

Զ Ե Կ Ո Ւ Յ Ց Ն Ե Ր
Д О К Л А Д Ы

XXII, № 1

1956

Խմբագրական կոլեգիա

Գ. Ս. ԴՈՎԹԻՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ իսկական անդամ,
Ա. Ի. ԹՈՒՆՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ,
Վ. Հ. ՀԱՐՄԱՆՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ իտիական առում
(պատ. խմբագիր), Վ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՄԵԼՈՒ-
ՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ իսկական անդամ, Ա. Կ. ՆԱԶԱՐՈՎ,
ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ, Մ. Խ. ՉԻԿԱՆՅԱՆ, ՀՍՍՐ
ԳԱ թղթակից անդամ (պատ. խմբագրի տեղակալ):

Редакционная коллегия

В. А. АМБАРЦУМЯН, действ. чл. АН АрмССР
(отв. редактор), Г. С. ДАВТЯН, действ. чл. АН
АрмССР, М. М. ДЖРБАШЯН, чл.-корресп. АН
АрмССР (зам. отв. редактора), В. О. КАЗАРЯН,
А. Л. МНДЖОЧН, действ. чл. АН АрмССР,
А. Г. НАЗАРОВ, чл.-корресп. АН АрмССР,
А. Л. ТАХТАДЖЯН, чл.-корресп. АН АрмССР.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Կիրառական մաթեմատիկա	67
Ռ. Ս. Մինասյան — Խառն եզրային պայմաններով ուղղանկյունաձև սալի ծուխան մի խնդրի մասին	3
Ֆիզիկական քիմիա	
Հ. Հ. Չալրիկյան, Ե. Ն. Աբանասյան և Դ. Մ. Գայբալյան — Գերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկան	13
Քիմիական տեխնոլոգիա	
Ա. Մ. Գասպարյան և Ա. Ա. Զամինյան — Գնդաձև մասնիկների կաշկանդված տեկման մասին	17
Դեղագործական քիմիա	
Ա. Լ. Մնջոյան, Հայկական ՍՍՌ ԳԱ Իսկական անդամ, Հ. Լ. Մնջոյան և Ս. Ե. Կուսպարյան — Հետազոտություն երկհիմքանի կարբոնաթթուների ածանցյալների ընթացակարգում: Հաղորդում XIII	23
Մրկաբանություն	
Ռ. Ա. Առանելյան և Գ. Հ. Պիլքյան — Նոր տվյալներ Ղափանի խմբի իտնքսովայրերի ծագման և հանքայնացման հասակի մասին	29
Բույսերի Ֆիզիոլոգիա	
Հ. Ղազարյան — Ծառաթփային բույսերի արմատներում ընթացող որակա- փոխությունների մասին	35
Լոգիա	
Ա. Մ. Ալեխանյան և Ե. Ա. Խոսրոյան — Պայմանական արդելակիչ գրգռիչի մասին	41

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Прикладная математика

Р. С. Минасян — Об одной смешанной задаче изгиба прямоугольной пластинки 3

Физическая химия

О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян и Д. М. Гайбакян — Кинетика реакций перекисей с аминами 13

Химическая технология

А. М. Гаспарян и А. А. Заминян — О стесненном падении шарообразных частиц 17

Фармацевтическая химия

А. Л. Мнджоян, действ. чл. АН Армянской ССР, *О. Л. Мнджоян* и *О. Е. Гаспарян* — Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот. Сообщение XIII 23

Геология

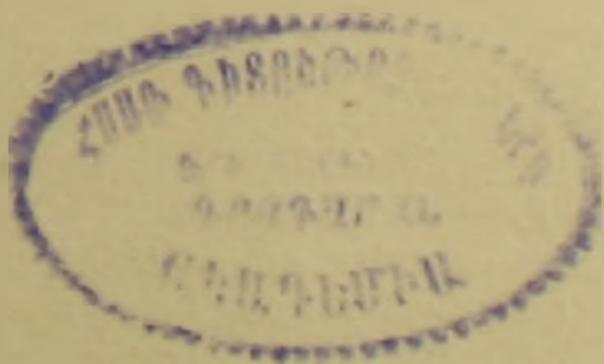
Р. А. Аракелян и Г. О. Пиджян — Новые данные о генезисе и возрасте оруденения кафанской группы месторождений 29

Физиология растений

В. О. Казарян — О качественных изменениях, происходящих в корнях древесно-кустарниковых растений 35

Физиология

А. М. Алексанян и Е. А. Худоян — Угашение тормозного условного раздражителя 41



Р. С. Минасян

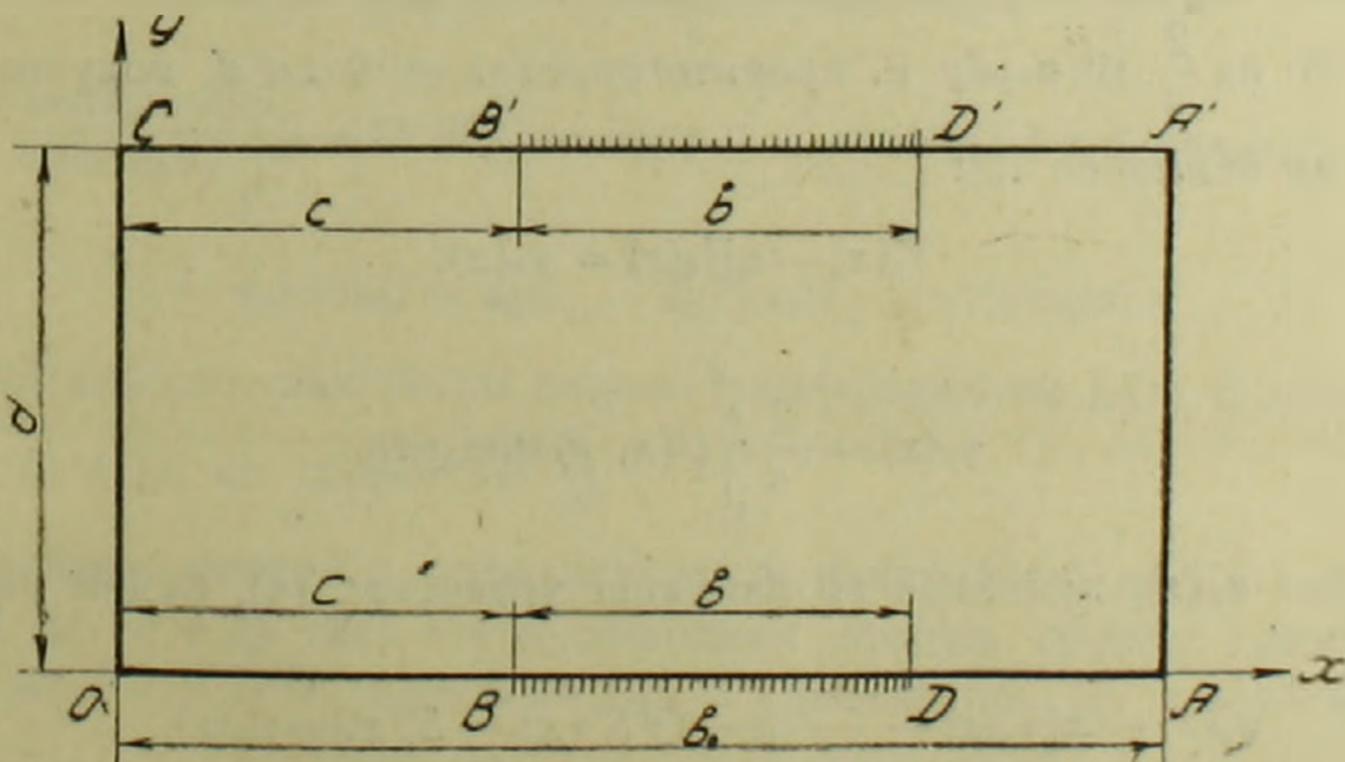
Об одной смешанной задаче изгиба
 прямоугольной пластинки

(Представлено А. Л. Шагиняном 12.XII.1955)

Задача изгиба пластинки, когда часть края ее свободно оперта, а остальная часть защемлена, в случае гладкого контура была исследована А. И. Каландия (1), приведшим ее с помощью интегрального представления (2) к интегральным уравнениям Фредгольма. Для круга эффективное решение этой задачи было дано Д. И. Шерманом (3), который свел ее к вполне регулярной бесконечной системе линейных уравнений. В случае прямоугольника такая задача была исследована В. Новацким (4), сведшим ее к системе уравнений Фредгольма.

В настоящей заметке дается решение задачи изгиба прямоугольной пластинки, когда часть ее края $DAA'D'$ и $B'COB$ свободно оперта, остальная же часть защемлена. Решение ищется в виде ряда Фурье, обладающего довольно быстрой сходимостью. Выполнение граничных условий приводит к совокупности вполне регулярных бесконечных систем линейных уравнений.

Пусть прямоугольная пластинка $OAA'C$ (фиг. 1), свободно опертая по краям $B'COB$ и $DAA'D'$ и защемленная на отрезках BD и $B'D'$, изгибается под действием произвольной нормальной нагрузки $P(x, y)$.



Фиг. 1.

Прогиб $W(x, y)$, как известно (6), будет удовлетворять уравнению

$$\Delta^2 W(x, y) = \frac{P(x, y)}{D} \quad (1)$$

и граничным условиям

$$W|_S = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \right|_{x=b_0} = 0; \quad \left. \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right|_{y=d} = 0, \quad (x < c) \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial^2 W}{\partial y^2} \right|_{y=d} = 0; \quad \left. \frac{\partial W}{\partial y} \right|_{y=0} = \left. \frac{\partial W}{\partial y} \right|_{y=d} = 0, \quad (x > c + b) \quad (c < x < c + b)$$

Здесь Δ — оператор Лапласа, D — цилиндрическая жесткость пластинки, S — ее контур.

Относительно нагрузки $P(x, y)$ предполагаем, что она ограниченной вариации.

Прежде чем переходить к построению решения задачи, обозначим

$$\Delta W(x, y) = U(x, y). \quad (3)$$

Тогда, очевидно, из (1) и (3) имеем

$$\Delta U(x, y) = \frac{P(x, y)}{D}. \quad (4)$$

Будем искать функцию $W(x, y)$ в виде ряда Фурье

$$W(x, y) = \sum_{k=1}^{\infty} f_k(x) \sin \alpha_k y, \quad (5)$$

где

$$f_k(x) = \frac{2}{d} \int_0^d W(x, y) \sin \alpha_k y dy; \quad \alpha_k = \frac{k\pi}{d}.$$

Для определения коэффициентов $f_k(x)$ умножим обе части уравнения (3) на $\frac{2}{d} \sin \alpha_k y dy$ и, проинтегрировав от 0 до d , получим, принимая во внимание (2):

$$f_k'(x) - \alpha_k^2 f_k(x) = \varphi_k(x), \quad (6)$$

где

$$\varphi_k(x) = \frac{2}{d} \int_0^d U(x, y) \sin \alpha_k y dy.$$

Для $\varphi_k(x)$, принимая во внимание уравнение (4), будем иметь

$$\varphi_k'(x) - \alpha_k^2 \varphi_k(x) - \frac{2\alpha_k}{d} [(-1)^k S^*(x) - S_0^*(x)] = p_k(x). \quad (7)$$

Здесь через $S_0^*(x)$ и $S^*(x)$ обозначены граничные значения функции $U(x, y)$ соответственно при $y = 0$ и $y = d$, очевидно равные нулю на отрезках $[0, c]$ и $[c + b, b_0]$ и неизвестные на $(c, c + b)$;

$$p_k(x) = \frac{2}{dD} \int_0^d P(x, y) \sin \alpha_k y dy. \quad (8)$$

Граничные условия для $f_k(x)$ и $\varphi_k(x)$, согласно (2), будут

$$f_k(0) = f_k(b) = 0; \quad \varphi_k(0) = \varphi_k(b) = 0. \quad (9)$$

Решая уравнения (6) и (7) и удовлетворяя условиям (9), для $f_k(x)$ и $\varphi_k(x)$ получим следующие выражения:

$$f_k(x) = -\frac{\text{sh} \alpha_k x}{\alpha_k \text{sh} \alpha_k b_0} \int_x^{b_0} \varphi_k(t) \text{sh} \alpha_k (b_0 - t) dt - \frac{\text{sh} \alpha_k (b_0 - x)}{\alpha_k \text{sh} \alpha_k b_0} \int_0^x \varphi_k(t) \text{sh} \alpha_k t dt,$$

$$\varphi_k(x) = \frac{2 \text{sh} \alpha_k x}{d \text{sh} \alpha_k b_0} \int_x^{b_0} [S_0^*(t) - (-1)^k S^*(t) - \frac{d}{2\alpha_k} p_k(t)] \text{sh} \alpha_k (b_0 - t) dt + \quad (10)$$

$$+ \frac{2 \text{sh} \alpha_k (b_0 - x)}{d \text{sh} \alpha_k b_0} \int_0^x [S_0^*(t) - (-1)^k S^*(t) - \frac{d}{2\alpha_k} p_k(t)] \text{sh} \alpha_k t dt.$$

Подставляя в выражение для $f_k(x)$ значение $\varphi_k(t)$, после простых преобразований получим

$$f_k(x) = \frac{\text{sh} \alpha_k x}{\alpha_k^2 d \text{sh} \alpha_k b_0} \int_x^{b_0} [(-1)^k S^*(t) - S_0^*(t) + \frac{d}{2\alpha_k} p_k(t)] [1 + \alpha_k b_0 \text{cth} \alpha_k b_0 -$$

$$- \alpha_k x \text{cth} \alpha_k x - \alpha_k (b_0 - t) \text{cth} \alpha_k (b_0 - t)] \text{sh} \alpha_k (b_0 - t) dt +$$

$$+ \frac{\text{sh} \alpha_k (b_0 - x)}{\alpha_k^2 d \text{sh} \alpha_k b_0} \int_0^x [(-1)^k S^*(t) - S_0^*(t) + \frac{d}{2\alpha_k} p_k(t)] [1 + \alpha_k b_0 \text{cth} \alpha_k b_0 -$$

$$- \alpha_k t \text{cth} \alpha_k t - \alpha_k (b_0 - x) \text{cth} \alpha_k (b_0 - x)] \text{sh} \alpha_k t dt. \quad (11)$$

Заметим, что, как легко видеть, коэффициенты $f_k(x)$ с возрастанием k убывают со скоростью $\frac{1}{k^3}$.

Перейдем теперь к определению функций $S_0^*(x)$ и $S^*(x)$ в промежутке $(c, c + b)$. Для этого выполним вторую группу граничных условий на BD и $B'D'$. Согласно (2), в промежутке $(c, c + b)$ имеем

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i f_i(x) = 0. \quad (12)$$

Умножим уравнение (12) на $\frac{2}{b} \sin \beta_k(x-c) dx$, где $\beta_k = \frac{k\pi}{b}$, и проинтегрируем от c до $c+b$. При этом, в силу того, что ряд, входящий в (12), абсолютно сходится, возможна перестановка знаков суммы и интеграла. Поэтому, будем иметь

$$\frac{2}{d} \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \int_c^{c+b} f_i(x) \sin \beta_k(x-c) dx = 0. \quad (13)$$

Определим значение интеграла, входящего под знак суммы. Интегрируя по частям и используя уравнения (6) и (7), получим

$$\begin{aligned} \int_c^{c+b} f_i(x) \sin \beta_k(x-c) dx &= \frac{\beta_k}{(\alpha_i^2 + \beta_k^2)^2} \left\{ (\alpha_i^2 + \beta_k^2) [f_i(c) - (-1)^k f_i(c+b)] - \right. \\ &- \varphi_i(c) + (-1)^k \varphi_i(c+b) - \frac{2\alpha_i}{\beta_k d} \int_c^{c+b} [(-1)^{i+1} S^*(x) + S_0^*(x) - \\ &\left. - \frac{d}{2\alpha_i} p_i(x)] \sin \beta_k(x-c) dx \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где через $f_i(c), \dots, \varphi_i(c+b)$ обозначены соответственно значения функций $f_i(x)$ и $\varphi_i(x)$ в точках c и $c+b$.

Подставив полученное выражение в (13) и производя суммирование, получим

$$\begin{aligned} C_k \cdot \operatorname{cth} \beta_k d \left(1 - \frac{2\beta_k d}{\operatorname{sh} 2\beta_k d} \right) &= \frac{4\beta_k^2}{b} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\alpha_i}{(\alpha_i^2 + \beta_k^2)^2} \left\{ (\alpha_i^2 + \beta_k^2) [f_i(c) - (-1)^k f_i(c+b)] - \right. \\ &\left. - \varphi_i(c) + (-1)^k \varphi_i(c+b) \right\} - \frac{B_k \beta_k d}{\operatorname{sh} \beta_k d} \left(\operatorname{cth} \beta_k d - \frac{1}{\beta_k d} \right) + q_k. \end{aligned} \quad (15)$$

Здесь обозначено

$$C_k = \frac{2}{b} \int_c^{c+b} S_0^*(x) \sin \beta_k(x-c) dx; \quad B_k = \frac{2}{b} \int_c^{c+b} S^*(x) \sin \beta_k(x-c) dx;$$

$$\begin{aligned} q_k &= \frac{2}{\beta_k \operatorname{sh} \beta_k d} \int_c^{c+b} \int_0^d P(x, y) \operatorname{sh} \beta_k(d-y) [d \operatorname{cth} \beta_k d - \\ &- (d-y) \operatorname{cth} \beta_k(d-y)] \sin \beta_k(x-c) dx dy. \end{aligned} \quad (16)$$

Далее, для отрезка $B'D'$ имеем $\sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i (-1)^i f_i(x) = 0$, откуда со-

вершенно аналогично получаем

$$B_{\kappa} \operatorname{cth} \beta_{\kappa} d \left(1 - \frac{2\beta_{\kappa} d}{\operatorname{sh} 2\beta_{\kappa} d} \right) = \frac{4\beta_{\kappa}^2}{d} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\alpha_i (-1)^{i+1}}{(\alpha_i^2 + \beta_{\kappa}^2)^2} \{ (\alpha_i^2 + \beta_{\kappa}^2) [f_i(c) - (-1)^{\kappa} f_i(c+b)] - \varphi_i(c) + (-1)^{\kappa} \varphi_i(c+b) \} - \frac{C_{\kappa} \beta_{\kappa} d}{\operatorname{sh} \beta_{\kappa} d} \left(\operatorname{cth} \beta_{\kappa} d - \frac{1}{\beta_{\kappa} d} \right) + r_{\kappa}. \quad (17)$$

Здесь

$$r_{\kappa} = \frac{2}{b \operatorname{sh} \beta_{\kappa} d} \int_c^{c+b} \int_0^d P(x, y) \operatorname{sh} \beta_{\kappa} y (d \operatorname{cth} \beta_{\kappa} d - y \operatorname{cth} \beta_{\kappa} y) \sin \beta_{\kappa} (x-c) dy dx. \quad (18)$$

В свою очередь значения коэффициентов $f_{\kappa}(c)$, $f_{\kappa}(c+b)$, $\varphi_{\kappa}(c)$ и $\varphi_{\kappa}(c+b)$, входящих в выражения (15) и (17), согласно (10), (11) и (16), определяются из следующих соотношений:

$$f_{\kappa}(c) = \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c}{\alpha_{\kappa}^2 d \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \beta_i \frac{(-1)^{\kappa} B_i - C_i}{\beta_i^2 + \alpha_{\kappa}^2} \left\{ \frac{\beta_i^2 + 3\alpha_{\kappa}^2}{\beta_i^2 + \alpha_{\kappa}^2} [\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c) - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - b - c)] - \alpha_{\kappa} c \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - 2c) - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - b - 2c)}{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c} - (-1)^i \alpha_{\kappa} b \operatorname{ch} \alpha_{\kappa} (b_0 - b - c) - \alpha_{\kappa} b_0 \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (c+b)}{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} \right\} + S_{\kappa}.$$

$$f_{\kappa}(c+b) = \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c - b)}{\alpha_{\kappa}^2 d \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \beta_i \frac{(-1)^{\kappa} B_i - C_i}{\beta_i^2 + \alpha_{\kappa}^2} \left\{ \frac{\beta_i^2 + 3\alpha_{\kappa}^2}{\beta_i^2 + \alpha_{\kappa}^2} [\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (c+b)] - \alpha_{\kappa} b_0 \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c) - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c - b)}{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} + (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (c+b) - \alpha_{\kappa} (b_0 - c - b) \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - 2c - b) - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - 2c - 2b)}{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c - b)} \right\} + t_{\kappa}. \quad (19)$$

$$\varphi_{\kappa}(c) = \frac{2 \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c}{d \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \beta_i \frac{(-1)^{\kappa+1} B_i + C_i}{\beta_i^2 + \alpha_{\kappa}^2} [\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c) - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c - b)] - u_{\kappa},$$

$$\varphi_{\kappa}(c+b) = \frac{2 \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - c - b)}{d \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \beta_i \frac{(-1)^{\kappa+1} B_i + C_i}{\beta_i^2 + \alpha_{\kappa}^2} [\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c - (-1)^i \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (c+b)] - v_{\kappa},$$

где

$$S_{\kappa} = \frac{\operatorname{sh} \alpha_{\kappa} c}{2\alpha_{\kappa}^2 \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} b_0} \int_c^{b_0} \rho_{\kappa}(t) \operatorname{sh} \alpha_{\kappa} (b_0 - t) \left[\frac{1}{\alpha_{\kappa}} + b_0 \operatorname{ch} \alpha_{\kappa} b_0 - c \operatorname{ch} \alpha_{\kappa} c - \right.$$

$$\begin{aligned}
& - (b_0 - t) \operatorname{cth} \alpha_\kappa (b_0 - t) \Big] dt + \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - c)}{2 \alpha_\kappa^2 \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_0^c \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa t \left[\frac{1}{\alpha_\kappa} + b_0 \operatorname{cth} \alpha_\kappa b_0 - \right. \\
& \quad \left. - t \operatorname{cth} \alpha_\kappa t - (b_0 - c) \operatorname{cth} \alpha_\kappa (b_0 - c) \right] dt. \\
t_\kappa = & \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa (c + b)}{2 \alpha_\kappa \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_{c+b}^{b_0} \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - t) \left[\frac{1}{\alpha_\kappa} + b_0 \operatorname{cth} \alpha_\kappa b_0 - (c + b) \operatorname{cth} \alpha_\kappa (c + b) - \right. \\
& \left. - (b_0 - t) \operatorname{cth} \alpha_\kappa (b_0 - t) \right] dt + \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - c - b)}{2 \alpha_\kappa \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_0^{c+b} \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa t \left[\frac{1}{\alpha_\kappa} + \right. \\
& \left. + b_0 \operatorname{cth} \alpha_\kappa b_0 - t \operatorname{cth} \alpha_\kappa t - (b_0 - c - b) \operatorname{cth} \alpha_\kappa (b_0 - c - b) \right] dt. \quad (20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
u_\kappa = & \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa c}{\alpha_\kappa \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_c^{b_0} \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - t) dt + \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - c)}{\alpha_\kappa \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_0^c \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa t dt. \\
v_\kappa = & \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa (c + b)}{\alpha_\kappa \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_{c+b}^{b_0} \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - t) dt + \frac{\operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - c - b)}{\alpha_\kappa \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \int_0^{c+b} \rho_\kappa(t) \operatorname{sh} \alpha_\kappa t dt.
\end{aligned}$$

Таким образом, решение задачи свелось к нахождению коэффициентов B_κ , C_κ , $f_\kappa(c)$, $f_\kappa(c + b)$, $\varphi_\kappa(c)$, $\varphi_\kappa(c + b)$ из соотношений (15), (17) и (20).

Займемся исследованием разрешимости последних. С этой целью предварительно преобразуем их. Введя обозначения

$$\begin{aligned}
B_\kappa = \frac{\eta_\kappa - \Theta_\kappa}{2\beta_\kappa b}, \quad C_\kappa = \frac{\eta_\kappa + \Theta_\kappa}{2\beta_\kappa b}, \quad f_\kappa(c) = -\frac{n_\kappa + m_\kappa}{2\sqrt{3}\alpha_\kappa^2 d}, \quad (21) \\
f_\kappa(c + b) = \frac{n_\kappa - m_\kappa}{2\sqrt{3}\alpha_\kappa^2 d}, \quad \varphi_\kappa(c) = \frac{2(m_\kappa + n_\kappa) + g_\kappa + h_\kappa}{4\sqrt{3}\alpha_\kappa d}, \\
\varphi_\kappa(c + b) = \frac{2(m_\kappa - n_\kappa) + g_\kappa - h_\kappa}{4\sqrt{3}\alpha_\kappa d},
\end{aligned}$$

после некоторых преобразований придем к следующей совокупности бесконечных систем линейных уравнений для определения η_κ и Θ_κ :

$$\begin{aligned}
\eta_\kappa = & \frac{2\beta_\kappa \operatorname{ch}^2 \frac{\beta_\kappa d}{2}}{\sqrt{3} d (\operatorname{sh} \beta_\kappa d + \beta_\kappa d)} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1 - (-1)^l}{(\alpha_l^2 + \beta_\kappa^2)^2} \{ [1 - (-1)^\kappa] \cdot [2\alpha_l^2 m_l - \beta_\kappa^2 g_l] + \\
& + [1 + (-1)^\kappa] [2\alpha_l^2 n_l - \beta_\kappa^2 h_l] \} + \gamma_\kappa. \quad (22) \\
\Theta_\kappa = & \frac{2\beta_\kappa \operatorname{sh}^2 \frac{\beta_\kappa d}{2}}{\sqrt{3} d (\operatorname{sh} \beta_\kappa d + \beta_\kappa d)} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{1 + (-1)^l}{(\alpha_l^2 + \beta_\kappa^2)^2} \{ [1 - (-1)^\kappa] \cdot [2\alpha_l^2 m_l - \beta_\kappa^2 g_l] + \\
& + [1 + (-1)^\kappa] \cdot [2\alpha_l^2 n_l - \beta_\kappa^2 h_l] \} + \delta_\kappa.
\end{aligned}$$

В свою очередь m_κ , n_κ , g_κ и h_κ , входящие в выражения (22), определяются из следующих уравнений:

$$\begin{aligned}
 m_\kappa = & \frac{\sqrt{3} \alpha_\kappa}{4b \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^i] \eta_i + [1 + (-1)^i] \Theta_i}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \left\{ [1 - (-1)^i] \times \right. \\
 & \times \left[2 \frac{\beta_i^2 + 3\alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \operatorname{ch} \frac{\alpha_\kappa b}{2} \left(\operatorname{ch} \alpha_\kappa \left(b_0 - \frac{b}{2} \right) - \operatorname{ch} \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) \right) - \right. \\
 & - \frac{4\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh}^2 \alpha_\kappa \left(c + \frac{b}{2} \right) \operatorname{ch}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} - 4\alpha_\kappa c \operatorname{ch}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) + \\
 & + \alpha_\kappa b (2 \operatorname{sh} \alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - c - b) - \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b)) \left. \right] - \\
 & - [1 + (-1)^i] \operatorname{sh} \alpha_\kappa b \left[\frac{\beta_i^2 + 3\alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) - \right. \\
 & - \left. \frac{\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (2c + b) + 2\alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) - \frac{\alpha_\kappa b}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b) \right] \left. \right\} + \lambda_\kappa. \\
 n_\kappa = & \frac{\sqrt{3} \alpha_\kappa}{4b \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^i] \eta_i + [1 + (-1)^i] \Theta_i}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \left\{ [1 + (-1)^i] \times \right. \\
 & \times \left[2 \frac{\beta_i^2 + 3\alpha_\kappa^2}{\alpha_\kappa^2 + \beta_i^2} \left(\operatorname{sh} \alpha_\kappa \left(b_0 - \frac{b}{2} \right) - \operatorname{sh} \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) \right) \operatorname{sh} \frac{\alpha_\kappa b}{2} - \right. \\
 & - \frac{4\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{ch}^2 \alpha_\kappa \left(c + \frac{b}{2} \right) - 4\alpha_\kappa c \operatorname{sh}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) - \\
 & - \left. \alpha_\kappa b (2 \operatorname{sh} \alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - c - b) + \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b)) \right] - \\
 & - [1 - (-1)^i] \operatorname{sh} \alpha_\kappa b \left[\frac{\beta_i^2 + 3\alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) - \frac{\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (2c + b) + \right. \\
 & + \left. 2\alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) - \frac{\alpha_\kappa b}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b) \right] \left. \right\} + \mu_\kappa. \quad (23)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 g_\kappa = & \frac{\sqrt{3} \alpha_\kappa}{2b \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^i] \eta_i + [1 + (-1)^i] \Theta_i}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \left\{ [1 - (-1)^i] \times \right. \\
 & \times \left[2 \frac{\beta_i^2 - \alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \left(\operatorname{ch} \alpha_\kappa \left(b_0 - \frac{b}{2} \right) - \operatorname{ch} \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) \right) \operatorname{ch} \frac{\alpha_\kappa b}{2} + \right. \\
 & + \frac{4\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh}^2 \alpha_\kappa \left(c + \frac{b}{2} \right) \operatorname{ch}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} + 4\alpha_\kappa c \operatorname{ch}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) - \\
 & - \left. \alpha_\kappa b (2 \operatorname{sh} \alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - c - b) - \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b)) \right] -
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - [1 + (-1)^i] \operatorname{sh} \alpha_\kappa b \left[\frac{\beta_i^2 - \alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) + \frac{\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (2c + b) - \right. \\
& \quad \left. - 2\alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) + \frac{\alpha_\kappa b}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b) \right] \Big\} + v_\kappa. \\
h_\kappa = & \frac{\sqrt{3} \alpha_\kappa}{2b \operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[1 - (-1)^i] \eta_i + [1 + (-1)^i] \Theta_i}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \left\{ [1 + (-1)^i] \times \right. \\
& \times \left[2 \frac{\beta_i^2 - \alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \left(\operatorname{sh} \alpha_\kappa \left(b_0 - \frac{b}{2} \right) - \operatorname{sh} \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) \right) \operatorname{sh} \frac{\alpha_\kappa b}{2} + \right. \\
& + \frac{4\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{ch}^2 \alpha_\kappa \left(c + \frac{b}{2} \right) + 4\alpha_\kappa c \operatorname{sh}^2 \frac{\alpha_\kappa b}{2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) + \\
& \quad \left. + \alpha_\kappa b (2 \operatorname{sh} \alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - c - b) + \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b)) \right] - \\
& - [1 - (-1)^i] \operatorname{sh} \alpha_\kappa b \left[\frac{\beta_i^2 - \alpha_\kappa^2}{\beta_i^2 + \alpha_\kappa^2} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) + \frac{\alpha_\kappa b_0}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b_0} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (2c + b) - \right. \\
& \quad \left. - 2\alpha_\kappa c \operatorname{ch} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - b) + \frac{\alpha_\kappa b}{\operatorname{sh} \alpha_\kappa b} \operatorname{sh} \alpha_\kappa (b_0 - 2c - 2b) \right] \Big\} + \rho_\kappa.
\end{aligned}$$

В соотношениях (22) и (23) для краткости введены следующие обозначения.

$$\gamma_\kappa = \frac{4\beta_\kappa^2 b (q_\kappa + r_\kappa)}{\operatorname{sh} \beta_\kappa d + \beta_\kappa d} \operatorname{ch}^2 \frac{\beta_\kappa d}{2}, \quad \delta_\kappa = \frac{4\beta_\kappa^2 b (q_\kappa - r_\kappa)}{\operatorname{sh} \beta_\kappa d + \beta_\kappa d} \operatorname{sh}^2 \frac{\beta_\kappa d}{2}.$$

$$\lambda_\kappa = -\sqrt{3} \alpha_\kappa^3 d (s_\kappa + t_\kappa), \quad v_\kappa = -2\sqrt{3} \alpha_\kappa d [u_\kappa + v_\kappa - \alpha_\kappa^2 (s_\kappa + t_\kappa)]. \quad (24)$$

$$\mu_\kappa = -\sqrt{3} \alpha_\kappa^3 d (s_\kappa - t_\kappa), \quad \rho_\kappa = -2\sqrt{3} \alpha_\kappa d [u_\kappa - v_\kappa - \alpha_\kappa^2 (s_\kappa - t_\kappa)].$$

Оценка сумм модулей коэффициентов каждого из уравнений систем (22) и (23) показывает, что эти суммы меньше, чем $\frac{\sqrt{3}}{2}$. Кроме того, из (24), (16), (18) и (20) видно, что свободные члены уравнений систем (22) и (23) ограничены и убывают со скоростью $\frac{1}{k}$.

Следовательно, совокупность бесконечных систем уравнений (22) и (23) вполне регулярна и, согласно теории регулярных систем (6), имеет единственное ограниченное решение, которое может быть найдено методом последовательных приближений.

Заметим в скобках, что, как легко видеть, $\eta_\kappa, \Theta_\kappa, \dots, h_\kappa$ с возрастанием k убывают со скоростью не ниже $\frac{1}{k^{0.35}}$.

Как отмечалось выше, коэффициенты $f_\kappa(x)$ ряда (5) убывают со

скоростью $\frac{1}{k^3}$. Последнюю можно усилить, если выделить выражение

$$W_1(x, y) = -\frac{y(d-y)}{6d} [(d+y)S^*(x) + (2d-y)S_0^*(x)].$$

Разлагая это выражение в ряд по $\sin \alpha_k y$ и прибавляя и вычитывая его из (5), получим

$$W(x, y) = -\frac{y(d-y)}{6d} [(d+y)S^*(x) + (2d-y)S_0^*(x)] + \sum_{k=1}^{\infty} f_k^*(x) \sin \alpha_k y, \quad (25)$$

где $f_k^*(x) = f_k(x) + \frac{2}{\alpha_k^3} [(-1)^k S^*(x) - S_0^*(x)]$.

Ряд в правой части (25) обладает усиленной сходимостью (7) — коэффициенты его $f_k^*(x)$ убывают в точках разрыва производной функций $S^*(x)$ и $S_0^*(x)$ со скоростью $\frac{1}{k^4}$, в точках же непрерывности производной — со скоростью $\frac{1}{k^5}$.

Из частных случаев отметим следующие: а) когда $c = b = 0$ — пластинка, опертая всеми четырьмя сторонами. В этом случае совокупность бесконечных систем уравнений вырождается в равенства и решение совпадает с известным решением М. Леви (8); б) когда $b_0 = b$. В этом случае бесконечные системы также вырождаются в равенства; в) когда $b_0 \rightarrow \infty$ (полуполоса). В этом случае выражение (11) для $f_k(x)$ примет вид:

$$f_k(x) = \frac{\text{sh } \alpha_k x}{\alpha_k^2 d} \int_x^{\infty} \left[(-1)^k S^*(t) - S_0^*(t) + \frac{d}{2\alpha_k} P_k(t) \right] (1 + \alpha_k t - \alpha_k x \text{cth } \alpha_k x) e^{\alpha_k t} dt + \frac{e^{-\alpha_k x}}{\alpha_k^2 d} \int_0^x \left[(-1)^k S^*(t) - S_0^*(t) + \frac{d}{2\alpha_k} P_k(t) \right] \times \\ \times (1 + \alpha_k x - \alpha_k t \text{cth } \alpha_k d) \text{sh } \alpha_k t dt.$$

Аналогично получаются выражения для $f_k(x)$ в случае бесконечной в обе стороны полосы (когда $c \rightarrow \infty$; $b_0 = c = b \rightarrow \infty$).

Институт математики и механики

Академии наук Армянской ССР

Ռ. Ս. ՄԻՆԱՍՅԱՆ

Խառը եզրային պայմաններով ուղղանկյունաձև սալի ծոման ծուման մի խնդրի մասին

Հոդվածում արվում է խառը եզրային պայմաններով ուղղանկյունաձև սալի ծոման խնդրի էֆֆեկտիվ լուծումը: Վերջինս արվում է բավականաչափ արագ գուգամետոդ փուլերի շարքի միջոցով: Եզրային պայմաններին բավարարելը բերում է դժային հավասարումների լիովին սեղուլյար անվերջ սխտեմների լուծմանը:

ЛИТЕРАТУРА — ФРИЦЦЕЛЬФОРД

¹ А. И. Каландия, ПММ, т. XV, в. 3, 1952. ² Д. И. Шерман, ДАН СССР, т. XXVIII, № 1, 1940. ³ Д. И. Шерман, ДАН СССР, т. 101, № 4, 1955. ⁴ В. Новацкий, Бюлл. Польск. АН, отд. 4, 1953. ⁵ А. Е. Love, A treatise of the mathematical theory of Elasticity, New York, 1944. ⁶ Л. В. Канторович и В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, Гостехиздат, 1950. ⁷ А. Н. Крылов, О некоторых дифференциальных уравнениях математической физики, Гостехиздат, 1950. ⁸ Maurice Lévy, C. R., T. 129, 1899, Paris.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанасян и Д. М. Гайбакян

Кинетика реакций перекисей с аминами

IV. О порядке реакций алифатических вторичных аминов с перекисью бензоила

(Представлено А. Л. Минджояном 25. V. 1955)

В наших предыдущих работах этой серии было показано (1, 2, 3), что взаимодействие вторичных аминов с перекисью бензоила в эфирном растворе протекает по второму порядку и имеет низкую энергию активации. Те же реакции в ацетоновом и бензольном растворах отклонялись от второго порядка. На основании этих данных одним из нас было сделано предположение, что реакции вторичных аминов с перекисью бензоила в растворах носят радикально-цепной характер. Если такое предположение правильно, то второй порядок реакции не обязателен во всех средах и во всех интервалах концентраций реагирующих компонентов; кажущийся порядок реакций при цепных процессах зависит от механизма обрыва цепей. На механизм обрыва цепей влияет природа растворителей, так как последние могут либо передать, либо обрывать цепи в зависимости от природы взаимодействия молекул растворителя с промежуточно-образованными свободными радикалами.

При реакциях перекисей со вторичными аминами, сродство растворителя к протону, образовавшемуся в результате реакции (бензойной) кислоты, также может влиять на порядок реакции: растворители основного типа (например эфиры) будут конкурировать с амином в связывании протона кислоты, между тем как в растворителях апротического и амфипротического типа единственным акцептором протона остается амин, благодаря чему активная, для реакции с перекисью, концентрация амина снижается быстрее во времени (3).

Для дифференциации двоякого влияния растворителей на порядок реакции перекиси с амином необходимо было исследовать кинетику упомянутой реакции в двух растворителях одинакового типа и в одном и том же растворителе в широком интервале концентраций.

В настоящей статье изложены результаты исследования кинетики взаимодействия перекиси бензоила с диэтиламином в другом растворителе основного типа — диоксане — и реакции перекиси бензоила с *n*-дибутиламином в эфирном растворе в различных интервалах концентраций.

Экспериментальная часть. Способ очистки и контроля препаратов, а также метод отбора проб и измерения скорости реакции описаны в наших предыдущих работах. Здесь стоит остановиться только на способе очистки диоксана. Так как в химически чистом диоксане при хранении образуются перекиси, то для освобождения от последних диоксан обрабатывали безводным железным купоросом и перегоняли над той же солью. Для кинетических измерений применяли свежеперегнанный диоксан, специально проверенный на отсутствие в

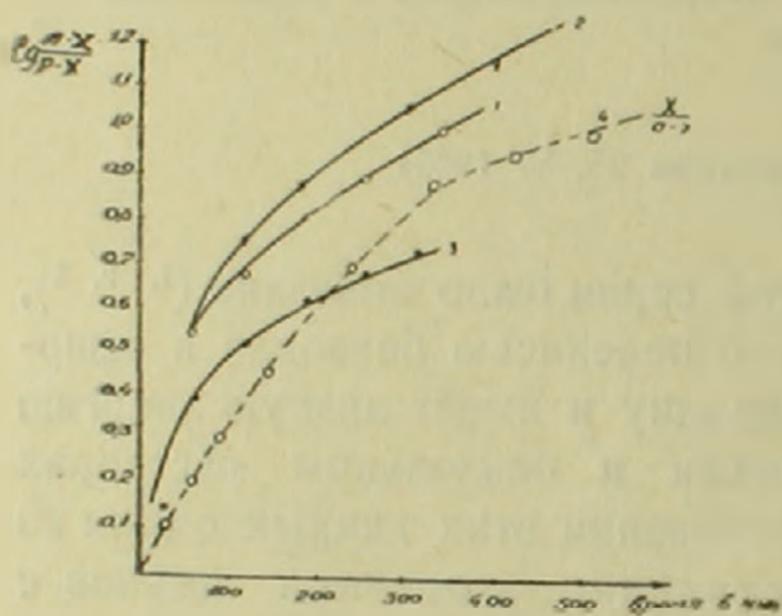


Рис. 1

Скорость реакции диэтиламина с перекисью бензоила в диоксановом растворе 1—нач. конц-ции перекиси 0,025 моль/л, амина 0,050 моль/л (титровался амин); 2—те же конц-ции (титровалась перекись); 3—начальные конц-ции перекиси 0,0125 моль/л, амина 0,025 моль/л. (титровалась перекись); 4—равные нач. конц-ции перекиси и амина: $A=P=0,0125$ моль/л.

нем перекисей. Диоксан оказался очень удобным растворителем, так как в его растворе можно было следить за ходом реакции по убыли концентрации как перекиси, так и амина. Концентрацию перекиси определяли иодометрически по Геллсену и Германсу, а амина — ацидиметрически в присутствии индикатора метилового красного. За ходом реакции перекиси бензоила с *n*-дибутиламином в эфирном растворе следили по убыли концентрации амина.

Приведенные на рис. 1 кривые 1, 2 и 3 изображают ход изменения $\lg \frac{A-x}{P-x}$ во времени, где $(A-x)$ и $(P-x)$ текущие концентрац. амина и перекиси соответственно. Кривая 4 изображает ход изменения $\frac{x}{A-x}$

во времени, так как в этом случае взяты равные начальные концентрации амина и перекиси. Отклонение функций $\lg \frac{A-x}{P-x} = f(t)$ и

$\frac{x}{A-x} = f(t)$ от прямолинейности указывает на то, что реакция перекиси бензоила с диэтиламином в диоксановом растворе при аналогичных с эфирными растворами концентрациях не подчиняются второму порядку. При разбавлении раствора отклонение от второго порядка сказывается сильнее (кривая 3, рис. 1).

При таких, сравнительно низких, концентрациях в эфирном растворе реакция *n*-дибутилового амина, так же как и диэтилового амина с перекисью бензоила протекает по второму порядку в исследованном интервале температур, как видно из рис. 2. Рассчитанная из этих данных энергия активации получилась равной $14,6 \pm 0,5$ ккал., т. е. значение, очень близкое значению энергии активации реакции дифениламина с перекисью бензоила, определенному Х. С. Багдасаряном и Р. И. Милютинской ($12,7 \pm 1$ ккал.) (4).

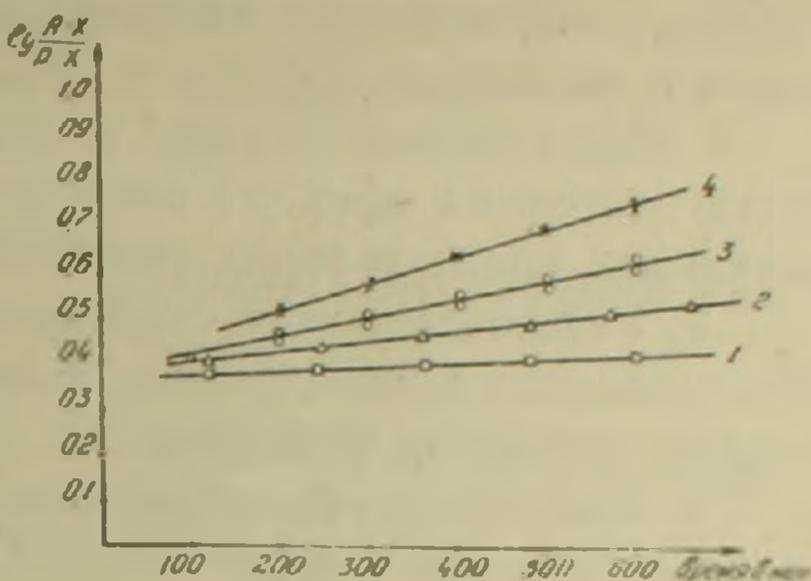


Рис. 2.

Скорость реакции *n*-дибутилового амина с перекисью бензоила в эфирном растворе: 1—при температуре 0°; 2—при 10°; 3—при 15°; 4—при 20° С.

На рис. 3 изображены результаты определения скорости реакции *n*-дибутилового амина с перекисью бензоила в эфирном растворе при начальных концентрациях амина 0,200 моль/л и перекиси 0,050 моль/л при 20°С (за ходом реакции следили по убыли концентрации амина). В этом случае наблюдается отклонение скорости реакции от второго порядка в сторону ускорения ее во времени.

При очень высоких концентрациях реагентов, а также при соприкосновении реагентов в отсутствии растворителя, реакция протекает весьма бурно и заканчивается в течение нескольких секунд.

Данные настоящего и предыдущих исследований приводят нас к заключению, что во всех примененных нами растворителях, при соответствующих концентрациях реагентов, скорость реакции вторичных аминов с перекисью бензоила отклоняется от второго порядка. При очень низких концентрациях реагентов влияние образующейся бензойной кислоты в диэтиловом эфире мало сказывается. В остальных примененных

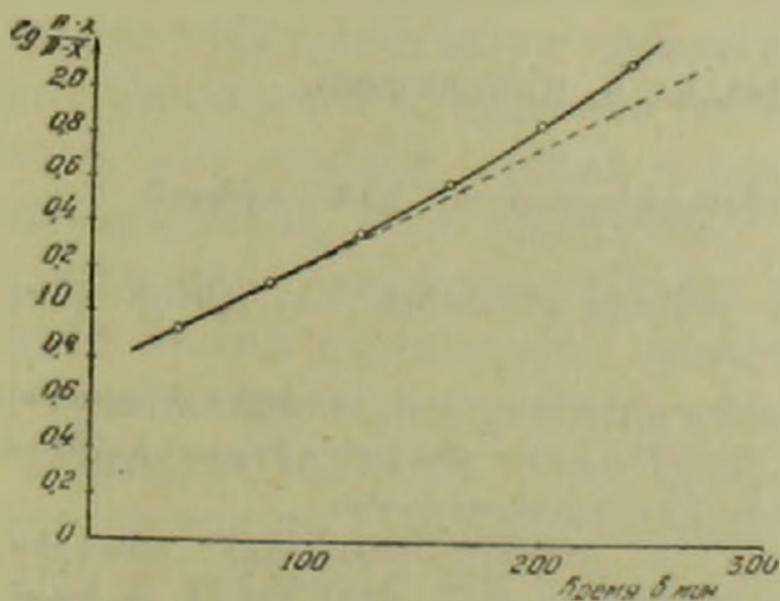


Рис. 3.

Скорость реакции *n*-дибутилового амина с перекисью бензоила при более высоких концентрациях реагентов.

нами растворителях (ацетон, бензол, диоксан) это влияние сильнее сказывается — реакция замедляется со временем. На примере *n*-дибутилового амина видно, что при высоких концентрациях реагентов самотормозящее действие бензойной кислоты менее заметно (при избытке амина) и более четко выступает цепной характер взаимодействия аминов с перекисью бензоила, реакция протекает с самоускорением.

Выводы 1. Исследована скорость реакции диэтилового амина с перекисью бензоила в разбавленных диоксановых растворах и установлено, что, несмотря на основность диоксана, в последнем реакция амина с перекисью протекает также с самоторможением.

2. Исследована скорость реакции *n*-дибутилового амина с перекисью бензоила в эфирном растворе как при низких, так и при высоких начальных концентрациях реагентов с избытком амина.

3. Установлено отсутствие отклонения от второго порядка при низких начальных концентрациях реагентов. Из наших данных рассчитана энергия активации этой реакции, равная $14,6 \pm 0,5$ ккал.

4. Установлено самоускорение реакции *n*-дибутилового амина с перекисью бензоила в более концентрированных эфирных растворах.

5. Полученные результаты подтверждают предположение одного из нас о радикально-цепном характере реакции перекисей также и с алифатическими аминами.

6. Для выяснения специфического влияния растворителя на цепную реакцию амина с перекисью необходимо исключить самоторможение продуктом реакции-бензойной кислотой. Для этого надо изучать скорость этих реакций при более высоких концентрациях реагентов с большим избытком амина.

Ереванский Государственный университет им. В. М. Молотова
Кафедра физической химии

Հ. Հ. ՉԱԼԹԻՎՅԱՆ, Է. Ն. ԱՅԱՆԱՍՅԱՆ ԵՎ Դ. Մ. ԳԱՅԲՈՎՅԱՆ

Պերօքսիդների ու ամինների փոխազդեցության կինետիկան

4. Այլիֆատիկ երկրորդային ամինների ու բենզոյլ-պերօքսիդի սեակցիայի կարգի մասին

1. Ուսումնասիրված է դիէթիլամինի ու բենզոյլ-պերօքսիդի սեակցիայի արագությունը դիօքսանային նոսր լուծույթներում և նկատվել է, որ շնայած դիօքսանի հիմնային բնույթին, սեակցիան բնթանում է նույնպես ինքնարագեցմամբ:

2. Ուսումնասիրված է *n*-դիբուտիլամինի և բենզոյլ-պերօքսիդի սեակցիան եթերային թե նոսր և թե խիտ լուծույթներում (ամինի ավելցուկով): Նոսր լուծույթներում սեակցիայի արագության խախտում երկրորդ կարգից չի դիտվում: Նույն սեակցիան եթերային ավելի խիտ լուծույթներում ամինի ավելցուկի ներկայությամբ բնթանում է ինքնարագեցմամբ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

1. О. Чалтыкян, Изв. Гос. Универс. ССР, Армении, 5,253 (1930). 2. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. С. Сарксян, ДАН АрмССР, XV, 1,23 (1952). 3. О. А. Чалтыкян, Е. Н. Атанесян, А. С. Сарксян, ДАН АрмССР, XV, 2,41 (1952). 4. Х. С. Багдасарян и Р. И. Милютинская, Ж. Ф. Х., 27, 3, 420 (1953).

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

А. М. Гаспарян и А. А. Заминян

О стесненном падении шарообразных частиц

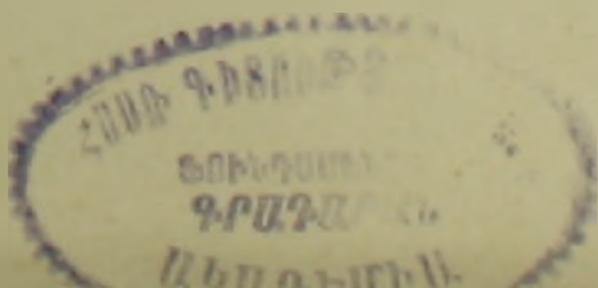
(Представлено Н. Х. Арутюняном 25. VII. 1955)

Закономерности падения отдельной шарообразной частицы в бесконечной среде найдены и изучены достаточно полно. При значениях критерия Рейнольдса (Re) меньше единицы скорость падения частицы вполне точно определяется известным уравнением Стокса. При значениях Re больше единицы могут быть использованы другие, менее точные уравнения, а также кривые Релея или Лященко.

Под выражением „падение в бесконечной среде“ подразумевается, что стенки сосуда или другие частицы, падающие одновременно в том же пространстве, не оказывают влияния на падение данной частицы. Обобщая исследования по этому вопросу, Н. А. Фигуровский⁽¹⁾ показал, что влияние стенок и других частиц на падение данной частицы незаметно, если расстояние между ними превышает 10-кратную величину диаметра частицы. Это означает, что при совместном падении частиц их скорость может быть определена по вышеуказанным уравнениям или кривым, если объемная доля φ частиц в среде не превышает 0,000523. При большей концентрации падающих совместно частиц их взаимное влияние приводит к уменьшению скорости падения и возникает так называемое стесненное падение.

Закономерности стесненного падения представляют большой интерес для техники обогащения полезных ископаемых, для химической технологии и для некоторых других отраслей техники и промышленности. Выяснению этих закономерностей посвящено значительное число исследований различных авторов и предложен ряд уравнений. Большинство этих исследований и уравнений касается отдельных частных случаев, а более общие уравнения различных авторов приводят к результатам, резко расходящимся между собой.

В излагаемом исследовании сделана попытка найти уравнения для расчета с достаточной точностью скорости стесненного падения шарообразных частиц в широком интервале критерия Рейнольдса.



Эксперименты и обработка материала. Для измерений скоростей стесненного падения использовался метод взвешенного слоя, описанный П. В. Лященко (2), Д. М. Минцем (3), Н. И. Смирновым и Ли Дэ Эп (4) и другими. Надежность этого метода была проверена другим, более сложным, но более обоснованным способом измерения этих скоростей.

Измерения производились с узкими фракциями стеклянных шариков с диаметрами от 50 до 300 микронов, а также со свинцовыми шариками, в пределах значений Re_0 (см. ниже) от 0,012 до 700. Данные для составления последних двух строк табл. 1 взяты из книги П. В. Лященко, предполагая что опыты им проведены при температуре около 20°C.

Было проведено 18 серий опытов (более 1000 измерений скоростей стесненного падения) в потоке воды при различных температурах (от 10 до 95°C), а также в потоке глицеринового раствора.

Экспериментальный материал был обработан, исходя из допущения, что

$$\beta = \frac{c}{c_0} = f(Re), \quad (1)$$

где c — скорость стесненного падения (равная скорости среды, отнесенной к общему сечению трубки), см/сек.,

c_0 — скорость падения в бесконечной среде, см/сек.

Как известно, критерий Рейнольдса для отдельной частицы, падающей в бесконечной среде (обозначим его через Re_0), будет:

$$Re_0 = \frac{c'_0 d \rho}{\mu}$$

По аналогии с этим, для отдельной частицы, находящейся во взвеси, значение этого же критерия можно написать в виде:

$$Re = \frac{c' d \rho}{\mu} = \frac{c d \rho}{m \mu}, \quad (2)$$

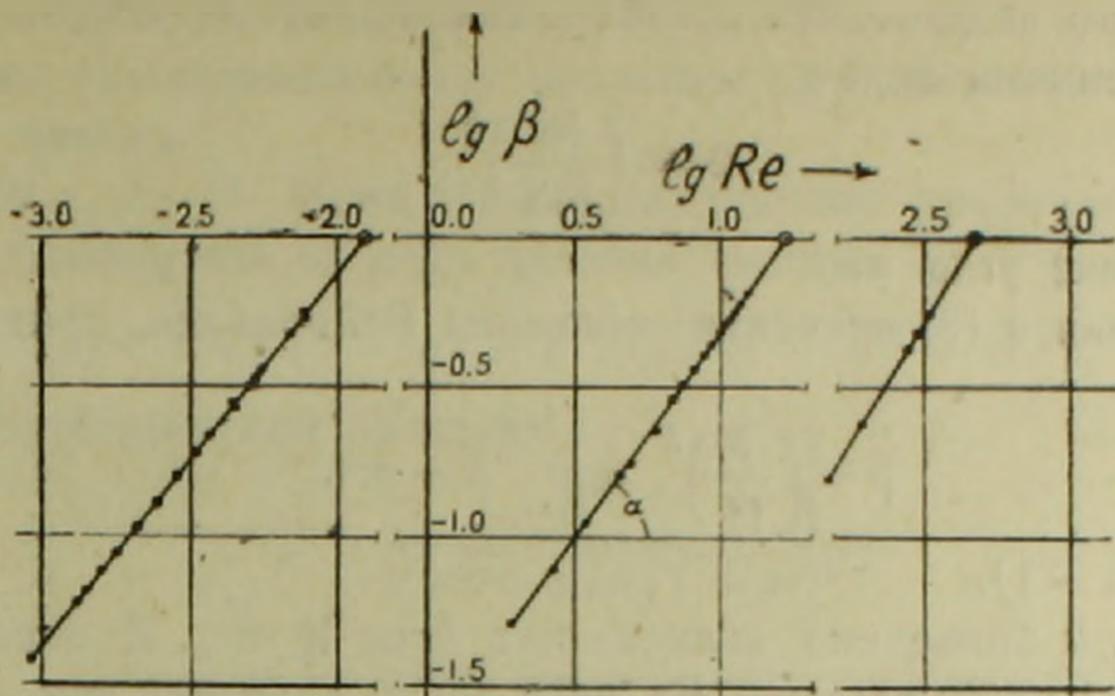
где: $c' = c : m$ — есть приближенная средняя скорость среды во взвеси, равная скорости падения отдельной частицы, см/сек.,

d — средний диаметр частиц данной фракции, см,

ρ и η — плотность г/см³ и вязкость в пуазах среды,

m — объемная доля среды во взвеси (пористость).

Значения c и m получались из опытов: c_0 определялась по крупномасштабной кривой Лященко: d определялся при помощи микроскопа, а величины ρ и μ брались из справочников. По подсчитанным значениям β и Re составлялся график $\lg \beta = f(\lg Re)$ для каждой серии опытов (см. табл. 1). Выяснилось, что эта взаимосвязь имеет вид прямой линии. На рис. 1 приведены три примера.



Взаимосвязь $\lg \beta = f(\lg Re)$

Рис. 1.

Таблица 1

Основные показатели опытов и полученные результаты.

№№ п/п	Диаметр трубки в см	d см	Среда		C _n см/сек	Re ₁	tga или k
			μ пуаз	ρ г/см ³			
1	1,275	0,00598	0,01	1,0	0,403	0,282	1,24
2	0,980	0,00698	0,00576	0,993	0,602	0,616	1,25
3	0,980	0,00698	0,00486	0,984	0,707	1,000	1,26
4	0,980	0,00698	0,00315	0,965	1,02	2,19	1,30
5	0,980	0,00598	0,0485	1,124	0,0764	0,01235	1,24
6	1,275	0,00887	0,01	1,0	0,650	0,577	1,24
7	0,980	0,0117	0,0103	1,0	0,942	1,070	1,27
8	0,980	0,0117	0,0057	0,99	1,480	1,050	1,32
9	0,980	0,0177	0,0035	0,97	2,18	7,08	1,32
10	1,275	0,01274	0,01	1,0	1,11	1,41	1,30
11	1,275	0,01805	0,01	1,0	1,99	3,60	1,31
12	1,275	0,0232	0,01	1,0	2,96	6,86	1,36
13	0,980	0,02626	0,00654	0,992	4,36	17,40	1,38
14	0,980	0,02626	0,00435	0,980	5,22	30,9	1,37
15	0,980	0,02626	0,00333	0,969	5,94	45,2	1,407
16	1,566	0,092	0,0122	1,0	45,0	339	1,486
17	1,566	0,115	0,0122	1,0	53,0	500	1,520
18	1,566	0,1436	0,0122	1,0	60,0	708	1,520
19	4,70	0,555	0,01	1,0	51,0	2830	1,520
20	4,70	0,730	0,01	1,0	49,6	3620	1,510

Примечания: 1. Опыты 1—15 проведены со стеклянными шариками плотностью 2,52 г/см³.
 2. Опыты 16,17 и 18 проведены со свинцовыми шариками плотностью 11 г/см³.
 3. Опыты 19 и 20 выполнены П. В. Лященко со стеклянными шариками плотностью 2,5 и 2,36 г/см³.

Нетрудно видеть, что прямые линии (рис. 1) могут быть выражены уравнениями вида

$$\beta = \left(\frac{Re}{Re_0} \right)^k, \quad (3)$$

где k — тангенс угла α .

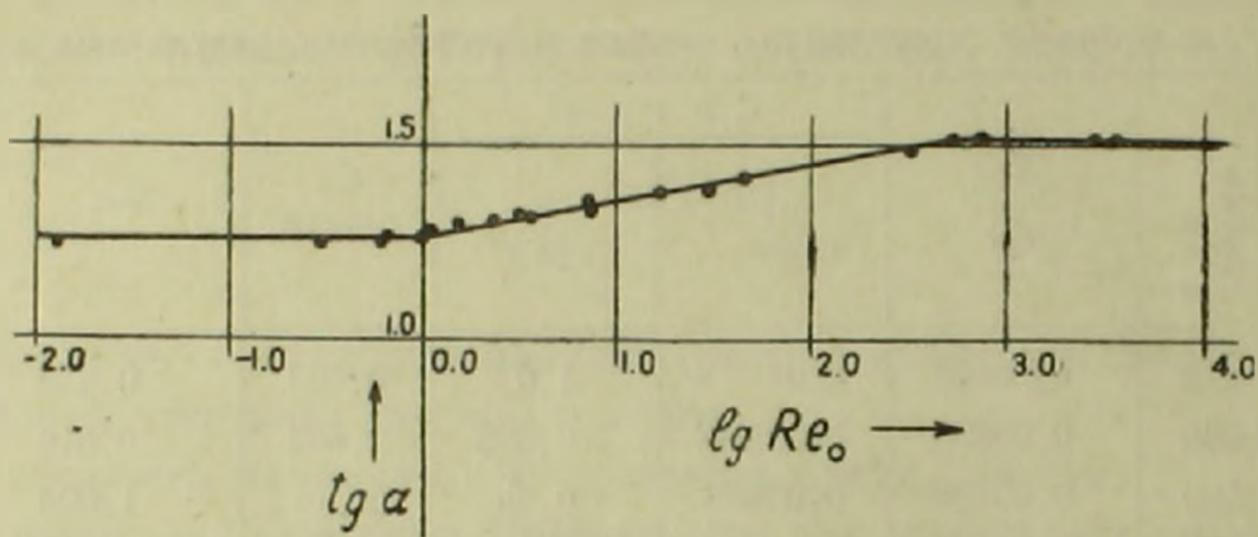
Подставив в (3) значения критерия Рейнольдса, приходим к выражению:

$$\beta = \left| \left(\frac{\beta}{m} \right)^k \right| \text{ или } \beta = m^n, \quad (4)$$

где $n = k : (k - 1)$.

На рис. 2 приведена зависимость k от $\lg Re_0$. В переходной области ($Re_0 = 1 \div 500$) влияние Re_0 на k значительное и оно выражается уравнением

$$\operatorname{tg} \alpha = k = 1,25 + 0,1 \lg Re_0. \quad (5)$$



Взаимосвязь $\operatorname{tg} \alpha = k = \psi(\lg Re_0)$

Рис. 2.

В области $Re_0 = 0,012 \div 1$ изменение k незначительно (от 1,24 до 1,26). Его среднее значение составляет 1,25 и для этой области получается

$$\beta = m^5. \quad (6)$$

Для значений $Re_0 = 500$ и более k имеет постоянное значение, равное 1,52 и для этой области

$$\beta = m^{2,93}. \quad (7)$$

Так как $s = \beta \cdot c_0$, то при помощи уравнений (6), (5) и (7) можно определить скорости стесненного падения шарообразных частиц для любой их объемной доли $\varphi = 1 - m$.

Сравнение с другими данными. Обзор литературы показывает, что полученные нами результаты сравнительно близки к данным П. В. Лященко⁽²⁾ и Д. М. Минца⁽⁵⁾.

Уравнение вида (4) впервые было предложено П. В. Лященко для определения скорости стесненного падения помолов различных минералов. П. В. Лященко приводит опытные значения степени n для ряда частных случаев. Они колеблются от 2,5 до 3,8.

Однако сопоставление данных П. В. Лященко с полученными нами данными невозможно ввиду неодинаковости объектов исследований по форме частиц.

В 1952 г. Д. М. Минц ⁽⁵⁾ дал следующие уравнения. Для ламинарной области падения частиц:

$$\beta = -4,5(1-m) + \sqrt{20,25(1-m)^2 + m^3} \quad (8)$$

Для турбулентной области:

$$\beta = \frac{m^2}{\sqrt{m + 3,14(1-m)^2}} \quad (9)$$

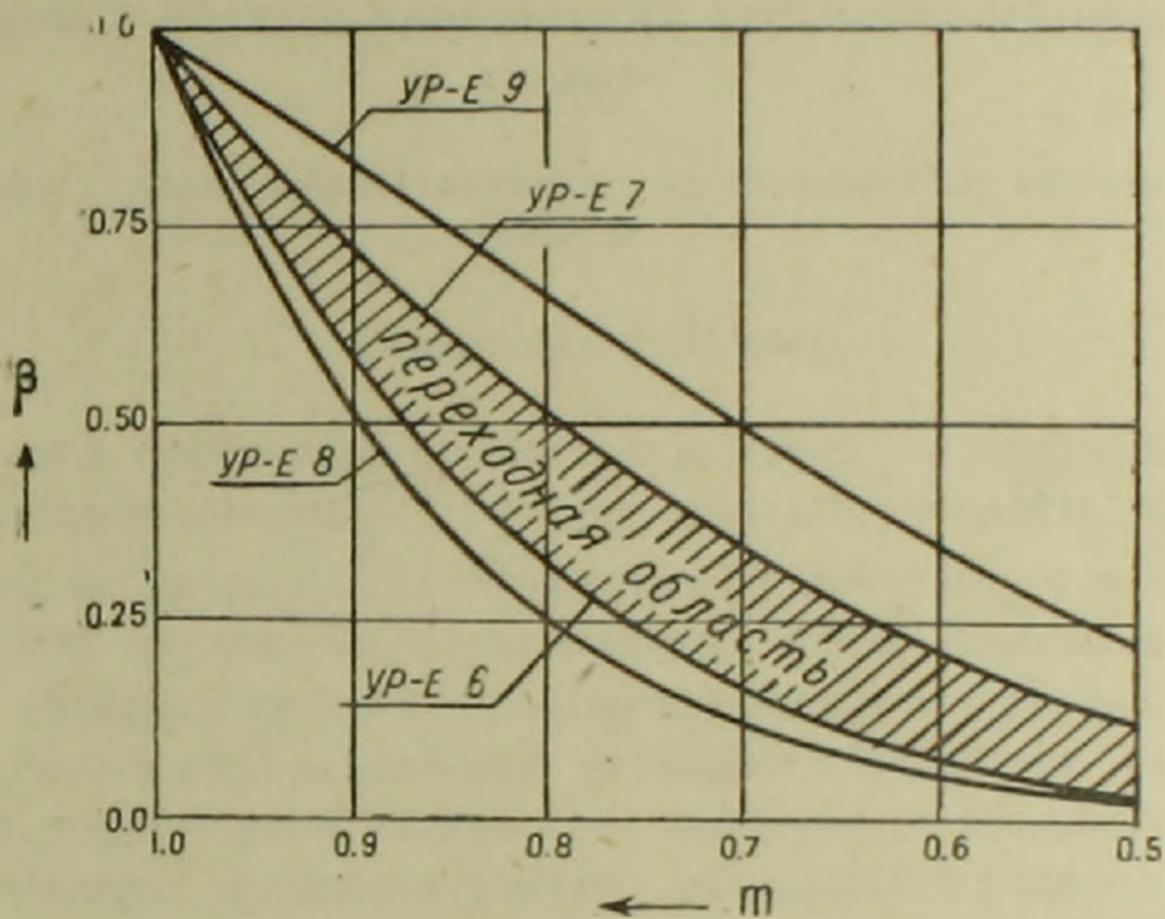


Рис. 3.

Сравнение уравнений Д. М. Минца с уравнениями (6) и (7) приведено на рис. 3.

Химический институт Академии наук
Армянской ССР

Ա. Ս. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Ա. ԶԱՄԻՆՅԱՆ

Փնդածև մասնիկների կաշկանդված անկման մասին

Մասնիկների կաշկանդված անկման օրինաչափությունները մեծ կարևորություն ունեն օգտակար հանածոների հարստացման տեխնիկայում, քիմիական արդյունաբերության մեջ և այլ ասպարեզներում: Այդ օրինաչափություններին նվիրված են մի շարք հետազոտություններ և առաջարկված են բանաձևեր: Այս վերջինների ուսումնասիրությունը ցույց է տալիս, որ տարբեր հեղինակների բանաձևերը տալիս են խիստ տարբեր արդյունքներ:

Ներկա ուսումնասիրությունը ցույց է տրված, որ փնդածև մասնիկների կաշկանդված անկման արագությունը լավ ճշտությամբ կարելի է հաշվել (5), (6), և (7) բանաձևերով:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Н. А. Фигуровский, Седиментометрический анализ, стр. 76, 1948, ² П. В. Лященко, Гравитационные методы обогащения, гл. 8, 1940. ³ Д. М. Минц, ДАН СССР, 82, №1, 1952. ⁴ Н. И. Смирнов и Ли Дэ Эл, ЖПХ, 24, 56, 383, 439, 1951, ⁵ Д. М. Минц, ДАН СССР, 83, № 4, 1952.

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Миджоян, действ. чл. АН Армянской ССР, О. Л. Миджоян и О. Е. Гаспарян

Исследование в области производных двухосновных карбоновых кислот

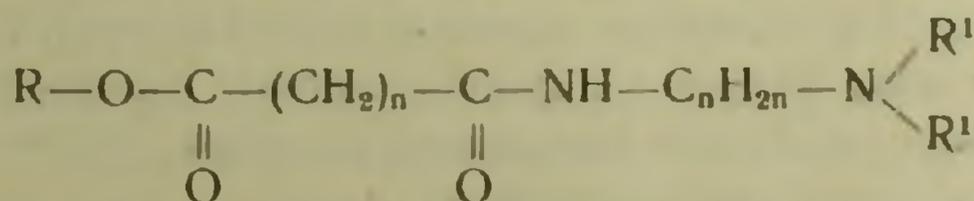
Сообщение XIII. Диалкиламиноэтиламиды моноалкиловых эфиров янтарной кислоты

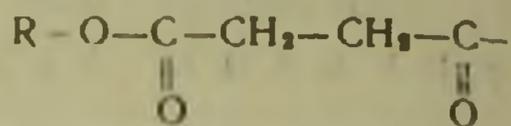
(Представлено 2.II.1954)

Результаты фармакологических испытаний четвертичных солей алкил-диалкиламиноэтиловых эфиров янтарной кислоты, описанных нами в одном из предыдущих сообщений⁽¹⁾, показали, что замена одной аммониевой группы бис-четвертичных солей диалкиламиноэтиловых эфиров янтарной кислоты простыми алкильными радикалами приводит к снижению курареподобной активности. При этом было установлено, что степень этой активности меняется с изменением величины и строения эфиробразующего алкильного радикала. Среди испытанных соединений наиболее активными оказались соединения с метильным и изопропильным радикалами, которые в дозах 1 мг/кг вызывали отчетливое курареподобное действие.

В этот же период была опубликована работа Филлипса⁽²⁾, посвященная синтезу и исследованию предварительных фармакологических свойств некоторых бис-четвертичных солей диалкиламиноэтиламидов двухосновных карбоновых кислот. Сравнение курареподобных свойств этих соединений с соответствующими четвертичными солями аминоэфиров показало, что они обладают незначительной курареподобной активностью, однако в смеси с последними удлиняют их действие.

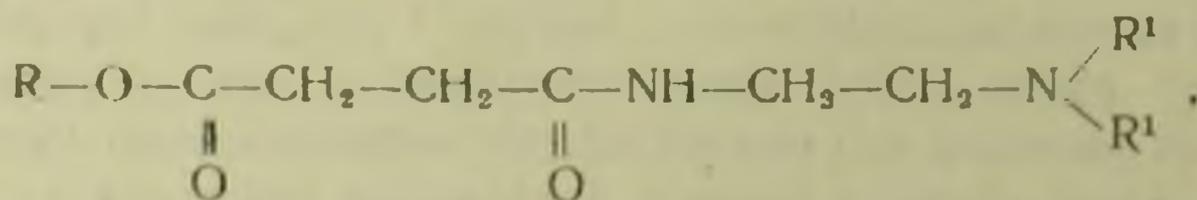
Исходя из имеющихся данных и преследуя цель проверки влияния замены эфиробразующего кислорода на имидную группу в ряду алкил-диалкиламиноэтиловых эфиров двуосновных карбоновых кислот, мы начали работы по синтезу эфиро-аминоамидов следующего общего строения:



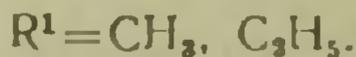


R	Выход в %	Температура кипения в °C	Давление в мм	M	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D
							вычислено
CH ₃ -	65,3	136-137	1	230,3	1,0388	1,468	62,21
CH ₃ -CH ₂ -	58,4	134-135	3	244,3	1,0324	1,466	66,82
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	58,4	125-127	1,5	258,4	1,0316	1,467	71,44
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}$ -	69,6	135-137	3	258,4	1,0124	1,458	71,44
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	63,7	147-148	1	272,4	1,0155	1,469	76,06
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -CH ₂ -	37,9	142-143	1	272,4	1,0121	1,459	76,06
CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	59,4	154-156	1	286,4	0,9781	1,445	77,29
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ -CH ₂ -CH ₂ -	57,2	155-157	2	286,4	0,9952	1,460	80,68
	52,6	154-155	1	298,4	1,0039	1,467	83,10
	73,1	141-142	1	292,4	1,0544	1,481	81,69

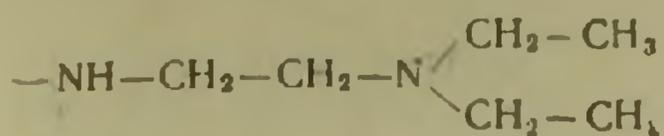
В настоящем сообщении описана группа амидоэфиров—производных янтарной кислоты—



где R=CH₃, C₂H₅, C₃H₇, iC₂H₇, C₄H₉, iC₄H₉, C₅H₁₁, iC₅H₁₁, циклогексил, фенил



Синтез этих соединений, с выходами порядка 28—73% от теории, осуществлялся действием диалкиламиноэтиламинов на хлорангидриды моноалкиловых эфиров янтарной кислоты. Моноалкиловые эфиры получались взаимодействием эквимолекулярных количеств янтарного ангидрида и соответствующих спиртов.



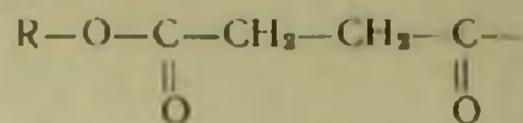
MRD	Анализ в %						Температура плавления солей в °С			
	С		Н		N		хлоргидраты	оксалаты	иодметилаты	иодэтилаты
найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено				
61,59	57,39	57,55	9,56	9,43	12,17	12,35	196—197	100—101	161—162	163—164
66,10	59,45	59,48	9,83	9,91	11,47	11,36	202—203	92	157—158	168—169
69,48	60,46	60,74	10,04	10,06	10,85	11,01	199—200	94—95	165—166	170—171
69,62	60,46	60,08	10,04	9,86	10,85	10,69	197—198	93—94	154—155	170—171
73,38	61,76	61,55	10,29	10,17	10,28	10,53	201—202	98—99	165—166	168—169
73,64	61,76	61,42	10,29	9,88	10,28	10,41	194—195	96—98	165—166	166—168
77,92	62,93	62,88	10,49	10,19	9,70	9,79	207—208	95—96	169—170	163—164
78,00	62,93	63,20	10,49	10,15	9,70	9,62	207—208	92—93	163—164	170—171
82,64	64,42	64,02	10,07	9,71	9,38	9,60	203—204	89—90	168—169	169—171
78,83	65,75	65,61	8,21	8,13	9,58	9,71	191—192	99—100	151—152	167—168

Хлорангидриды моноалкиловых эфиров, за исключением изопропилового и фенолового, получались действием хлористого тионила (с 20% избытком) без растворителя. В случае моноизопропилового и фенолового эфиров, реакция проводилась в среде абсолютного эфира. Нагреванием компонентов в течение 15 минут. Действие хлористого тионила, в отсутствие растворителя, приводило к расщеплению указанных моноэфиров и образованию ангидрида янтарной кислоты.

Все полученные амидоэфиры представляют собой маслообразные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях. Они легко образуют кристаллические соли-оксалаты, хлоргидраты, иодметилаты и иодэтилаты.

Физико-химические константы амидоэфиров, а также температуры плавления их солей сведены в таблицу.

Результаты фармакологических и химиотерапевтических испытаний будут опубликованы отдельно.



R	Выход в %	Температура кипения в °C	Давление в мм	M	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MRD
							вычислено
CH ₃ —	28,0	118—120	2	202,3	1,0871	1,467	52,97
CH ₃ —CH ₂ —	47,5	145—147	1	216,3	1,0537	1,461	57,59
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	71,0	132—133	3	230,3	1,0187	1,449	62,21
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}— \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	44,4	121—123	1	230,3	1,0523	1,462	62,21
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	67,4	125—127	1	244,3	1,0578	1,463	66,82
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2— \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	38,0	127—128	1	244,3	1,0635	1,464	66,82
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	72,7	126—128	1	258,4	0,9952	1,449	70,34
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2— \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	64,0	143—145	2	258,4	0,9966	1,447	70,34
	63,0	149—150	2	269,4	1,0359	1,4685	77,96
	67,5	151—153	1	264,3	1,1277	1,4916	72,46

В экспериментальной части приводится пропись получения диметиламиноэтиламида моноэтилового эфира янтарной кислоты.

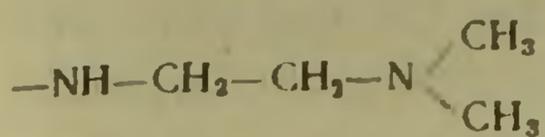
Остальные моноалкиловые эфиры, их хлорангидриды, а также амидоэфиры, получались аналогично, с незначительными изменениями.

Оксалаты аминоэфиров получались в растворе абсолютного эфира и этилового спирта, хлоргидраты, иодметилаты и иодэтиллаты — в среде абсолютного эфира.

Экспериментальная часть. Моноэтиловый эфир янтарной кислоты. Смесь 45 г янтарного ангидрида и 21 г абсолютного этилового спирта нагревалась на кипящей водяной бане в течение 1 часа.

После охлаждения, реакционная смесь обрабатывалась насыщенным раствором карбоната калия и экстрагировалась эфиром. После высушивания над обезвоженным сульфатом натрия эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Температура кипения 123° при 1 мм остаточного давления.

Выход 25 г или 42,4% теоретического.



MRD	А н а л и з в %						Температура плавления солей в °С				
	С		Н		N		хлоргид- раты	оксалаты	нодмети- латы	нодэти- латы	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено					
	51,72	53,46	53,47	8,91	9,09	13,76	13,63	172—173	190—191	300—301	204—205
	56,32	55,55	55,67	9,21	9,52	12,96	12,94	195—196	189—190	284—285	202—203
	60,57	57,39	57,46	9,56	9,24	12,17	11,97	192—193	185—186	262—263	204—205
	60,17	57,39	57,07	9,56	9,75	12,17	12,30	196—197	188—189	283—284	183—184
	63,59	59,01	58,74	9,83	10,21	11,47	11,22	193—194	193—194	285—286	205—206
	63,32	59,01	58,78	9,83	9,44	11,47	12,01	180—181	192—193	289—290	209—210
	69,24	60,46	60,35	10,07	10,15	10,85	11,00	194—195	187—188	273—274	196—197
	69,17	60,46	60,22	10,07	10,27	10,85	10,92	176—177	193—194	283—284	201—202
	72,34	62,22	62,34	9,62	9,36	10,37	10,53	188—189	191—192	274—275	194—195
	67,95	63,63	63,33	7,57	7,65	10,60	10,67	193—194	191—192	296—297	210—211

Хлорангидрид моноэтилового эфира янтарной кислоты.
Смесь 25 г моноэтилового эфира янтарной кислоты и 20 г хлористого тионила оставлялась на ночь, затем нагревалась на водяной бане при температуре последней 30—40°, в течение трех часов. Избыток хлористого тионила отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме, при температуре 89—91°, при 2 мм остаточного давления.

Выход 26 г или 82% теоретического.

Диметиламиноэтилаид моноэтилового эфира янтарной кислоты. К раствору 9 г хлорангидрида моноэтилового эфира янтарной кислоты растворенного в 30 мл абсолютного бензола, при охлаждении льдом с солью, прибавлялось из капельной воронки 5,5 г диметиламиноэтиламина, растворенного в 30 мл абсолютного бензола.

После прибавления реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане в течение одного часа и затем по охлаждении обраба-

тывалась насыщенным раствором карбоната калия. По отделении бензольного слоя водный экстрагировался дважды бензолом (порциями по 50 мл каждая).

Соединенные бензольные экстракты высушивались обезвоженным карбонатом калия. После отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Температура кипения 145—147° при 1 мм остаточного давления.

Выход 5 г или 47,5% теоретического.

Результаты анализов приведены в таблице.

Лаборатория фармацевтической химии
Академии наук Армянской ССР

Ա. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ, Զ. Լ. ՄՆՋՈՅԱՆ ԵՎ Օ. Ե. ԳԱՍՊԱՐՅԱՆ

Հետազոտություններ կրկնիմրանի կարբոնաթթուների ածանցյալների բնագավառում

Հաղորդում XIII: Սարսրվի մոնոէսթերների դիալկիլամինո էրիլ ամլյուներ

Նախորդ հաղորդումներից մեկում⁽¹⁾ բերված սաթաթթվի ալկիլ-դիալկիլամինոէթիլ էսթերների չորրորդական ազերի ֆորմալիոլոգիական հատկութունների ուսումնասիրութուններից ստացված տվյալները, ցույց տվին, որ երկ-չորրորդական ազերի մոտ ամոնյակային խմբերից մեկի հեռացումը բերում է կուրարենման հատկութունների նվազեցման:

Սրա հետ մեկտեղ ցույց է արված, որ նշված հատկության ուժը-խորությունը որոշակիորեն կախված է սովորական ալկիլ ռադիկալների բաղադրությունից և կառուցվածքից: Փորձարկված միացություններից ամենաուժեղ կուրարենման հատկություններ ցուցաբերել են մեթիլ և իզոպրոպիլ խմբեր ունեցող էսթերները, որոնք 1 մ.գ/կգ. զոդայով տալիս են ընդդժված կուրարենման ազդեցություն:

Մոտավորապես նույն ժամանակ հայտնի դարձավ Ֆիլիպսի այն աշխատանքը⁽²⁾, որտեղ երկնիմրանի թթուների մի քանի ամինոամիդների չորրորդական ազերի օրինակների վրա ցույց էր տրված, որ վերջիններս ալկիլ թույլ կուրարենման նյութեր են, քան համապատասխան էսթերները:

Նպատակ դնելով ուսումնասիրել այն հարցը, թե ինչպես կանդրադառնա էսթերային թթվածնի փոխարինումը իմիդային խմբով, երկնիմրանի թթուների ալկիլ-դիալկիլամինոէթիլ էսթերների մոտ, մենք ձեռնարկեցինք բերված ընդհանուր ֆորմուլային համապատասխանող միացությունների սինթեզի աշխատանքներին:

Այս հաղորդման մեջ նկարագրված են սաթաթթվի մի խումբ ամիդոէթերներ—որոնց թիմիական ու ֆիզիկական հատկութունները քննարկող տվյալներն ամփոփված են բերված աղյուսակում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ А. Л. Мнджоян, О. Л. Мнджоян и Н. А. Бабиан, ДАН АрмССР, XVIII, 2, 45 (1954). ² А. П. Филлипс, I. Am. Chem. Soc. 73, 5822 (1951).

Р. А. Аракелян и Г. О. Пиджян

Новые данные о генезисе и возрасте оруденения кафанской
 группы месторождений

(Представлено И. Г. Магакьяном 15.IV.1955).

Кафанский район в Южной Армении в отношении геологического строения и металлогении является одним из интереснейших районов Армянской ССР. Это область развития интенсивно дислоцированных палеозойских и мезо-кайнозойских вулканогенно-осадочных отложений.

Несмотря на то, что исследование геологического строения и рудоносности района проводится непрерывно в течение целого столетия, ряд вопросов стратиграфии и металлогении, в частности вопросы генезиса и возраста оруденения, окончательно не разрешены и являются спорными.

Крупным Гиратахским разломом Кафанский район разделяется на две части: западную и восточную, резко отличающиеся друг от друга по своему геологическому строению, разнообразию пород, тектоно-магматическим комплексам и типам оруденения. О резком различии геологического строения западной и восточной частей Кафанского района впервые отмечено в работах С. С. Мкртчяна (6) и И. Г. Магакьяна (4, 5), это положение полностью подтверждается нашими исследованиями.

Западная часть района характеризуется широким развитием палеозойских вулканогенно-осадочных образований, полным отсутствием мезозойских отложений, крупными интрузивными массивами третичного возраста и прожилково-вкрапленными средне-высокотемпературными рудными образованиями, тесно связанными с вышеупомянутыми интрузиями.

В тектоническом отношении западная часть относится к центральной складчатой зоне Армении, характеризующейся интенсивной складчатостью с опрокинутыми на северо-восток складками и многочисленными разрывными нарушениями.

Восточная часть характеризуется широким развитием мезозойских образований средне- и верхнеюрского возраста, которые представлены в вулканогенной фации, дайкообразными и штокообразными мелкими интрузиями кварцевых порфиров и альбитофиров и тесно с ними связанными колчеданными рудными образованиями.

В тектоническом отношении эта часть входит в Сомхето-Кировабад-

скую пологоскладчатую зону, для которой характерны сравнительно пологие куполовидные складки.

Еще в 1944 г. И. Г. Магакьяном (4, 5) была высказана мысль о необходимости параллелизации Кафанского рудного поля и его интрузий не с районом Конгур-Алангезского плутона миоценового возраста, расположенного в соседстве, западнее Кафанского рудного поля, как это делалось ранее всеми исследователями, а с Алавердским рудным районом; в пользу этого приведен такой довод: характер интрузивных пород и металлогения этих районов сходны между собой и отличаются от района Конгур-Алангезского плутона с его кислыми глубинными рудоносными породами и оруденением иного типа.

Первые высказывания о генезисе Кафанского месторождения были сделаны А. Эрном (7). Он считал, что оруденение связано с основной магмой, выходы которой в виде диабазовых даек являлись путями для гидротерм.

В. Г. Грушевой (1) выдвинул идею о связи Кафанского оруденения с кварцевыми альбитофирами Саяддашского хребта, рассматривая последние как производные крупных гранитоидных неинтрузий. Диабазовые дайки он рассматривал как лампрофировые отщепления гранодиоритовой интрузии и считал их путями для проникновения гидротерм.

Исследованиями В. Н. Котляра (3) и А. Л. Додина (2) в Кафанском рудном поле были установлены «саттелитовые» выходы интрузивных пород, представленных кварцевыми диоритами и габбродиоритами. Близость указанных пород к рудным жилам дала основание указанным исследователям считать, что оруденение генетически связано с интрузиями, а указанные мелкие выходы интрузий являются дериватами еще не вскрытой эрозией крупной интрузии, которая «несомненно, связана с Конгур-Алангезским плутоном и имеет третичный возраст».

В. Н. Котляр и А. Л. Додин дайки кварцевых порфиров, альбитофиров и диабазов считали последовательными отщеплениями гранитоидной магмы и косвенными посредниками оруденения, так как в силу их незначительных размеров они не могли быть прямыми источниками оруденения.

Выходы даек кварцевых порфиров указанные авторы считали корнями эффузий третичного возраста, которые впоследствии были размыты.

Детальные исследования, проведенные авторами на Кафанском рудном поле и за его пределами в 1951—1952 гг., и обработка большого фактического материала по району дали возможность несколько иначе рассматривать вопросы генезиса и возраста оруденения Кафанского рудного поля.

Рудовмещающими породами для Кафанского рудного поля являются вулканогенные образования средней юры: авпитовые порфириты, плагиоклазовые порфириты, кварцевые порфириты и их туфы и туфобрекчии.

Полевые наблюдения показывают, что среди указанных пород наиболее густая сеть рудных жил приурочена к кварцевым и кварц-плагиоклазовым порфиритам; в этих же породах локализовано промышленное

колчеданное оруденение, которое приурочено, главным образом, к участкам развития интрузивных кварцевых порфиров и альбитофиров.

При геологической съемке установлено, что кварцевые порфиры и альбитофиры развиты только среди среднеюрских вулканогенных пород, они нигде не встречены в верхнеюрских образованиях и форма их тел напоминает эродированные конусы вулканов.

Микроскопическое и химическое изучение устанавливает большое сходство по минералого-петрографическому и химическому составу эффузивных кварцевых порфиритов с кварцевыми порфирами, а эффузивных кварц-плагиоклазовых порфиритов с альбитофирами.

Ниже приводятся химические анализы указанных разновидностей пород:

Хим. состав в %	Наименование пород			
	Кварцевые порфириты (эффузивные)	Кварцевые порфиры (интрузивные)	Кварц-плагиоклазовые порфириты (эффузивные)	Альбитофиры (интрузивные)
SiO ₂	62,07	66,77	67,14	72,97
TiO ₂	0,4	0,56	0,21	0,77
Al ₂ O ₃	15,64	12,93	11,02	13,29
Fe ₂ O ₃ + FeO	4,94	4,69	7,02	3,34
MnO	0,14	0,11	0,02	0,07
MgO	0,95	1,31	1,15	0,91
CaO	7,38	3,75	4,6	1,11
Na ₂ O	2,61	2,87	3,28	5,39
K ₂ O	0,28	1,44	0,45	0,29
H ₂ O	0,71	0,55	0,36	0,59
п.п.п.	5,16	4,74	4,74	1,28
Сумма	100,28	99,72	99,99	100,1

Основные числовые характеристики по А. Н. Заварицкому следующие:

Наименование пород	Числовые характеристики			
	a	c	b	S
Кварцевые порфириты (эффузивные)	6,7	8,4	8	76,9
Кварцевые порфиры (интрузивные)	8,7	4,6	6,8	79,9
Кварц-плагиоклазовые порфириты (эффузивн.)	8,1	3,5	10,4	78,1
Альбитофиры (интрузивные)	11,8	1,3	5,5	81,6

На основании вышесказанного можно предполагать, что существует тесная генетическая связь между кварцевыми порфиритами и кварц-плагиоклазовыми порфиритами, с одной стороны, и кварцевыми порфиритами и альбитофирами — с другой; они являются продуктом одного магматического очага и, по всей вероятности, кварцевые порфиры и альбитофиры

представляют корни излияния эффузивных толщ кварцевых порфиритов и кварц-плагиоклазовых порфиритов.

Так как оруденение пространственно связано с районом развития кварцевых порфиров и альбитофиров и локализовано, главным образом, в эффузивных кварцевых порфиритах и кварц-плагиоклазовых порфиритах, то оно очевидно и генетически связывается с тем магматическим очагом, производными которого являются кварцевые порфиры и альбитофиры и их эффузивные аналоги-кварцевые и кварц-плагиоклазовые порфириты.

За неглубинный «субвулканический» характер оруденения Кафанского рудного поля говорят следующие особенности: а) совпадение фаций глубинности материнских, для оруденения, пород (кварцевые порфиры и кварцевые альбитофиры) и самого оруденения, б) кустовое распределение оруденения и его сравнительно быстрое выклинивание на глубину, в) широкое развитие колломорфных структур в рудах, что обусловлено образованием их на небольшой глубине от поверхности, в условиях быстрого понижения температуры и пересыщения растворов.

В Кафанском рудном поле в составе руд резко преобладают пирит, халькопирит, сфалерит и галенит. Подчиненную роль играют борнит, теннантит, энаргит и др. В рудах не встречены типичные элементы кислых магм — олово, вольфрам и молибден, нет также характерных элементов основных магм — никеля, кобальта платины.

Кварцевые порфиры и альбитофиры, по нашим данным, не являются, как считало большинство предшествующих исследователей, дериватами крупного Конгур-Алангезского плутона третичного возраста, а представляют производные более древнего магматического комплекса, приуроченного к иной тектонической структуре с отличными чертами металлогении.

Учитывая, что кварцевые порфиры и альбитофиры развиты только среди среднеюрских образований и по времени образования и составу соответствуют кварцевым и кварц-плагиоклазовым порфиритам средней юры, представляя корни излияния последних, мы считаем их возраст также среднеюрским.

При поисково-съёмочных работах нигде среди верхнеюрских образований нами не было встречено колчеданное оруденение Кафанского типа. Факт полного отсутствия оруденения в верхнеюрской вулканогенной толще (предшествующими исследователями эта толща относилась к средней юре) и строгая приуроченность руд к кварц-порфиритовой толще и нижележащим отложениям отмечался до нас многими исследователями: В. Г. Грушевым, В. Н. Котляром, А. Л. Додиним, Ю. А. Араповым, А. Т. Асланяном и др. Однако они объясняли это явление экранирующим влиянием верхнеюрских туфопесчанников и благоприятными условиями локализации оруденения в кварц-порфиритовой толще.

В базальном конгломерате туфоконгломератовой толще верхней юры (бассейн р. Халадж, правобережье р. Вохчи и др.) нами были обнаружены многочисленные гидротермально-измененные пиритизированные и ору-

денелые (с халькопиритом и сфалеритом) гальки и обломки, неотличимые по типу изменения и составу от руд Кафанского рудного поля; это определенно указывает на образование оруденения Кафанского типа в доверхнеюрский период.

Любопытно отметить, что наличие гидротермально измененных пиритизированных и рудоносных галек и обломков в основании толщи верхнеюрского возраста отмечалось рядом исследователей: Ю. А. Араповым, А. Т. Асланяном и др., которые, однако, не располагая приведенными выше другими фактами объясняли это наличием доюрского оруденения где-то за пределами исследованной территории или же среди не вскрытой части разреза вулканогенной толщи.

Резюмируя вышеизложенный фактический материал, мы приходим к выводу о доверхнеюрском возрасте оруденения Кафанского рудного поля и приводим в обоснование наших представлений следующие основные положения:

1. Оруденение пространственно тесно связано с кварцевыми порфирами и альбитофирами, которые по химизму и составу аналогичны среднеюрским эффузивным рудовмещающим кварцевым и кварц-плагиоклазовым порфиритам и рассматриваются как корни этих эффузивов.

2. Фации глубинности оруденения и кварцевых порфиров и альбитофинов — совпадают; и те, и другие представляют образования малых глубин. Они формировались в верхних горизонтах среднеюрской вулканогенной толщи, по времени на границе с верхней юрой, но до отложения мощной вулканогенной толщи верхнеюрского возраста (покрышка верхней юры в момент образования руд отсутствовала).

3. Рудные тела залегают среди эффузивных кварцевых и кварц-плагиоклазовых порфиритов среднеюрского возраста и отсутствуют в перекрывающей толще верхней юры.

4. Гальки оруденелых пород и руд колчеданного (Кафанского) типа встречены в основании туфо-конгломератовой толщи верхней юры.

Новые данные о генезисе и возрасте оруденения Кафанской группы месторождений позволяют по-новому подойти к вопросам поисков и направления поисково-разведочных работ, а также перспективам колчеданного оруденения Кафанского района. Очевидно участки воздымания шарнира складок и неглубокого залегания среднеюрской толщи, под широко развитыми в районе верхнеюрскими отложениями, представляют большой интерес и заслуживают разбуривания.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Նոր տվյալներ Ղափանի խմբի հանքավայրերի ծագման և հանքայնացման հստակի մասին

1951—52 թ.թ. հեղինակները մանրակրկիտ երկրաբանական հետազոտություններ են կատարել Ղափանի հանքային դաշտին կից շրջաններում և մշակել են հսկայական երկրաբանական մատերիալ Ղափանի շրջանի մասին:

Ստացված են մի շարք նոր տվյալներ, որոնց հիման վրա հանքայնացման և հասակի հարցերը դիտվել են նոր տեսանկյունով:

Հողվածում փաստացի մատերիալի հիման վրա ապացուցվում է ինտրուզիվ, կվարց-պորֆիրների և ալրիտոֆիրների սերտ ղենետիկական կապը էֆֆուզիվ կվարց-պորֆիրիտների և կվարց-պլազիոկլազային պորֆիրիտների հետ, վերջիններս հանդիսանում են Ղափանի հանքային դաշտի հիմնական հանքապարունակող ապարները:

Քանի որ կվարց-պորֆիրները ու ալրիտոֆիրները տարածված են միայն միջին յուրայի ապարների շրջանում (ոչ մի տեղ Ղափանի շրջանում նրանք չեն հատում վերին յուրայի ապարներին) և ըստ առաջացման ժամանակի համապատասխանում են միջին յուրային կվարց-պորֆիրիտներին և կվարց-պլազիոկլազային պորֆիրիտներին՝ հանդիսանալով վերջիններիս արտավիժման արմատները, նրանց հասակն որոշվում է նույնպես որպես միջին յուրա:

Հանքայնացումը տարածության մեջ կապված է կվարց-պորֆիրների և ալրիտոֆիրների զարգացման շրջանի հետ և տեղադրված է ղլխավորապես կվարց-պորֆիրիտների և կվարց-պլազիոկլազային պորֆիրիտների մեջ, այս հանդամանքը հիմք է ծառայում ենթադրելու, որ հանքայնացումը ղենետիկորեն ևս կապված է սուբվոլկանիկ ինտրուզիաների՝ կվարց-պորֆիրների և ալրիտոֆիրների խորքային օջախի հետ:

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ վերին յուրայի ապարների տարածման շրջանում ոչ մի տեղ չի դրսևանում կոլչեղանային հանքայնացում Ղափանի տիպի, բացի դրանից հեղինակների կողմից հայտնաբերվել են հիդրոթերմալ փոփոխված, պիրիտիզացիայի ենթարկված, հանքաբեր ղլաքաբեր և բեկորներ վերին յուրայի տուֆոկոնգլոմերատների հաստվածքի ներքին մասում: Վերոհիշյալի հիման վրա հանքայնացման հասակը հեղինակները որոշում են որպես մինչ վերին յուրա:

Ստացված նոր տվյալները հանքայնացման ծագման և հասակի մասին թույլ են տալիս նոր ձևով մոտենալ որոնումների, հետախուզումների աշխատանքներին և Ղափանի շրջանի կոլչեղանային հանքայնացման հեռանկարների հարցին:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ В. Г. Грушевой, Интрузивные породы Зангезура и в связи с ними оруденение. Мат. ВСЕГЕИ, сб. № 5, 1940. ² А. Л. Додин, Геологическое строение и рудоносность Зангезурского района (Армения), Труды ВСЕГЕИ, вып. 133, 1940. ³ В. Н. Котляр и А. Л. Додин, Зангезурское медное месторождение, его структура, оруденение и генезис. Цветные металлы, № 3, 1937. ⁴ И. Г. Магакьян, АН АрмССР, № 3, 1944. ⁵ И. Г. Магакьян, ДАН АрмССР, № 5, 1944. ⁶ С. С. Мкртчян, Новые данные о геологическом строении южной части Армянской ССР. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1948. ⁷ А. Эрн, Геологическое исследование Катар-Кавартского месторождения медных руд Зангезурского уезда Елисаветпольской губ. Материалы для геологии Кавказа, сер. III, кн. 9, 1910.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЯ

В. О. Казарян

О качественных изменениях, протекающих в корнях древесно-кустарниковых растений

(Представлено Г. Х. Бунятяном 25. X. 1955)

Согласно современной теории развития, у травянистых растений единственным очагом, где протекают качественные изменения, приводящие к образованию генеративных органов, являются клетки конуса нарастания, т. е. клетки первичной меристематической ткани (3).

Специальными исследованиями, проведенными нами, показано, что у древесно-кустарниковых форм имеется второй очаг проявления качественных изменений — это вторичная меристематическая ткань, обеспечивающая, с одной стороны, ежегодный поперечный рост стволов и ветвей древесного растения, с другой — формирование многочисленных адвентивных почек, обеспечивающих дальнейшую жизнедеятельность материнского растения при срубке ствола (1, 2). На основании этих данных можно прийти к общему выводу о том, что у древесно-кустарниковых растений процессы стадийного изменения протекают во всех меристематических клетках, лишь с той разницей, что клетки первичной меристемы в стадийном отношении изменяются более энергично, чем клетки вторичной меристемы.

Клетки вторичной меристемы характерны и для корневой системы древесно-кустарниковых форм. Следовательно, будет совершенно логично допустить, что эти клетки, являясь меристематическими, также должны изменяться качественно по мере возрастного и стадийного изменения материнского растения.

Для подтверждения этого предположения нами были проведены специальные наблюдения с целью установления сроков наступления первого плодоношения корневых отпрысков, сформировавшихся от разновозрастных корней белой акации. При этом мы допускали, что разновозрастные корневые отпрыски, образующиеся на возрастноразличных корнях или же на одном и том же корне, но на разном расстоянии от материнского растения, должны перейти к первому плодоношению не одновременно.

Такие наблюдения нам удалось произвести следующим образом. При оформлении новых участков Ботанического сада АН АрмССР, вес-

ною 1950 г. мы выкопали ряд 20-летних крупных деревьев шаровидной акации и пересадили их на новый участок. Хотя переноска деревьев производилась с комом, но, в силу подрезки главных корней, основная часть последних осталась в грунте. Спустя 10—15 дней, вокруг образовавшихся при выкопке деревьев ям, на различном расстоянии от последних появились многочисленные корневые отпрыски белой акации. Начиная с этого времени, нами были произведены систематические наблюдения с целью установления сроков наступления первого плодоношения корневых отпрысков. При этом выяснилось, что многие из них перешли к цветению летом 1953 г., другие — 1954 г., а остальные продолжали еще вегетировать. Тщательно выкапывая корневые отпрыски с корнями, мы произвели определение возраста как старых корней, так и корневых отпрысков, путем подсчета числа годовых меперечных колец под микроскопом. Одновременно учитывалось генеративное состояние выкопанных из почвы растений. Некоторые из этих данных приводятся в табл. 1.

Таблица 1

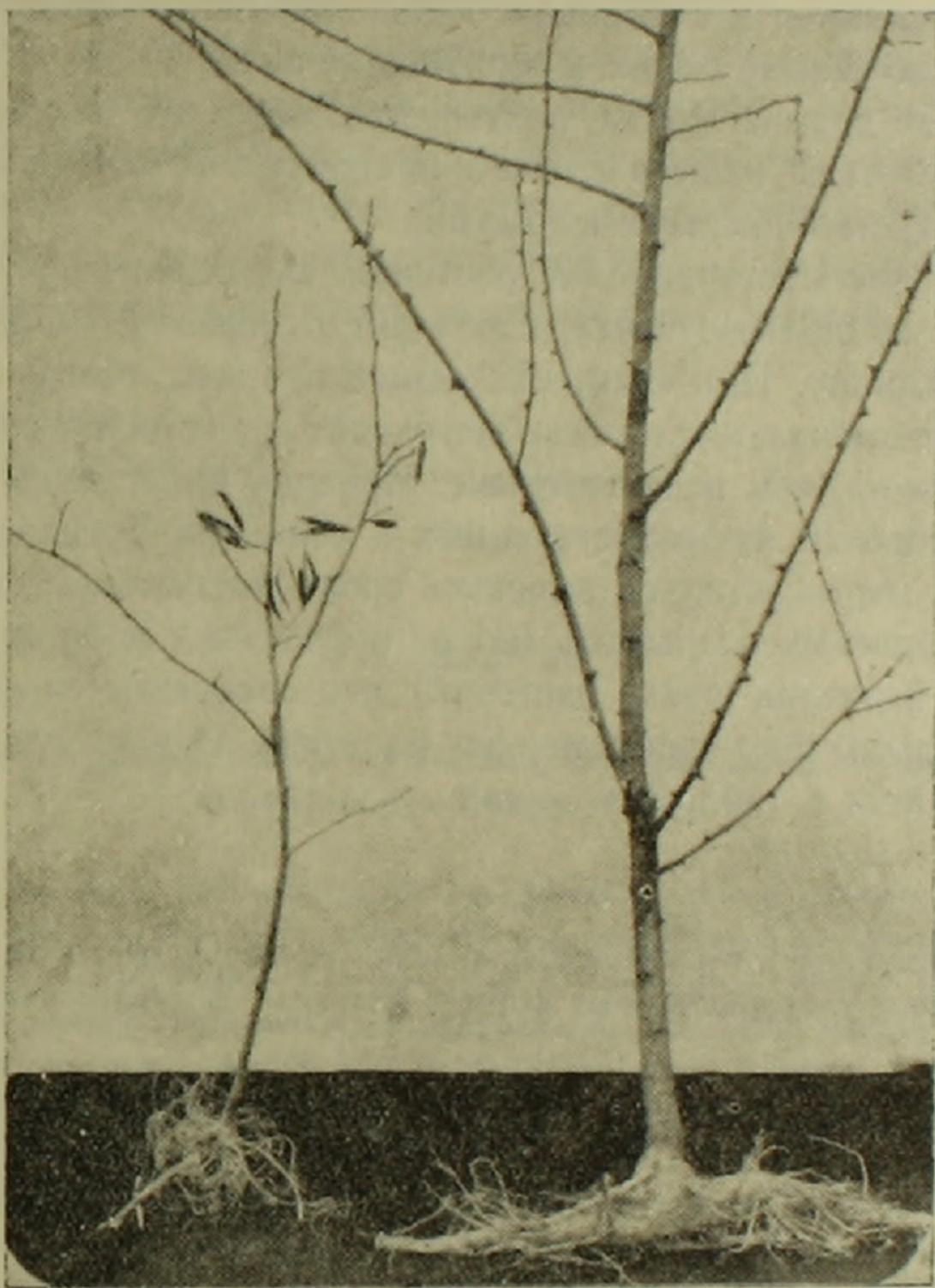
Сроки наступления первого плодоношения у корневых отпрысков белой акации в зависимости от возраста порослеобразующих корней и дальности расположения от материнского дерева

Материнское дерево		Расстояние корневого отпрыска от материнского дерева в метрах	Возраст корня, образующего поросль	Корневой отпрыск			Генерат. состояние корневого отпрыска
возраст	диам. ствола в см			возраст	высота в м	диам. в см	
20	22,1	3,5	6	3	4,2	4,6	не плодоносит
20	17,2	3,4	8	4	4,8	3,5	·
20	19,6	3,2	6	3	3,6	4,1	·
20	19,3	2,85	6	4	3,1	3,2	·
20	18,1	2,53	9	4	2,7	3,0	·
20	20,1	1,3	8	4	3,0	3,3	плодоносит
20	19,3	0,8	8	4	3,2	3,1	·
20	20,1	0,3	14	3	1,4	1,6	·
20	19,4	0,2	12	4	3,1	2,0	·

Приведенные в таблице данные являются весьма интересными в отношении иллюстрации положения о том, что степень стадийной продвинутости корневых отпрысков в отношении готовности к цветению, обусловлена не только возрастом самих растений, но и возрастом корня, формирующего поросль, а также дальностью расположения данного порослевого растения от материнского. Как общее правило, разновозрастные корнепорослевые растения, сформировавшиеся от возрастноразличных материнских корней, переходят к первому плодоношению не одновременно. При этом корнепорослевые деревья, сформировавшиеся от возрастностарых корней, переходит к плодоношению сравнительно раньше, чем порослевые деревья аналогичного возраста, нередко даже лучшей вегетативной мощности, но сформировавшиеся от возрастномолодых корней.

Кроме возраста материнских корней для скорости наступления первого плодоношения корневых отпрысков, как показывают приведенные

данные, важное значение имеет и дальность расположения корневого отпрыска от материнского дерева. Из одновозрастных корневых отпрысков, сформировавшихся от материнских корней аналогичного возраста, раньше переходит к цветению та поросль, которая расположена ближе к материнскому дереву. Так, например, 4-летний корневой отпрыск, образовавшийся от 8-летнего корня, но расположенный на расстоянии 3 м 40 см от материнского дерева, не плодоносит, в то время как растения аналогичного возраста и сформировавшиеся от 8-летних корней, но расположенные, в одном случае, на 80 см, в другом — на 1 м 30 см от материнского растения, плодоносят (рис. 1).



Стадийно различные отпрыски, сформировавшиеся от возрастно-различных корней. Слева 3-летний плодоносный отпрыск, образовавшийся от 14-летнего корня. Справа 4-летний вегетирующий отпрыск, сформировавшийся от 6-летнего корня.

Причина быстрого наступления первого плодоношения корневых отпрысков, произрастающих на близком расстоянии от материнского дерева, несомненно связана с тем, что корни, от которых образовались эти растения, являются в стадийном отношении более продвинутыми.

так как они сформировались в поздних этапах онтогенеза материнского дерева.

Более интересным является то обстоятельство, что на некоторых корнях нами было обнаружено по два одновозрастных корневых отпрыска, находящихся друг от друга на расстоянии полутора метров. В этом случае также наблюдалось раннее наступление первого плодоношения у порослей, расположенных ближе к основанию этого корня. Таким образом, из этих наблюдений можно прийти к выводу, что меристематические клетки по длине корней являются стадийно разнокачественными, хотя они равноценны в отношении собственного возраста. При этом клетки вторичной меристемы, расположенные ближе к основанию корня, являются в стадийном отношении более продвинутыми, чем клетки, расположенные ближе к верхушке корня.

В качестве другого факта, подтверждающего это положение, можно привести результаты нашего другого аналогичного наблюдения, проведенного над кустарниковыми формами.

Известно, что кустарниковые растения, выращенные от семян, в зависимости от их долговечности, переходят к первому плодоношению в различном возрасте. При этом, как общее правило, всегда замечается, что более долговечные кустарники переходят к цветению в сравнительно старшем возрасте, чем недолговечные. Проводя наблюдения над взрослыми кустарниками, произрастающими в условиях Ереванского ботанического сада, мы попытались выяснить сроки наступления первого плодоношения корневых отпрысков (но не порослевых побегов, сформировавшихся от корневой шейки растений) для сравнения со скоростью наступления первого цветения семенных растений. Результаты этих наблюдений приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Скорость наступления первого плодоношения семенных растений и корневых отпрысков у кустарниковых форм в условиях Ботанического сада

Название растений	Общий возр. подопытных растен.	Первое плодоношение в возрасте (в годах)		Высота корневых отпрыск.
		семенные растен.	корневые отпрыски	
Бирючина обыкновенная	10	6	3	52
Жимолость татарская	9	4	2	36
Шиповник даурский	7	5	2	49
Спирея японская	8	3	1	78
Спирея Вангута	10	4	1	43
Спирея городчатая	7	5	2	45
Снежноплодик белый	11	4	1	64
Рябинник рябинолистный	15	3	2	26

Как показывают эти данные, первое плодоношение корневых отпрысков во всех случаях наступает значительно раньше, чем у семенных растений. Этот факт с первого взгляда можно объяснить энергичным

вегетативным ростом корневых отпрысков, осуществляемым за счет питательных пластических веществ, поступающих от материнского растения и корней, хотя это обстоятельство также может иметь значение. Однако, проведенные специальные наблюдения показали, что семенные растения не переходят к плодоношению даже в состоянии более мощного вегетативного развития по сравнению с корневыми отпрысками. Таким образом, в данном случае, основной причиной ускоренного наступления первого плодоношения корневых отпрысков является стадийная продвинутость клеток вторичной меристемы корней, от которых формировались отпрыски.

Приведенные данные в сущности свидетельствуют о том, что клетки вторичной меристемы, начиная с конуса нарастания корня до вершины дерева, показывают стадийную разнокачественность, хотя все они по длине стебля являются продуктом лишь последнего годичного слоя древесины, т. е. равноценными по собственному возрасту. Таким образом эти данные дают нам основание придти к заключению, что стадийная разнокачественность тканей стебля начинается не с корневой шейки древесных или кустарниковых форм, а от кончика корней до вершины растения.

Ботанический институт
Академии наук Армянской ССР

Վ. Ն. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Ծառաբուսության բույսերի սրմատներում ընթացող սրակալային փոփոխությունների մասին

Հեղինակի նախկին դիտողությունները շիվային ծագում ունեցող ծառերի վերաբերյալ ցույց են տվել, որ ծառային ձևերի մոտ, ի տարբերություն խոտային բույսերի, ստադիական փոփոխությունները լոկալիզացված են ոչ միայն աճման կոնների ըջիջներում, այլև հրկրորդային մերիստեմային ըջիջներում: Այս հանդամանքը հիմք է տալիս ենթադրելու, որ ստադիական փոփոխության է ենթարկվում և ծառաթփային ձևերի արմատային սիստեմը: Հետևաբար նրանցից առաջացած շիվերը, ի տարբերություն սերմնաբույսերի, պետք է ստադիապես ավելի ծեր լինեն:

Այս ենթադրությունը հեղինակի կողմից ապացուցվել է էքսպերիմենտալ ճանապարհով, մի քանի ծառաթփային բույսերի արմատային սիստեմի վրա հետևյալ կերպ՝

1. Բուսաբանական այգու տերիտորիայում մի քանի հասակով մեծ ծառերի տեղափոխման ժամանակ, հողում թողնվել են նրանց հիմնական արմատները: Նույն տարվա պարնանն այդ արմատների վրա մասսայաբար առաջացել են մեծ քանակությամբ շիվեր, որոնք տարբեր ժամանակից հետո են անցել ծաղկման և սերմնակալման, անկախ իրենց հասակից: Ըստ որում պարզվել է, որ ամենից շուտ սերմնակալել են այն շիվերը, որոնք առաջացել են հասակով ձեր արմատների վրա: Իրա հետ միաժամանակ նկատվել է, որ միևնույն արմատից առաջացած նույն հասակի շիվերից սկզբում սերմնակալել է արմատի հիմքային մասից առաջացած շիվը, այնուհետև նրա գաղաթային մասում ձևավորված շիվը: Այս հանդամանքը հիմնականում պետք է բացատրել նրանով, որ ինչպես հասակով ձեր արմատների, այնպես էլ միևնույն արմատների հիմքային գոնայի հրկրորդային մերիստեմային ըջիջները, որոնցից ձևավորվում են արմատային շիվերը, ստադիապես ավելի ծեր լինելով տալիս են ավելի ծեր շիվեր:

2. Դիտողություններ կատարելով մի շարք թփերի վրա պարզվել է, որ բոլոր զեպերում միևնույն հասակի արմատային շիվերը ավելի շուտ են ծաղկակալում, քան սերմնաբույսերը: Այս փաստը առաջին հայացքից կարելի է բացատրել համեմատաբար ավելի ուժեղ աճման էներգիայով, որը նկատվում է թփերի արմատային շիվերի մոտ: Սակայն, դիտողությունները ցույց են տալիս, որ սերմնաբույսերը ծաղկում են վեգետատիվ զարգացման ավելի փարթամ վիճակում, քան արմատային շիվերը: Այս հանգամանքը նույնպես ցույց է տալիս, որ արմատային շիվերի վաղ ծաղկակալումը կապված է արմատների երկրորդային մերիստեմայի ըջիջների ստադիական առաջխաղացվածությամբ հետ:

Այս բոլոր տվյալները հիմք են տալիս հեղինակին եզրակացնելու, որ ցողունի հյուսվածքների ստադիական տարրականությունը սկսվում է ոչ թե ծառաթփային բույսերի արմատային հանգույցից, այլ արմատի ծայրից մինչև բույսի զազաթային բողբոջը:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ В. О. Казарян, ДАН АрмССР, XVIII, № 1, 1954. ² В. О. Казарян, Изв. АН СССР, сер. биол., 6, 1955. ³ Т. Д. Лысенко, Агробиология, Сельхозгиз, 1948.

А. М. Алексанян и Е. А. Худоян

Угашение тормозного условного раздражителя*

(Представлено Л. А. Орбели 29.V.1955)

Из двух основных нервных процессов—возбуждения и торможения—современной физиологией особенно выдвигается необходимость всестороннего изучения процесса торможения.

Особый интерес представляет вопрос о природе внутреннего—условного—торможения. И. П. Павлов (¹), указывая на различие существующих видов торможения, в то же время утверждал, что физико-химическая основа их должна быть одной и той же.

Еще в раннем периоде развития учения об условных рефлексах, когда было найдено условнорефлекторное торможение функций, развилось представление, что тормозные условные раздражители обладают всеми теми свойствами, которые присущи положительным условным раздражителям. Экспериментальные данные, полученные впоследствии, полностью подтвердили правильность такого взгляда. Условные отрицательные связи ничем не отличаются от условных положительных связей, за исключением своего знака—направления реакции.

Несмотря на многочисленные факты, подтверждающие это общее положение, в этом вопросе имеется пробел, который, на наш взгляд, имеет существенное значение для решения вопроса о соотношении процессов возбуждения и торможения.

Известно, что если условный положительный раздражитель не подкрепляется безусловным, то со временем условный рефлекс угасает—раздражитель теряет свое значение. Если исходить из указанного выше положения об общности свойств двух основных нервных процессов, то уместна постановка вопроса, а что происходит в аналогичных условиях с условным тормозным раздражителем? Как ни странно, однако, вопрос об угашении тормозного раздражителя не только не разработан, но и вовсе не ставился.

* Экспериментальная часть работы выполнена в Институте физиологии Академии наук Армянской ССР.

На первый взгляд постановка такой задачи могла показаться нелепой. В самом деле, известно, что угашение положительного условного раздражителя в связи с потерей им сигнального значения приводит к развитию торможения. В основе угашения лежит один из видов внутреннего торможения. К чему же могло привести угашение тормозного условного раздражителя? К дальнейшему развитию торможения? Но тогда об угашении как о таковом и речи быть не может, так как сигнальное значение тормозного раздражителя останется таким же, каким оно было до угашения.

Но этим и многим другим недоуменным вопросам, связанным с поставленной задачей, можно противопоставить ряд других вопросов, возникающих при более глубоком анализе существа дела.

И. П. Павлов нередко тормозные раздражители называл отрицательными раздражителями, а тормозные рефлексy рассматривал как результат отрицательных связей, не расшифровывая в деталях сущности этих отрицательных связей. Тогда возникает вопрос: если можно подвергнуть угашению положительные связи, то почему нельзя угасить также и отрицательные связи?

При таком подходе к вопросу поставленная выше задача кажется естественной. Если условный положительный раздражитель в результате систематического неподкрепления (угашения) теряет свое сигнальное значение, то, очевидно, что и условные отрицательные раздражители при определенных условиях должны потерять свое сигнальное значение.

Но тут возникает другой весьма важный вопрос методического характера. Каким же образом нужно поступить, чтобы ту же процедуру неподкрепления применить и в отношении условного отрицательного раздражителя, когда нам известно, что именно благодаря неподкреплению раздражитель приобретает тормозные свойства? Чтобы преодолеть эту методическую трудность, нужно было найти соответствующую форму эксперимента. Для этого необходимо вспомнить способ образования тормозных раздражителей. Если взять какой-либо индифферентный раздражитель и изолированно—вне системы положительных условных раздражителей, систематически применять его, не сопровождая подкреплением, то такой раздражитель, как известно, не приобретает свойств ни положительного, ни отрицательного раздражителя—он остается индифферентным. Однако, если тот же раздражитель применить в системе положительных условных раздражителей, то он приобретает свойства тормозного раздражителя. Следовательно, одним из условий образования отрицательных условных раздражителей, кроме неподкрепления, является также противопоставление его условным положительным раздражителям. Так, например, при угашении условный раздражитель противопоставляется самому себе, при дифференцировке—другому раздражителю и т.д.

Полученные нами экспериментальные данные привели нас к мысли, что механизм образования тормозных связей основан на явлении по-

следовательной индукции (²), и этот вывод полностью согласуется с взглядами Л. А. Орбели (³).

Исходя из этих теоретических положений, мы и решили, что если условный тормозной раздражитель систематически применять изолированно, вне системы положительных раздражителей, то можно добиться его угашения.

Опыты ставились на двух собаках („Марс“ и „Боб“), у которых был выработан положительный и тормозной (дифференцировка) сердечный и дыхательный условные рефлексы по описанному методу (2, 4, 5). После того как была выработана дифференцировка, т.е. когда в ответ на дифференцировочный раздражитель наблюдалось отчетливое урежение ритма сердечных сокращений и замедление дыхания, мы приступили к угашению дифференцировки. Для этого мы систематически в течение ряда дней и в каждом опыте многократно применяли только дифференцировочный раздражитель. Положительные раздражители были исключены из опытов.

На собаке „Марс“ первый опыт с угашением был произведен тогда, когда дифференцировочный раздражитель только начал вызывать отчетливый эффект торможения, т.е. в стадии, когда прочность дифференцировки была относительно небольшой. Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2.

Табл. 1 составлена на основании подсчетов частоты сердечных ударов за 10 секунд. Как правило, мы делали 3 таких подсчета до применения условного раздражителя для определения исходного фона (графа III), 3 подсчета за время действия раздражителя — обычно 30 секунд (графа V), и 5 подсчетов после прекращения раздражителя (графа VI). Для наглядности в графах VII и VIII изменения частоты ритма выражены в процентах, так как характер изменений сердечной деятельности изменялся в зависимости от стадии угашения, то отдельно представлены процентные изменения наибольшей и наименьшей частот ритма, наблюдаемых во время действия раздражителя, по отношению к среднему исходному уровню (графа VII). В графе VIII для расчетов взята только цифра, указывающая на наиболее глубокое торможение сердечной деятельности. Знак + означает учащение, знак — замедление сердечной деятельности. Последние две строчки табл. 1 представляют действие дифференцировки в системе нормального стереотипа с применением положительного раздражителя и его подкреплением.

Из табл. 1 видно, что при первых применениях дифференцировочного раздражителя сердечный ритм урежается как во время действия раздражителя, так и в последствии. Наиболее резкое торможение сердечной деятельности наблюдается в последствии. Кроме того, в начале действия раздражителя иногда удается уловить небольшое учащение ритма. Эти факты были подробно описаны в наших предыдущих статьях, где было дано также их теоретическое толкование (⁴).

Далее из таблицы видно, что по мере угашения дифференцировки учащение ритма в начале действия раздражителя становится все более значительным. Наряду с этим исчезает тормозное действие дифференцировки во время раздражения. Резко уменьшается также торможение в последствии. Если сравнить эффект тормозного раздражителя в стадии его глубокого угашения с эффектом положительного раздражителя, то существенной разницы между ними обнаружить не удастся. Различие только количественное.

Таблица 1

Изменение частоты ритма сердечных сокращений по ходу угашения дифференцировки

I	II	III	IV	V	VI	VII		VIII
№№ опыта и даты	Порядковый № раздра- жения	Частота сердца до раздражения	Средняя частота сердца за 10"	Частота сердца во время раз- дражения	Частота сердца в последствии	% изменения частоты сердца во время раз- дражения (V/IV)		% измене- ния частоты сердца в по- следствии (VI:IV)
						наибольшая частота	наименьшая частота	
33, 20.X.54	98	14,5; 14,5	14,5	15; 13; 12	13; 11; 13; 11,5; 11	+3	-14	-24
	100	17; 14,5; 15,5	15,7	15; 14; 13	12,5; 12; 11,5; 14; 13,5	-4,5	-17	-26,5
	102	14; 14; 13	13,7	15,5; 13; 12	13; 11; 12; 12; 12	+13	-12	-20
	104	19; 18; 16,5	17,8	17; 15; 15	14; 13; 14,5; 14; 13	-4,5	-16	-27
	106	13; 13; 13,5	13,2	15; 12; 13	12; 11; 12; 12,5; 12,5	+13	-9	-16,5
40, 21.X.54	108	16,5; 15,5; 17,5	16,5	15; 16; 14,5	20; 17,5; 13; 13,5; 14,5	-3	-12	-21
	110	23; 19,5	21,2	17,5; 17,5	16; 18; 15; 20; 16	-17,5	-17,5	-24,5
	112	14,5; 14; 13	13,8	14; 13; 13	12; 11; 12; 12; 12,5	+1	-6	-20
	114	12; 14	13	16,5; 12,5; 13	11,5; 13; 13; 12; 12,5	+27	-4	-13
	116	13,5; 13; 16,5	14,3	15; 15; 13	12,5; 11,5; 12; 11,5; 12	+5	-9	-11,5
41, 22.X.54	118	14; 17; 13	14,7	14; 14; 14,5	12,5; 12; 13; 11,5; 11,5	-1,5	-5	-22
	120	12; 11,5; 11,5	11,7	14,5; 14; 13	11,5; 11,5; 12,5; 12; 12	+23,5	+11	-2
	122	12; 12; 12	12	13,5; 12; 13	11,5; 11; 12; 12,5; 11	+12	0	-8
	124	10; 11; 11	10,7	13; 11,5; 11,5	10; 10; 10,5; 10; 10	+21	+7	-6,5
	126	13; 12,5; 12,5	12,7	16; 15,5; 13	12,5; 11,5; 11,5; 12; 12,5	+26	+2	-9,5
	128	11,5; 12,5; 12	12	13; 13; 12,5	11,5; 11; 11	+8	+4	-8
	130	12; 11; 14	12,3	15; 13; 14,5	12; 11,5; 12,5; 12,5; 12	+22	+6	-6,5
	132	11; 11,5; 12,5	11,7	15; 13; 12	12; 11; 11,5; 11; 11,5	+28	+2	-6
42, 23.X.54	134	12,5; 13,5; 13	13	18; 17; 12	12,5; 12; 12; 13; 14	+33	-7,5	-7,5
	137	15,5; 15,5; 15,5	15,5	16,5; 14; 14	14; 14; 14; 13,5; 15,5	+6	-9,5	-13
43, 25.X.54	141	15; 15; 15	15	16; 14; 14	13; 13; 12,5; 13,5; 13	+6,5	-5,5	-16,5

Не менее отчетливые данные получены и в отношении дыхательной функции (табл. 2).

Таблица 2

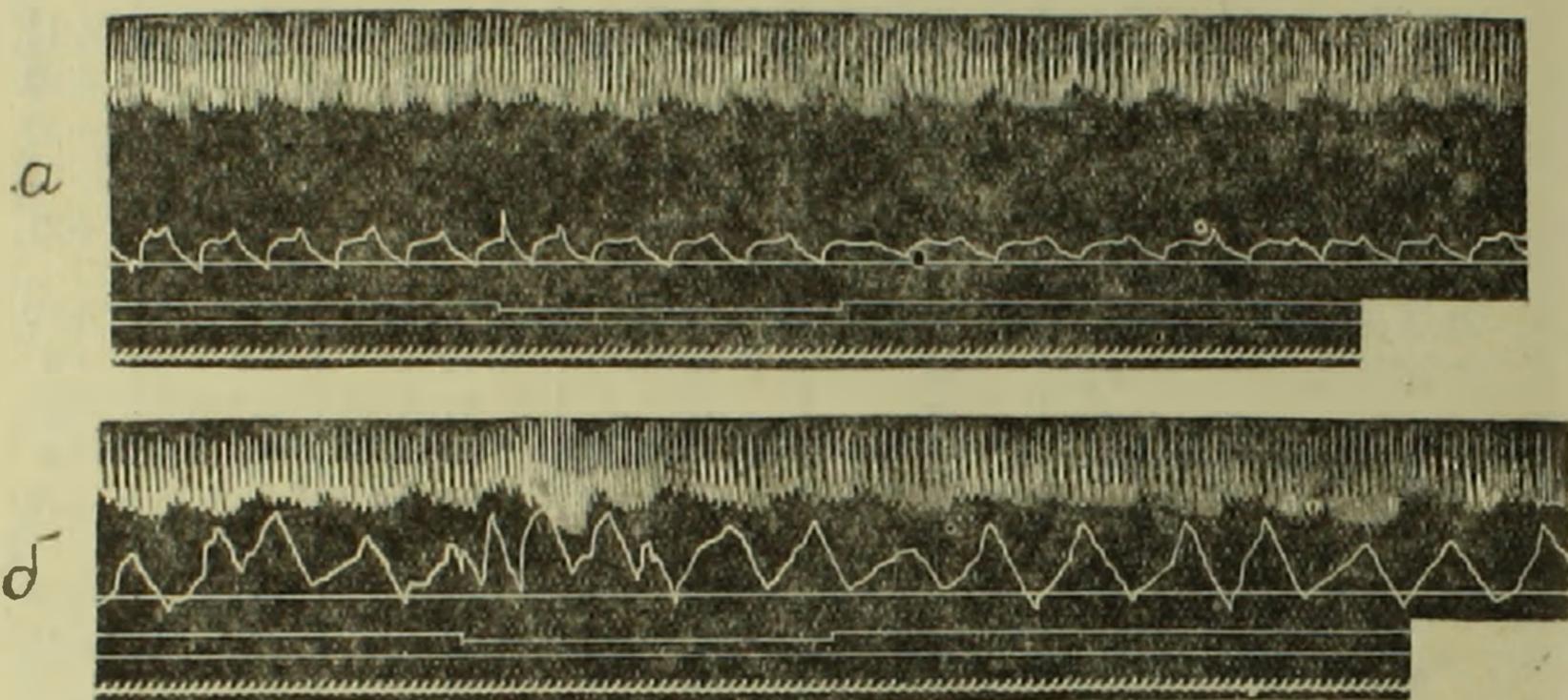
Изменение частоты дыхания по ходу угашения дифференцировки

I	II	III	IV	V	VI	VII
№ № опытов и даты	Порядковый № раздражителя	Продолжительность 3 циклов дыхания в секундах до раздражения	Продолжительность 3 циклов дыхания в секундах во время раздражения	Продолжительность 3 циклов дыхания в секундах в последействии	% изменения дыхания во время раздражения	% изменения дыхания в последействии
39 20. X. 54 г.	98	17,5	19,5	20	+11	+14
	100	17,5	19,5	21,5	+11	+23
	102	17,5	18	21,5	+3	+23
	104	15,5	18	20,5	+16	+32
	106	18,5	20,5	22,5	+11	+21
40 21. X. 54	108	19	19	21,5	0	+10
	110	18	16,5	19	-8,5	+5
	112	18	17	21,5	-5,5	+19
	114	20	19	20	-5	0
	116	10	17,5	22	-12,5	+10
41 22. X. 54	118	19	18	22,5	-5	+18
	120	22	22	24,5	0	+11
	122	21	20	24	-5	+14
	124	23,5	23	25	-2	+6
	126	23	23	26	0	+13
	128	22	20	25	-9	+13
	130	24	20,5	25,5	-14,5	+6
	132	24	22	25	-8,5	+4
	134	21	16,5	23	-21	+9
42 23. X. 54 г.	137	18	20	21	+11	+16
43 25. X. 54 г.	141	17	17,5	20,5	+2	+20,5

Табл. 2 составлена на основании определения времени в секундах, необходимого для 3 полных циклов дыхательных движений непосредственно перед раздражением (для определения исходного уровня), во время раздражения (при этом не учитывалось первое дыхательное движение, как правило, всегда укороченное) и в последействии. Чем больше цифра, тем медленнее дыхание. Знак + означает замедление, знак — учащение дыхания.

До угашения дифференцировочный раздражитель вызывал замедление дыхания, более резко выраженное в последействии. По мере угашения, однако, картина изменяется: во время действия дифференцировки вместо замедления наблюдается учащение дыхания, т.е. угашенный тормозной раздражитель оказывает на дыхательную функцию

такое же влияние, как и положительный раздражитель. Как и в случае с сердечной деятельностью, в последствии хотя и сохраняется замедленный ритм дыхания, однако эффект угашенного раздражителя выражен намного слабее по сравнению с тем, что наблюдалось до угашения. Ниже приводятся оригинальные кривые, иллюстрирующие описанный ход функциональных сдвигов (фиг. 1). На фиг. 1а представлена кривая, показывающая влияние дифференцировки до угашения: замедление ритма сердечных сокращений и дыхательных движений как во время раздражения, так и в последствии. Кривая на фиг. 1б показывает влияние дифференцировочного раздражителя после его угашения: учащение ритма сердца и дыхания во время раздражения. Характерно также изменение амплитуды дыхательных движений. В то время как до угашения дифференцировка вызывает уменьшение амплитуды, после угашения такого уменьшения не наблюдается.



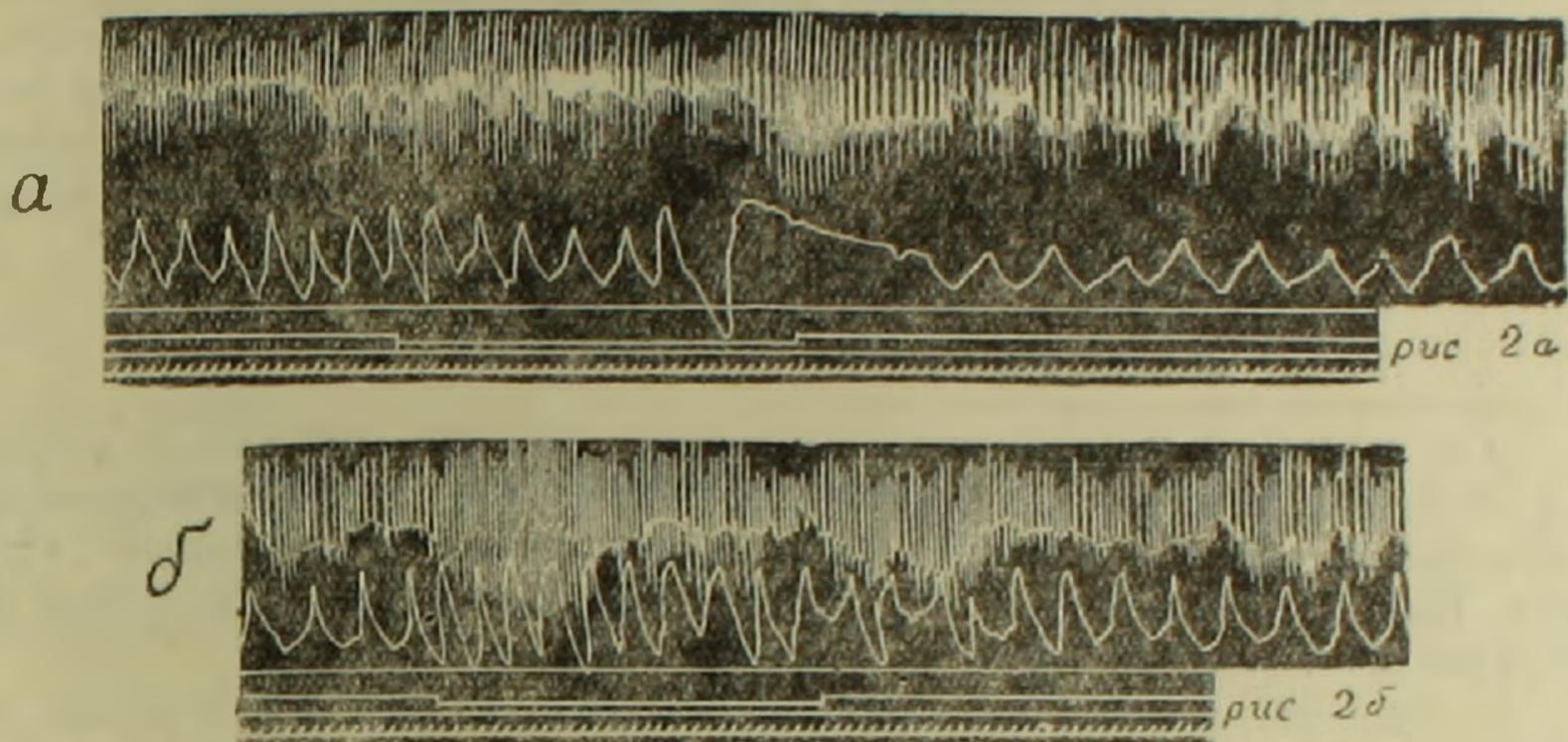
Фиг. 1.

Собака „Марс.“ Влияние угашения дифференцировки на сердечную деятельность и дыхание. а) до угашения. Порядковый № раздражителя = 10; б) — после угашения. Порядковый № раздражителя — 131. Верхняя кривая — запись сердечной деятельности. Следующие сверху вниз — запись дыхания, запись движения конечности, отметка условного р-ля, отметка б-усл. р-ля, отметка времени в секундах.

Второй опыт с угашением на той же собаке был произведен после того, как дифференцировка была значительно упрочена. Результаты этого опыта подтверждают сделанные нами выводы, однако угашение тормозного раздражителя здесь менее выражено, чем в первом опыте, что, вероятно, связано с тем, что мы имели дело с более упроченным рефлексом.

На второй собаке („Бобе“) мы провели опыт с угашением в стадии только что упрочившейся дифференцировки. Результаты этого опыта полностью совпадают с данными, полученными на первой собаке. На фиг. 2, как и для первой собаки, приводятся кривые, иллюстрирующие влияние дифференцировки на сердечную деятельность и дыхание до и после его угашения.

Таким образом, угашенный тормозный раздражитель стимулирует функцию аналогично тому, как угашенный положительный раздражитель вызывает торможение функции. Мы объясняем этот факт, исходя из предположения, что условный раздражитель, будь то положительный или отрицательный (тормозной), образует двоякого рода связи—одновременно связывается с двумя антагонистическими центрами, один из которых при возбуждении приводит к усилению, а дру-



Фиг. 2.

Собака «Боб». Влияние угашения дифференцировки на сердечную деятельность и дыхание. а—до угашения. Порядковый № раздражителя—79; б—после угашения. Порядковый № раздражителя—96. Обозначения те же, что и на фиг. 1.

гой к торможению функции. Принимая двойную связь анализатора с антагонистическими центрами коркового представительства безусловных рефлексов, угашение положительного условного раздражителя можно рассматривать как результат ослабления (торможения) положительных связей и усиления (оживления) отрицательных связей, а эффект угашенного тормозного раздражителя—как результат оживления положительных и торможения отрицательных связей. Такое толкование явлений хорошо согласуется с фактами, известными как в нормальной, так и патологической физиологии высшей нервной деятельности.

Ա. Մ. ԱԼԵՔՍԱՆՅԱՆ ԵՎ Ե. Ա. ԽՈՒԴՈՅԱՆ

Պայմանական արգելակիչ գրգռիչի մարում

Ի արձրագույն ներվային դորժունեության ֆիզիոլոգիայում հաստատված է, որ պայմանական արգելակիչ գրգռիչներն օժտված են բոլոր այն հատկութուններով, որոնք հատուկ են պայմանական դրական գրգռիչներին: Սակայն, եթե քաջ հայտնի է, որ դրական գրգռիչները շամրապնդման դեպքում մարում են, ապա արգելակիչ գրգռիչների մարման մասին ոչինչ հայտնի չէ:

Մեր ձեռնարկած փորձերը ցույց տվին, որ արդելակիչ գրգռիչների մեկուսացումը կիրառումը նույնպես բերում է նրա մարմանը: Մեր փորձերում սլայմանական արդելակիչ գրգռիչն առաջ էր բերում սրտի գործունեության և շնչառության դանդաղում: Մարած արդելակիչ գրգռիչը, ընդհակառակը, առաջացնում է իր սրտի և շնչառության ուժեղ արագացում, այսինքն ձեռք էր բերում դրական գրգռիչի հատկություններ:

Այս փաստի բացատրությունը պետք է որոնել արդելակիչ գրգռիչի մշակման պատմության մեջ: Մենք ելնում ենք այն տեսակետից, որ ներքին արդելակման բոլոր տեսակների մշակման եղանակը, ըստ էության, ոչ այլ ինչ է, քանց եթե ոչ դրական գրգռիչի վերափոխում բացասականի:

Սակայն արդելակիչ գրգռիչի լրիվ մշակումից հետո անդամ, անայիզատորի դրական կապերն անսլայման ուժեղացման կեղևային ներկայացուցչի հետ սահմանվում են թաքուն կերպով: Արդելակիչ գրգռիչի մարման պրոցեսում այդ թաքուն կապերը նորից աշխուժանում և գերիշխող են դառնում, որով և բացատրվում է մարած արդելակիչ գրգռիչի դրական ազդեցությունը:

ЛИТЕРАТУРА — ԿՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ И. П. Павлов, Полное собрание трудов, т.т. III и IV, 1949. ² А. М. Алексанян и Е. А. Худоян, Изв. АН Арм.ССР, VIII, № 11, 1955. ³ Л. А. Орбели, Вопросы высшей нервной деятельности. Изд. АН СССР, М.-Л., 1949. ⁴ А. М. Алексанян и Г. Е. Григорян, Изв. АН Арм.ССР, V, 10, 71, 1962. ⁵ А. М. Алексанян и Е. А. Худоян, Изв. АН Арм.ССР, VII, 11, 57, 1954.