокатехина, нами были поставлены несколько серий опытов с 4-метилурацилом. Опыты ставились по вышеописанной методике и данные опытов приведены в таблицах 3—4. Как видно из данных таблицы 3, на фосфатном буфере при рН равном 7,23 МУ оказывает весьма слабое тормозящее действие на процесс окисления одного пирокатехина и совершенно не оказывает никакого эффекта на окисление пирокатехина при наличии ионов меди и железа.

Так, если при окислении пирокатехина в присутствии меди поглощается в течение одного часа 292 μ л кислорода, то в присутствии МУ та же самая комбинация поглощается 282 μ л кислорода. Почти подобный эффект оказывает МУ и на окисление пирокатехина при

Фосфатный буфер pH 7,23

	Взяты вещества	Время в минутах			
		15	30	45	60
		количество поглощен. кислорода в мл			
1	Пирокатехин	46,2	60,2	89,5	118,3
2	" + МУ	18,1	41,0	59,6	84,4
3	" + Fe	63,7	142,4	203,8	242,6
4	" + Fe + МУ	47,9	121,1	175,4	217,1
5	" + Cu	73,1	165,6	224,7	292,1
6	" + Cu + МУ	75,0	160,7	214,7	282,1
7	4-метилурацил	0	0	0	0

наличии железа. Следующие опыты были поставлены на фосфатном буфере при pH равном 6,37. Как видно из данных таблицы 4, на фосфатном буфере pH 6,36 МУ не оказывает тормозящего действия

Таблица 4

Фосфатный буфер pH 6,37

	Взяты вещества	Время в минутах			
		15	30	45	60
		количество поглощен. кислорода в мл			
1	Пирокатехин	2,3	6,9	9,9	15,9
2	" + МУ	3,5	8,9	14,4	20,8
3	" + Fe	11,4	21,1	32,9	46,0
4	" + Fe + МУ	7,2	18,2	28,2	36,9
5	" + Cu	34,2	76,1	107,6	139,0
6	" + Cu + МУ	15,4	36,2	54,0	74,2
7	4-метилурацил	0	0	0	0

на окисление как одного пирокатехина, так и на комбинацию пирокатехина с железом, наоборот, он довольно сильно тормозит окисление пирокатехина при наличии ионов меди.

Выводы: 1. 4-метил-2-тиоурацил на фосфатном буфере при pH 7,26 оказывает сильное тормозящее действие на процесс окисления одного пирокатехина.

2. 4-метил-2-тиоурацил на фосфатном буфере при pH равном 7,26 оказывает почти одинаковое тормозящее действие на окисление пирокатехина при наличии ионов меди и железа.

3. 4-метил-2-тиоурацил на фосфатном буфере при pH равном 6,4 оказывает сильное тормозящее действие на окисление как одного пирокатехина, так и на окисление пирокатехина при наличии ионов меди.

4. 4-метил-2-тиоурацил на фосфатном буфере pH 6,4 не оказывает тормозящего действия на процесс окисления пирокатехина при наличии ионов железа.

5. 4-метилурацил на фосфатном буфере при pH 7,23 оказывает слабое тормозящее действие на процесс окисления одного пирокатехина и совершенно не оказывает действия на окисление пирокатехина при наличии ионов железа и меди.

6. 4-метилурацил на фосфатном буфере при рН 6,37 не оказывает тормозящего действия на процесс окисления как одного пирокатехина, так и на окисление пирокатехина при наличии ионов железа.

7. 4-метилурацил на фосфатном буфере при рН равном 6,37 оказывает тормозящее действие на процесс окисления пирокатехина при наличии ионов меди.

Научно-исследовательский
институт рентгенологии
и онкологии

Վ. Գ. ՍԽԻԹԱՐՅԱՆ, Ս. Գ. ՇՈՒՔՈՒՐՅԱՆ ԵՎ Է. Ս. ՀՈՎՍԿԻՍՅԱՆ

**Մի շարք պիրիմիդինային հիմքերի ազդեցությունը
պիրոկատեխինի օքսիդացման վրա**

Մեր նախորդ հաղորդման մեջ ցույց է տրված, որ 4-մեթիլ-2-թիոուրացիլը ինչպես նաև 4-մեթիլուրացիլը ֆոսֆատային բուֆերում (рН-ի տարբեր սահմաններում) զգալի չափով ճնշում են ասկորբինաթթվի օքսիդացումը:

Նկատի առնելով ասկորբինաթթվի և ազրենալինի մի շարք բնդհանուր հատկությունները, ինքնաօքսիդացման պրոցեսում, մենք նպատակ դրինք հետազոտել վերոհիշյալ պիրիմիդինային հիմքերի ազդեցությունը ազրենալինի օքսիդացման վրա: Քանի որ ազրենալինի կառուցվածքի մեջ առաջին հերթին օքսիդանում է նրա պիրոկատեխինային օղակը, ուստի մենք նպատակահարմար գտանք նախնական մոդելային փորձեր ղնել մաքուր պիրոկատեխինի հետ:

Դրված փորձերը ցույց են տալիս, որ ֆոսֆատային բուֆերում рН 7.26 4-մեթիլ-2-թիոուրացիլը, առանձին վերցված, ինչպես նաև պղինձ և երկաթ իոնների ներկայությամբ, ուժեղ կերպով ճնշում է պիրոկատեխինի օքսիդացումը. ինչ վերաբերում է ֆոսֆատային բուֆերում рН 6.4 դրված փորձերին, ապա այս դեպքում 4-մեթիլ-2-թիոուրացիլը ինչպես առանձին վերցված, այնպես էլ պղինձ իոնի ներկայությամբ, եթե ցուցաբերում է իր ուժեղ հակաօքսիդանտային հատկությունը, ապա երկաթ իոնի առկայությամբ նա գրեթե չի ազդում պիրոկատեխինի օքսիդացման վրա:

Հաջորդ փորձերում հետազոտվել է 4-մեթիլուրացիլի ազդեցությունը պիրոկատեխինի օքսիդացման վրա, ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ 4-մեթիլուրացիլը ինչպես առանձին վերցված, այնպես էլ պղինձ և երկաթ իոնների ներկայությամբ ցուցաբերում է չափազանց թույլ հակաօքսիդանտային հատկություն: Ստացված արդյունքները հիմք են տալիս մեզ ենթադրելու, որ ազրենալինի պահպանման համար 4-մեթիլ-2-թիոուրացիլը կարող է ռենենալ կարևոր դեր:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Ц И Т И Р У Е М Ы

¹ Г. Х. Бунятян и В. Г. Мхитарян, Известия АН Арм. ССР, № 4, 89, 1947.
² Г. Х. Бунятян и В. Г. Мхитарян, Известия Армфана СССР, № 4—5, 251, 1940.
³ Г. Х. Бунятян и В. Г. Мхитарян, Биохимия, том 13, 225, 1948. ⁴ Г. Х. Бунятян, В. Г. Мхитарян и В. Б. Егиан, Науч. труды Ин-та физиологии АН Арм. ССР, том 1, 59, 1948. ⁵ Г. Х. Бунятян, В. Г. Мхитарян и В. Б. Егиан, ДАН Арм. ССР, том X, № 4, 167, 1949. ⁶ Г. Х. Бунятян и М. Г. Гаспарян, ДАН Арм. ССР, том VII, № 4, 163, 1947; ⁷ А. А. Титаев, Биохимия, 13, 197, 1948. ⁸ Э. С. Гершинович и А. И. Минкина, Биохимия, 16, 36, 1951. ⁹ В. Г. Мхитарян, Э. А. Авакимова и С. Г. Шукурян, Вопросы питания, 12, 23, 1953.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Л. А. Варданянц, чл.-корресп. АН Армянской ССР

Параллельные сростки и их отношение к двойникам у кристаллов
 с четной осью симметрии

(Представлено 6 IX 1953)

Общепринято противопоставлять параллельные сростки двойникам, а четные оси симметрии и, в частном случае ось симметрии второго порядка,—двойниковой оси. Говоря иначе, признается, что параллельное расположение индивидов принципиально отлично от двойникового, и что ось симметрии второго порядка, как и всякая четная ось симметрии, не может быть двойниковой осью. Подобное противопоставление у кристаллов, обладающих четной осью симметрии, не оправдывается действительными соотношениями симметрии кристалла с элементами его двойниковых сростков, что доказывается без особого труда с помощью теории поворотов кристалла в двойниках.

По этой теории (¹), если кристалл обладает четной осью симметрии, то его поворот на любой угол вокруг вектора, перпендикулярного к четной оси симметрии, приводит индивиды всегда к двойниковому взаиморасположению. При этом двойниковая ось совпадает с биссектрисой угла поворота оси симметрии.

При последовательном непрерывном изменении угла поворота двойниковая ось переходит непрерывно же от одного положения к другому. Таким образом, ось поворотов служит осью зоны бесконечного числа непрерывно сменяющих друг друга двойниковых осей (точнее говоря, плоскостей, перпендикулярных к таким осям), а геометрическим их местом будет плоскость, перпендикулярная к оси поворотов и проходящая через ось симметрии.

Меняя положение оси поворотов в плоскости, перпендикулярной к четной оси симметрии, будем иметь непрерывный переход от одной зоны двойниковых осей к другой, аналогичной зоне. При этом все такие зоны имеют один, общий для них вектор, каковым служит сама четная ось симметрии, неизменно перпендикулярная к осям поворотов.

Получаемые таким путем двойниковые расположения индиви-

дов будут в общем случае лишь геометрическими двойниками, т. е. сростками с иррациональной двойниковой осью. Но в частном случае двойниковая ось может быть рациональной, например, когда ось поворотов совпадает с осью зоны рациональных граней. В таком случае двойниковая ось получает через некоторые интервалы рациональные значения, как нормаль к рациональной грани или как ось рациональной зоны граней кристалла.

Уже в самом начале поворота, когда один из кристаллов повернется хотя бы даже на самый малый угол, индивиды не будут совмещаться друг с другом, и, следовательно, их сочетание будет, в принципе, уже двойником, а не параллельным сростком, а ось такого двойника почти совпадает с осью симметрии. По мере увеличения угла поворота, двойниковая ось, как биссектриса угла поворота, удаляется от оси симметрии, и при повороте на 180° будет совпадать с осью поворотов, располагаясь под прямым углом к оси симметрии.

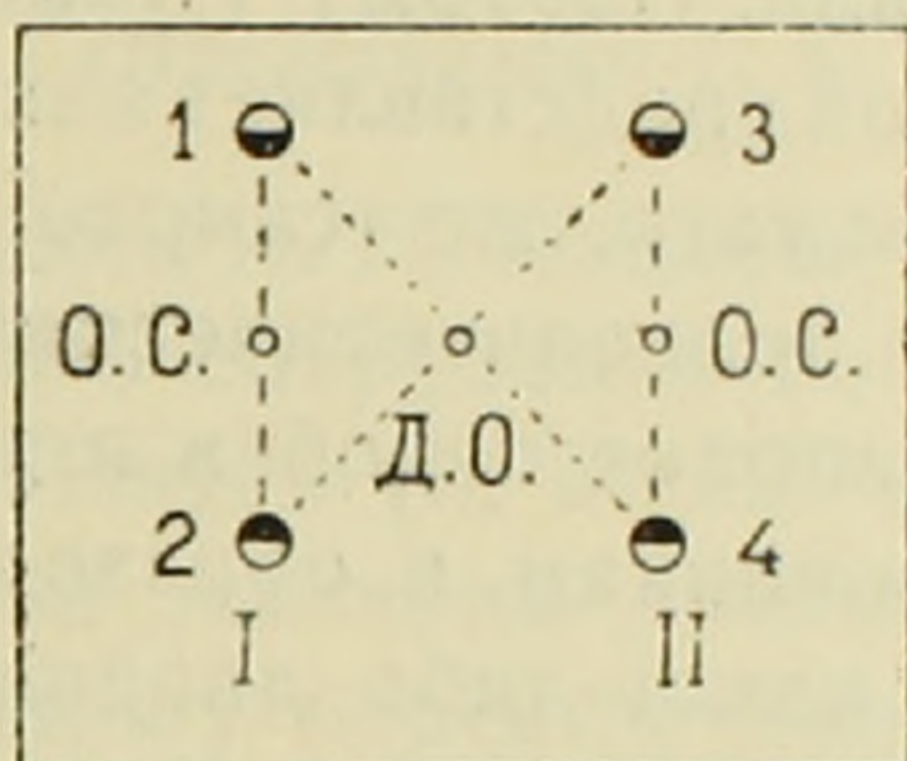
При дальнейшем поворачивании одного из индивидов двойниковая ось опять сближается с осью симметрии, и при угле поворота, очень близком к 360° , двойниковая ось геометрически почти совпадает с осью симметрии, составляя с нею угол, неограниченно приближающийся к нулю. Если при дальнейшем увеличении угла поворота он превысит 360° , то двойниковая ось, пройдя через положение мгновенного совмещения с осью симметрии, окажется расположенной уже по другую от нея сторону. После этого, по мере увеличения угла поворота, двойниковая ось опять пройдет через ряд непрерывно сменяющих друг друга положений и придет к новому совмещению с осью симметрии, когда кристалл сделает два полных оборота.

Следовательно, при поворачивании кристалла на угол в $a \cdot 360^\circ$, двойниковая ось совершит $\frac{a}{2}$ поворотов вокруг перпендикулярного к ней вектора, и на каждом повороте она два раза, притом на одно лишь мгновение, совмещается точно с осью симметрии. Основываясь на существующих представлениях, мы должны были бы признать, что в момент такого мгновенного совмещения двойниковая ось перестает быть сама собою, т. е. как бы исчезает, чтобы немедленно после этого возникнуть вновь.

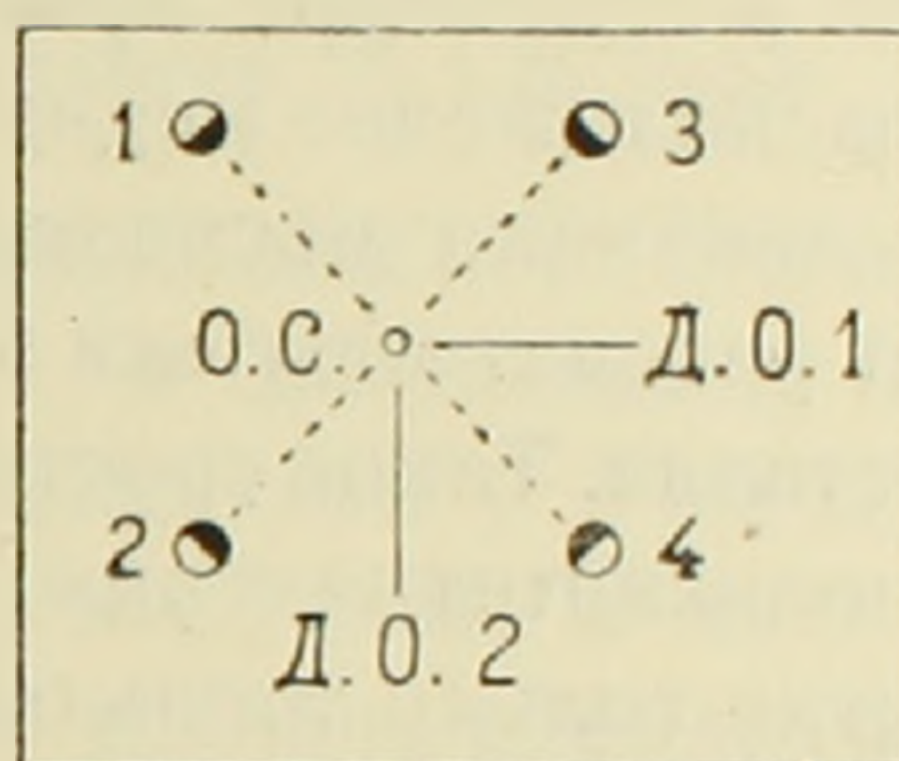
Такой парадокс исчезновения и восстановления двойниковой оси должен иметь место и во всех других зонах двойниковых осей. Следовательно, двойниковой осью может быть любой вектор кристалла, кроме только лишь тех, единственно запрещенных, каковыми являются математические векторы четных осей симметрии.

Этот парадокс получает простое решение, если изменение положения двойниковой оси рассматривать с точки зрения теории пределов, и если пользоваться понятием зоны возможных двойнико-

вых осей. При таком подходе ось четной симметрии будет представлять лишь тот крайний предел в каждой зоне, совмещаясь с которым двойниковая ось входит в состав и всех других зон двойниковых осей той же системы, где оси всех зон расположены в плоскости, перпендикулярной к данной четной оси симметрии. Например, у моноклинных минералов таким пределом служит второй пинакоид и нормаль к нему, общая для всех зон типа: $[(100):(010)]$, $[(001):(010)]$, $[(101):(010)]$ и т. п. Иначе говоря, совпадение с осью симметрии представляет тот частный случай расположения двойниковой оси, когда становится неопределенной ее принадлежность к той или иной зоне двойниковых осей, подобно тому как полюс сферы представляет то частное расположение точки на любом из меридианов, когда становится неопределенным значение долготы.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Фиг. 1. Схема расположения субиндивидов 1, 2, 3 и 4 в параллельном сростке индивидов I и II. О. С.—ось симметрии; Д. О.—двойниковая ось.

Фиг. 2. Схема расположения индивидов 1, 2, 3 и 4 в простой триаде; Д. О. 1 и Д. О. 2—главные двойниковые оси триады; О. С.—ось симметрии, совпадающая с третьей осью триады.

В чем же может быть причина данного парадокса? Мы полагаем, что такой парадокс является следствием того, что двойникование уже раньше имело место в структуре кристалла, и выражением этого служит само существование четной оси симметрии. Возникновение параллельного сростка не меняет, в принципе, структуру кристаллического вещества в монокристалле и не вносит ничего нового в ее симметрию, повторяя лишь то, что в ней уже имеется. Тем самым в параллельном сростке его двойниковая ось, совпадающая с осью четной симметрии, играет ту же роль, как и третья ось в двойниковых триадах, примером которой могут служить оси так называемых сложных двойниковых законов плагиоклаза $\perp [100] \parallel (010)$, $\perp [001] \parallel (010)$, $\perp [100] \parallel (001)$ и т. п. Это можно иллюстрировать схемой расположения субиндивидов в каждом из индивидов параллельного сростка, сопоставляя таковую со схемой расположения индивидов в обычной триаде (фиг. 1 и 2).

В триаде (фиг. 2) совокупное действие перпендикулярных друг к другу двойниковых осей 1 и 2 приводит к появлению перпенди-

кулярной к нем оси симметрии, которая рассматривается кристаллографами всё же как самостоятельная двойниковая ось, но не как ось симметрии. Сравнивая обе схемы, можно установить, что двойниковая ось параллельного сростка занимает по отношению к субиндивидам обоих индивидов такое же положение, как ось симметрии в триаде (т. е. как ее третья ось), связывая субиндивиды по диагонали фигуры.

Резюмируя все сказанное, следует признать, что параллельное взаиморасположение кристаллов, имеющих четную ось симметрии, представляет тот частный и предельный случай двойникового сочетания, когда становится неопределенной одна из сферических координат, определяющих положение двойниковой оси по отношению к четной оси симметрии кристалла. Причиной этого является то, что двойникование уже имеет место в структуре кристалла. Поэтому у таких кристаллов параллельное расположение индивидов представляет как бы повторное двойникование двойника посредством того же самого двойникового закона, и может рассматриваться как полисинтетический сросток субиндивидов кристалла. Такой сросток вполне подобен и даже тождествен обычным полисинтетическим двойникам, в образовании которых принимает участие только лишь один какой-либо двойниковый закон. Строение подобных полисинтетических двойников можно толковать как гребенчатое (т. е. с параллельными друг другу двойниковыми швами) вращение индивидов друг в друга.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Լ. Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆՑ

Զուգահեռ միակցումները և նրանց առնչությունը կրկնակների հետ զույգ համաչափության առանցք ունեցող բյուրեղներում

Հանքաբանական դիտության մեջ զուգահեռ միակցումները հակադրվում են կրկնակներին, և դրա հետ միասին ընդունված է, որ զույգ համաչափության առանցքը չի կարող լինել կրկնաբյուրեղային առանցք: Հոգվածում ապացուցվում է, որ այդպիսի հակադրումը չի հաստատվում այն բյուրեղների համար, որոնք ունեն զույգ համաչափության առանցք: Այս տեսակ բյուրեղների զուգահեռ միակցումները ներկայացնում են կրկնակների այն սահմանային դեպքը, որի համար անորոշ է դառնում կրկնաբյուրեղային առանցքի ոլորտային կոորդինատներից մեկը, այսինքն երկարությունը: Դրա պատճառը նրանում է, որ կրկնաբյուրեղացումը արդեն տեղի է ունենում բյուրեղի տարածական ցանցում, ուստի և զուգահեռ միակցումները միանգամայն նման են հասարակ պոլիսինթետիկ կրկնակներին, որոնք կարելի է մեկնաբանել իբրև երկու անհատների սանրանման ներաճում մեկը մյուսի մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Կ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Յ Ո Ւ Ն

¹ Л. А. Варданянц, Теория поворотов кристалла в двойниках. Известия АН Арм. ССР, физ.-мат., естеств. и техн. науки, т. V, № 4, 1952.

ФИЗИОЛОГИЯ

Л. С. Гамбарян

Время, как фактор коркового переключения у человека

(Представлено Г. Х. Бунятяном 26 VIII 1953)

Развивая идеи И. П. Павлова о корковом переключении, Э. А. Асратян (^{1, 2, 3}) и его сотрудники (^{4, 5}), а в дальнейшем и Э. Г. Вацуро (^{6, 7}), И. И. Лаптев (⁸), Э. Ш. Айрапетьянц (^{9, 10}) и др. (^{11, 12}) представили большой экспериментальный материал, показывающий, что благодаря принципу переключения в условно-рефлекторной деятельности временная связь становится более подвижной и гибкой, более вариабильной и динамичной, обеспечивая тончайшее приспособление организма к условиям среды.

В лаборатории Э. А. Асратяна установлено, что, наряду с прочими раздражителями, фактором коркового переключения может явиться время эксперимента. В специальных опытах Шитова (¹³) было показано, что у одной и той же собаки, в одних и тех же лабораторных условиях, но в разное время дня, постоянно избранный раздражитель можно сделать как положительным; так и отрицательным условным сигналом.

Продолжая исследования в этом направлении, мы поставили задачей изучить значение фактора времени в осуществлении коркового переключения у человека.

Исследования проводились на четырех испытуемых в возрасте 24—30 лет.

Условные рефлексы вырабатывались по методике речевого подкрепления (¹⁴) на красный и белый свет. При этом испытуемый находился в изолированной комнате, снабженной необходимыми раздражителями. Словесные сигналы подавались из смежной комнаты через специальное отверстие в стене.

Условный рефлекс вырабатывался в форме нажатия пальцем на кнопку регистрирующего прибора.

Исследование проводилось следующим образом.

У каждого испытуемого вырабатывался положительный условный рефлекс на красный свет и отрицательный—на белый. При этом действие условных раздражителей продолжалось 10 секунд, а интер-

валы между ними—10—15 секунд. После прочной выработки условных рефлексов мы приступили ко второму этапу работы. Применяя несколько раз условные раздражители с обычным 10—15-секундным интервалом, мы делали паузу в 3 минуты, после чего белый свет подкрепляли положительным словесным сигналом, а красный—отрицательным. Иначе говоря, красный свет, который до трехминутной паузы имел положительное сигнальное значение, после паузы должен был стать отрицательным, а белый свет—наоборот.

В ходе решения поставленной задачи закономерно наблюдалось, что у всех испытуемых после обратного подкрепления раздражителей на следующий день нарушалась правильная ответная реакция на условные раздражители. Одни испытуемые и на красный и на белый свет давали положительную реакцию, другие положительно реагировали только на белый свет и т. д. Однако через день-два эти явления исчезали.

По мере подкрепления условных раздражителей красный свет постоянно вызывал положительную реакцию, а белый—отрицательную. Но как только белый свет один раз после паузы подкреплялся положительным словесным сигналом, он становился положительным в этот день на весь дальнейший период опыта, а красный свет с места без подкрепления принимал отрицательное значение. Иначе говоря, переключение происходило не от трехминутной паузы, а от обратного подкрепления. Однако через 3—4 опытных дня изменение сигнального значения раздражителей осуществлялось уже трехминутной паузой. В этот период все испытуемые до трехминутной паузы на красный свет давали положительную реакцию, а на белый—отрицательную, после паузы же—наоборот. При этом все реакции осуществлялись без словесного подкрепления.

Для иллюстрации сказанного на рис. 1 приведена кимограмма одного из опытов. Как видно из рисунка, красный свет до паузы

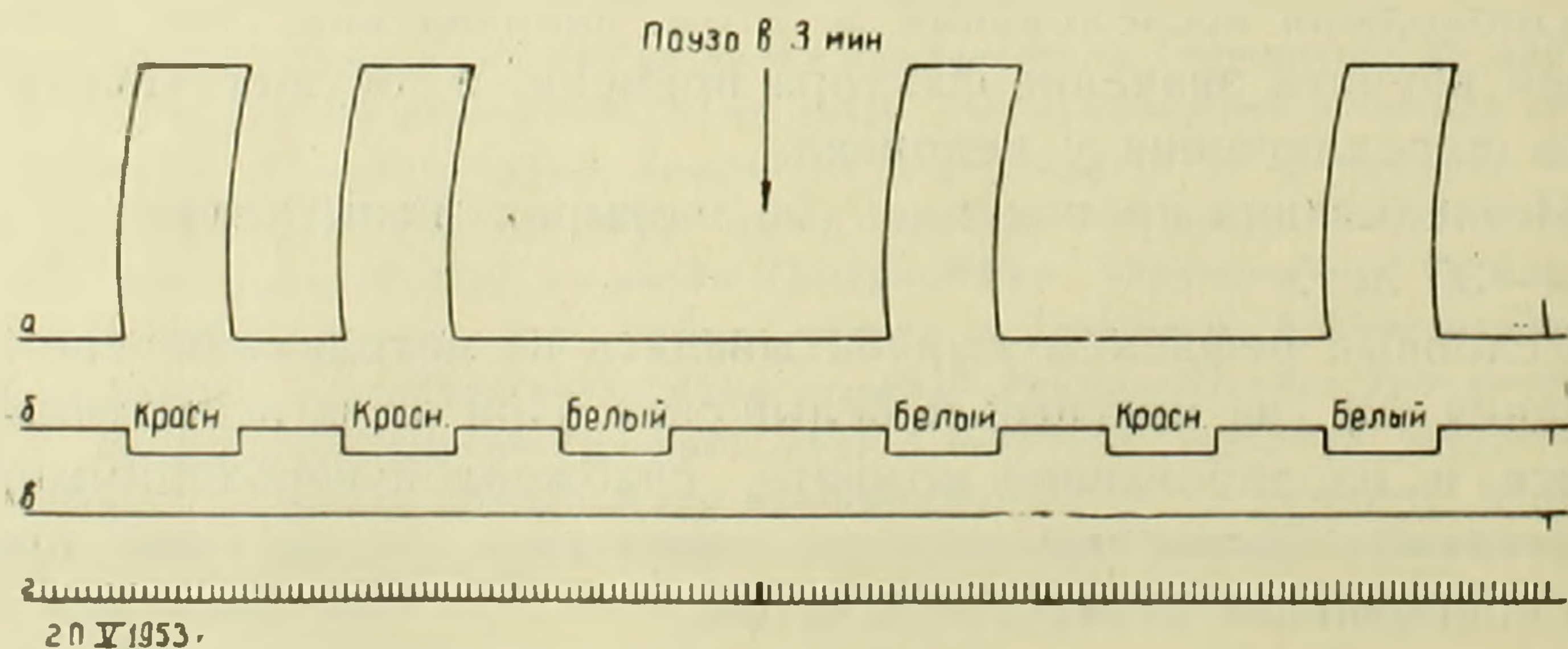


Рис. 1. Испытуемый С-ный. Условные двигательные рефлексы. Обозначения сверху вниз: а—запись двигательной реакции (нажатие на кнопку); б—отметка условного раздражения; в—отметка речевого подкрепления; г—отметка времени (деление равно одной секунде). Стрелка указывает паузу.

в три минуты вызывал положительную реакцию, а после нее—отрицательную; белый свет—наоборот.

В соответствующих опытах было установлено, что порядок чередования условных раздражителей и число их применения не имеет никакого значения в осуществлении коркового переключения.

Таким образом, было показано, что время без и помимо других агентов среды в пределах одного и того же опыта может выступать в роли решающего фактора коркового переключения.

Далее, нас интересовал вопрос: могут ли менять сигнальное значение условных раздражителей паузы меньше трех минут?

С этой целью, в отдельных опытах вместо трехминутной паузы делались паузы в две, одну и полминуты.

Результаты проведенных проб показали, что паузы и в одну и в две минуты также приводят к изменению сигнального значения условных раздражителей. Переключение при паузе в полминуты мы наблюдали только у одного испытуемого. Для остальных испытуемых одноминутная пауза оказывалась предельной (рис. 2 и 3.).

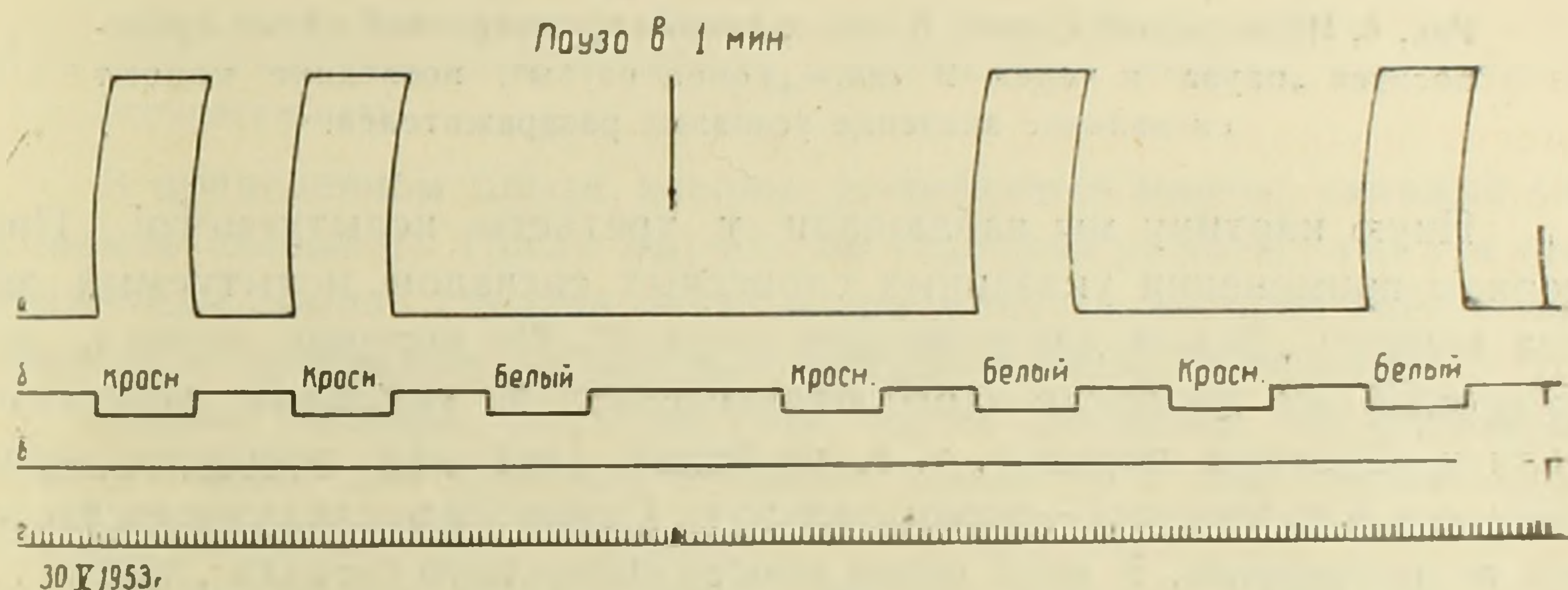


Рис. 2. Испытуемый С-ян. В опыте вместо трехминутной паузы сделана пауза в одну минуту, которая изменила сигнальное значение условных раздражителей.

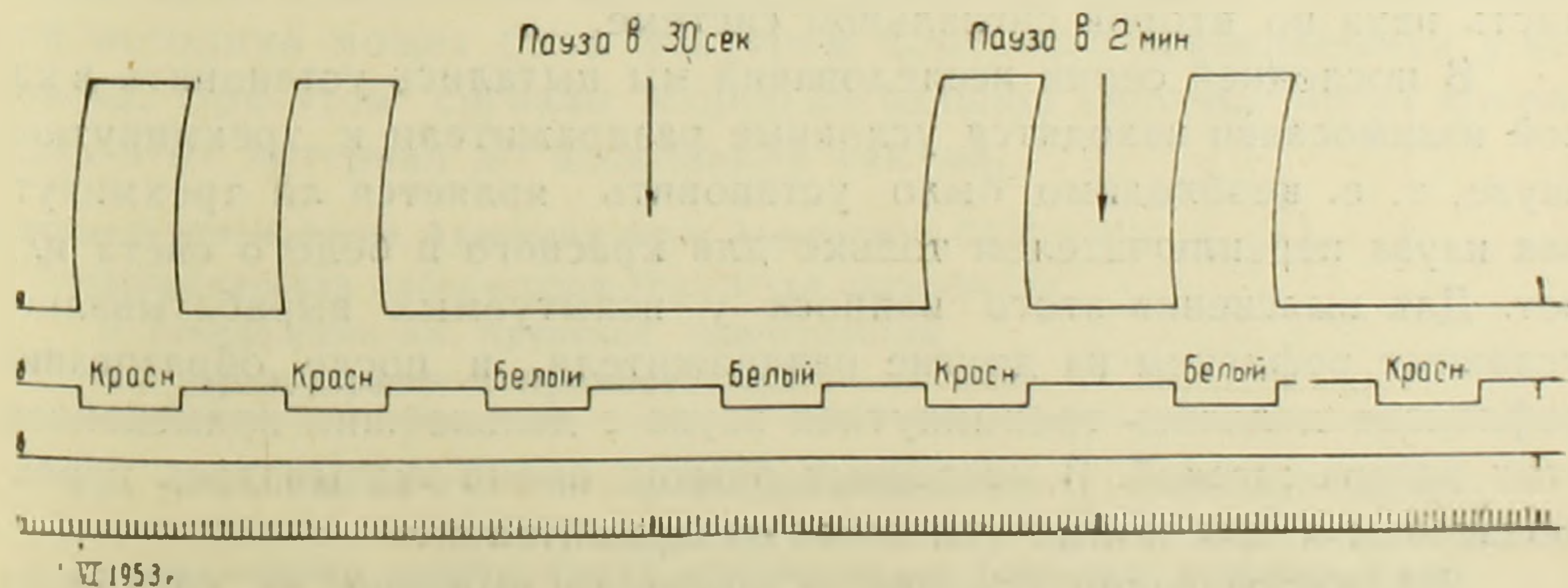


Рис. 3. Испытуемый С-ян. Тридцатисекундная пауза не изменяет сигнального значения условных раздражителей.

Получив приведенные данные, мы провели опыты, в которых вместо трехминутной паузы произносилось слово „пауза“, а через 2—3 секунды—„конец паузы“.

У двух испытуемых словесные сигналы, как при первом, так и при последующих применениях, вызывали изменение сигнального значения раздражителей (рис. 4).

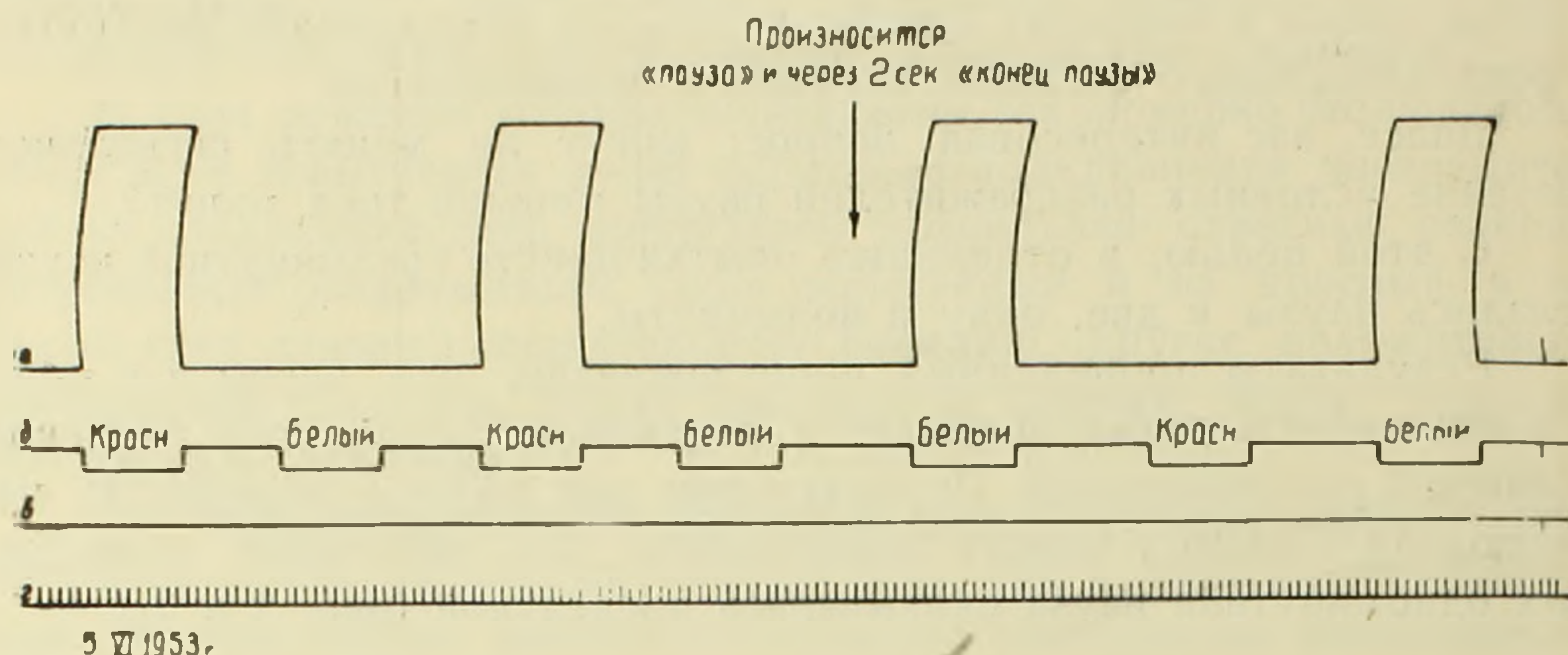


Рис. 4. Испытуемый С-ный. В опыте взамен трехминутной паузы произносится „пауза“ и через 2 сек.—„конец паузы“, последние меняют сигнальное значение условных раздражителей.

Иную картину мы наблюдали у третьего испытуемого¹. При первом применении указанных словесных сигналов испытуемый задал вопрос: „Какой длительности пауза?“. Не получив ответа, испытуемый все же после этого отреагировал на условные раздражители в обратном порядке, т. е. на белый свет дал положительную реакцию, а на красный—отрицательную. Однако в последующем этого мы не наблюдали. В этой связи вместо словесного сигнала „пауза... конец паузы“ мы стали произносить „пауза в 3 минуты“ и через 2—3 секунды—„конец паузы в 3 минуты“. В этом случае сейчас же происходило изменение сигнального значения условных раздражителей. Иными словами, испытуемый точно дифференцировал длительность пауз во второй сигнальной системе.

В последней серии исследований мы пытались установить в какой взаимосвязи находятся условные раздражители к трехминутной паузе, т. е. необходимо было установить является ли трехминутная пауза переключателем только для красного и белого света или нет. Для выяснения этого вопроса у испытуемых вырабатывались условные рефлексy на другие раздражители, и после образования рефлексов делалась трехминутная пауза с дальнейшим применением этих раздражителей. В указанных опытах время оказывалось переключателем и для новых условных раздражителей.

Для иллюстрации сказанного приводим выписку из протокола одного опыта (10.V—1953 г.).

¹ Четвертый испытуемый перестал посещать опыты.

Интервалы между раздражителями	Название условного раздражителя	Условная реакция	Словесное подкрепление
	звонок II		„нажмите“
10"	звонок II	+	
10"	звонок I		„не нажимать“
10"	звонок II	+	
10"	звонок I	-	
10"	звонок II	+	
П а у з а в т р и м и н у т ы			
10"	звонок I	+	
10"	звонок II	-	
10"	звонок I	+	
10"	звонок I	+	
10"	звонок II	-	
	звонок I	+	

Примечание: знак плюс обозначает положительную реакцию, знак минус — отрицательную.

В приведенном опыте впервые применяется звонок сильный (II) и звонок слабый (I). После выработки условных рефлексов на эти раздражители была сделана пауза в три минуты, которая сейчас же привела к изменению сигнального значения раздражителей.

Иными словами, трехминутная пауза оказалась переключателем не только для красного и белого света, но и для другой пары раздражителей.

Последующие исследования показали, что для указанных акустических условных раздражителей (звонка I и звонка II) переключателями могут быть и сигналы второй сигнальной системы.

Приведенный материал не оставляет никакого сомнения, что время даже в коротких интервалах (30 сек.) в пределах использованной методики может быть фактором коркового переключения у человека. При этом сигналы второй сигнальной системы могут сокращать этот интервал до нескольких секунд.

Институт физиологии Академии наук Армянской ССР
и Физиологическая лаборатория Института акушерства
и гинекологии им. Крупской Министерства
здравоохранения Армянской ССР

Լ. Ս. ՂԱՍԲԱՐՅԱՆ

Ժամանակը որպես կեղևի փոխարկման ֆակտոր՝ մարդու մոտ

Ուսումնասիրվել է մարդու մոտ բարձրագույն ներվային գործունեության փոխարկման սկզբունքը:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ ժամանակը կարող է հանդես գալ կեղևի փոխարկման ֆակտորի դերում:

Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Չ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Э. А. Асратян, Физиолог. журнал СССР, т. 30, № 1 (1941). ² Э. А. Асратян, Журнал высшей нервной деятельности, т. 1, вып. 1 (1951). ³ Э. А. Асратян, Труды 15-го совещания по проблемам высшей нервной деятельности, посвящ. 50-летию учения акад. И. И. Павлова об условных рефлексах, 1952. ⁴ Ф. М. Шитов и В. В. Яковлева, Бюллетень exper., биол. и медицины, т. IV, 1937. ⁵ М. И. Стручков, ДАН СССР, т. 89, № 2 (1953). ⁶ Э. Г. Вацуро, Труды Института эволюц., физиологии и патологии высшей нервной деятельности им. ак. И. П. Павлова, т. 1 (1947). ⁷ Э. Г. Вацуро, Труды физиологических лабораторий им. И. П. Павлова, т. 13 (1948). ⁸ И. И. Лаптев, Проблемы высшей нервной деятельности, АМН СССР, 1949, ст. 461. ⁹ Э. Ш. Айрапетьянц, Высшая нервная деятельность и рецепторы внутренних органов, АН СССР, 1952. ¹⁰ Л. С. Гамбарян, Условные рефлексы у собак после высокой перерезки задних столбов спинного мозга, АН Арм. ССР, 1953. ¹¹ М. С. Алексеева, Физиолог. журнал СССР, т. 31, вып. 5 (1951). ¹² Л. С. Гамбарян и С. С. Оганесян, ДАН Арм. ССР, т. 16, № 1 (1953). ¹³ Ф. М. Шитов, Бюллетень exper., биол. и медицины, т. 7, вып. 5 (1939). ¹⁴ А. Г. Иванов-Смоленский, Методика исследования условных рефлексов у человека, Москва, 1928.

