

Զ Ե Կ Ո Ւ Յ Ց Ն Ե Ր
Д О К Л А Д Ы

XXV, № 1

1957

Խմբագրական կոլեգիա

Գ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ ակադեմիկոս,
Ա. Լ. ԹԱԽՏԱԶՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ,
Վ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՉՈՒՄՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ ակադեմիկոս
(սլաո. խմբագիր), Վ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, Ա. Լ. ՄՆՋՈՒ-
ՅԱՆ, ՀՍՍՐ ԳԱ ակադեմիկոս, Ա. Գ. ՆԱԶԱՐՈՎ,
ՀՍՍՐ ԳԱ թղթակից անդամ, Մ. Մ. ՋՐԲԱՇՅԱՆ, ՀՍՍՐ
ԳԱ ակադեմիկոս (սլաո. խմբագրի տեղակալ):

Редакционная коллегия

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

Ֆիզիկա

Ն. Մ. Քոչարյան, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, և Ռ. Բ. Բեգմանով — Պրոտոնների փոխազդեցությունը կապարի միջուկի հետ 0,89-ից մինչև 15 Bev էներգիայի տիրույթի համար 3

Անօրգանական քիմիա

Վ. Մ. Քառայան, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, և Ս. Ն. Հովսեփյան — Ռենիումի ոռոգանական կոմպլեքսի բաղադրության հարցի շուրջը 7

Դեղագործական քիմիա

Ա. Լ. Մնջոյան, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Գ. Տ. Քաղևոսյան և Ս. Գ. Աղբալյան — Հետազոտություններ փոխարկված քացալսաթթուների ածանցյալների բնագավառում Հաղորդում IX 11

Պետրոգրաֆիա

Ս. Ի. Բալասանյան — Միրմեկիտների և միկրոպեզմատիտային ստրուկտուրաների առաջացման պատճառները Հայաստանի գրանիտոիդներում 25

Ստրատիգրաֆիա

Ա. Հ. Գաբրիելյան, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ — Նոր տվյալներ Սևանա լճի հյուսիս-արևմտյան մերձափի պալեոգենի ստրատիգրաֆիայի մասին 31

Միկրոբիոլոգիա

Մ. Ե. Համբարյան — Նիտրիֆիկացիայի սլրոցեսները Սևանա լճի ջրում և գրունտներում 37

Միջատաբանություն

Վ. Ի. Կուզնեցով — Հայաստանում թիուտներին վնասող զալլեր առաջացնող ցեցերի (Lepidoptera, Microheterocera) երկու նոր տեսակ 43

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Физика	
<i>Н. М. Кочарян</i> , чл.-корр. АН АрмССР, и <i>Р. Б. Бегжапов</i> — Взаимодействие протонов с ядрами свинца в области энергий от 0,89 до 15 Бэв	3
Неорганическая химия	
<i>В. М. Тараян</i> , чл.-корр. АН АрмССР, и <i>Е. Н. Овсепян</i> — К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения	7
Фармацевтическая химия	
<i>А. Л. Мнджоян</i> , академик АН АрмССР, <i>Г. Т. Татевосян</i> и <i>С. Г. Агбальян</i> — Исследование в области производных замещенных уксусных кислот. Сообщение IX	11
Петрография	
<i>С. И. Баласанян</i> — Причины возникновения мirmekитов и микропекматитовых структур в гранитоидах Армении.	25
Стратиграфия	
<i>А. А. Габриелян</i> , чл.-корр АН АрмССР — Новые данные по стратиграфии палеогена северо-восточного побережья оз. Севан	31
Микробиология	
<i>М. Е. Гамбарян</i> — Нитрификация I и II фазы в воде и грунтах оз. Севан	37
Энтомология	
<i>В. И. Кузнецов</i> — Два новых вида галлообразующих молей (<i>Lepidoptera</i> , <i>Microheterocera</i>), вредящих кустарникам в Армении	43

ФИЗИКА

Н. М. Кочарян, чл-корр. АН Армянской ССР, и Р. Б. Бегжанов

Взаимодействие протонов с ядрами свинца в области энергий
от 0,89 до 15 Бэв

(Представлено 25.III.1957)

Знание полных сечений неупругого взаимодействия протонов больших энергий с ядрами представляет особый интерес для выяснения характера взаимодействия нуклонов с ядрами.

С целью получения новых данных о взаимодействии протонов, нами были произведены измерения полных неупругих сечений протонов с ядрами свинца со средней энергией до 15 Бэв.

До последнего времени более или менее точные данные о полном сечении взаимодействия протонов с ядрами свинца относились к энергиям до 860 Мэв (¹). Сечение неупругого взаимодействия нейтронов исследовано до 1,4 Бэв (²). В области энергий частиц космических лучей эффективное сечение определялось для т. н. N' — компоненты космического излучения. В одних случаях это делалось в фотоэмульсии, где смесь различных элементов не позволяла получать однозначное решение для ядра определенного элемента. В других же случаях охватываемый интервал энергий частиц весьма широк и не во всех случаях достаточно определен, вследствие чего нельзя сказать, к каким энергиям исследуемых частиц относится определяемое сечение взаимодействия.

Измерения производились на Алагезской станции космических лучей (3250 м над уровнем моря) с помощью магнитного спектрометра, описание которого приведено в нашей предыдущей работе (³). Протоны вместе с π -мезонами генерировались нейтральной компонентой космического излучения (нейтронами) в медном поглотителе, расположенном выше магнита, как это впервые сделано в работе (⁴).

Для определения сечения неупругого взаимодействия σ мы воспользовались ослаблением пучка протонов, которое происходит по закону $e^{-x/\lambda}$, где x — толщина поглотителя, через который частица проходит без взаимодействия, и λ — средняя длина свободного пробега по неупругим столкновениям. Последнее и дает возможность определить σ . Таким образом, измерение величины σ сводится к точному опреде-

лению, из всего потока частиц, числа частиц, прошедших слой поглотителя без взаимодействия. Для этой цели мы использовали преимущество магнитного спектрометра ⁽³⁾: между поглотителями счетчики малого диаметра располагались крест на крест и все счетчики были годоскопическими. Это дало возможность надежно установить прохождение частицы через данный поглотитель и выделить случаи, когда имеет место неупругое ядерное взаимодействие.

Генерированные нейтронами положительно заряженные частицы могли быть протонами и π^+ — мезонами. Мы не имели возможности непосредственно произвести точное разделение друг от друга потоков протонов и π^+ — мезонов, в области рассматриваемых нами энергий. Однако это разделение можно произвести, если воспользоваться данными, относящимися к отрицательным π -мезонам. Система поглотителей (поверхностная плотность $300 \text{ г/см}^2 \text{ Pb}$), расположенных под магнитным зазором, позволяла произвести непосредственное разделение потоков генерированных протонов и π^+ — мезонов при импульсах $p \leq 1 \text{ Бэв} \cdot \text{с}^{-1}$. Оказалось, что числа отрицательных и положительных π^+ -мезонов приблизительно равны. Для исключения потока π^+ -мезонов из потока протонов при $p > 1 \text{ Вэв} \cdot \text{с}^{-1}$, предполагалось, что в этой области импульсов отношение чисел мезонов с тем или другим знаком заряда равно единице ⁽⁵⁻⁷⁾. В соответствии с этим для получения числа протонов из общего числа положительных частиц вычиталось число отрицательных π -мезонов. Таким образом, делалось предположение, что поперечные сечения неупругого ядерного взаимодействия π -мезонов обоих знаков в области рассматриваемых в работе энергий равны друг другу.

В результате измерений, проведенных в течение шести месяцев, нами было получено годных для обработки 1100 протонных траекторий с энергией $E \geq 0,89 \text{ Бэв}$.

Обработка траекторий производилась путем нанесения их на трафареты, на которых в масштабе была изображена схема установки в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях (подробнее см. ⁽³⁾). Полученные результаты о полном поперечном сечении неупругого взаимодействия протонов с ядрами свинца, с учетом поправок, приведены в табл. 1.

Для сравнения полученных данных с данными других авторов укажем, что в ⁽¹⁾ для сечения неупругого взаимодействия протонов с $E = 860 \text{ Мэв}$ в свинце найдено сечение, совпадающее с сечением, полученным в ⁽²⁾ для нейтронов с $E = 1,4 \text{ Бэв}$. Наши данные для указанных энергий, в пределах ошибок, совпадают с приведенными в ^(1, 2).

Если „геометрические“ размеры ядра, определяемые сферой действия ядерных сил, соответствуют радиусу $R = r_0 \cdot A^{1/2}$, где $r_0 = 1,4 \cdot 10^{-13} \text{ см}$ (из опытов по рассеянию нейтронов и протонов) A — атомный вес, то геометрическое сечение $\sigma_0 = \pi R^2$. Для „непрозрачного“ ядра сечение, определяемое на опыте, должно совпадать с геометрическим сечением. Другими словами, это означает, что каждая

Таблица 1

Полное поперечное сечение неупругого взаимодействия протонов

Интервалы импульсов в Бэв/с	Средняя кинетическая энергия протонов в Бэв	Поглотители		Общее число частиц		Число частиц, испытавших неупругое взаимодействие в каждом поглотителе								Поперечное сечение ядер. взаимодействия протонов в единицах 10^{-27} с.м ²
		название	суммарная толщ. в г/см ²	P+π ⁺	π ⁻	П ₁		П ₂		П ₃		П ₄		
						P+π	π ⁻	P+π ⁺	π ⁻	P+π ⁺	π ⁻	P+π ⁺	π ⁻	
1,32—1,59	0,89	П ₁ —П ₂	115,5	326	53	109	19	45	7	—	—	—	—	1720 ± 130
1,59—1,99	1,05	то же	то же	286	52	98	19	33	8	—	—	—	—	1695 ± 150
1,99—2,65	1,53	П ₁ —П ₃	163,0	234	41	78	15	28	6	37	8	—	—	1720 ± 180
2,65—3,98	2,37	то же	то же	175	37	64	11	12	8	21	4	—	—	1702 ± 185
3,19—5,30	3,15	П ₁ —П ₄	242,22	157	40	55	13	19	8	23	6	16	4	1791 ± 220
3,98—7,95	4,44	то же	то же	111	34	37	11	17	5	19	6	11	4	1950 ± 260
5,30—15,9	7,10	то же	то же	64	27	21	9	9	4	8	4	8	3	1711 ± 300
7,95—∞	15,0	то же	то же	51	29	17	9	8	5	7	5	7	5	1820 ± 360

частица достаточно высокой энергии, прошедшая в сфере действия ядерных сил, должна привести к неупругому ядерному взаимодействию. Однако наши данные, указывая на некоторую прозрачность ядер свинца для протонов больших энергий, позволяют сделать следующие выводы:

1) полное поперечное сечение неупругого взаимодействия протонов в свинце, в области энергий $0,89 \leq E \leq 15$ Бэв, по-видимому, не меняется и равно приблизительно $\sigma = (1740 \pm 90)$ мбарн, что соответствует прозрачности 17%;

2) из этой, а также из предыдущей нашей работы (³), следует, что поперечное сечение неупругого взаимодействия π^- -мезонов с ядрами свинца больше поперечного сечения для протонов и при энергиях $0,8 \leq E \leq 16$ Бэв имеет величину $\sigma = (1920 \pm 100)$ мбарн, что соответствует прозрачности 10%.

Выражаем благодарность А. И. Алиханяну за представление возможности для проведения настоящих измерений, а также З. А. Киракосян, Х. Б. Пачаджяну и А. С. Алексаняну за участие в части измерений.

Физический институт Академии наук
Армянской ССР

Ն. Մ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ ԵՎ Ռ. Բ. ԲԵՊՏԱՆՈՎ

Պրոտոնների փոխազդեցությունը կապարի միջուկի հետ 0,89-ից մինչև 15 Bev էներգիայի տիրույթի համար

Նախորդ աշխատանքում (³) մենք բերել էինք մագնիսական սպեկտրոմետրի նոր սարքավորման նկարագրությունը, որի միջոցով կատարված էր π^- -մեզոնների միջուկային փոխազդեցության ոչ առաձգական լայնական կտրվածքի չափումը մինչև 15 Bev էներգիաների համար: Ներկա աշխատանքում նույն սարքավորման միջոցով տարվել են չափումներ, որոնց նպատակն է որոշել պրոտոնների միջուկային փոխազդեցության σ լայնական կտրվածքը կապարի միջուկում 0,89-ից մինչև 15 Bev էներգիա ունեցող պրոտոնների համար: Գրականության մեջ հայտնի են σ -ի արժեքները մինչև 860 Mev պրոտոնների (¹) և 1,4 Bev նեյտրոնների (²) համար: Մեր չափման արդյունքները բերված են 1-ին աղյուսակում: Ինչպես երևում է այդ աղյուսակի տվյալներից պրոտոնների ոչ առաձգական միջուկային փոխազդեցության լայնական կտրվածքը կապարի միջուկի հետ փորձի սխալների սահմաններում էներգիաների 0,89-ից մինչև 15 Bev տիրույթը մնում է հաստատուն և հավասար է 1762 ± 31 մրարն, մինչդեռ կապարի միջուկի երկրաչափական լայնական կտրվածքը մոտավորապես 1920 ± 25 մրարն է: Այստեղից հետևում է, որ կապարի միջուկը որոշ չափով թափանցիկ է պրոտոնների համար: Այդ թափանցիկությունը կազմում է մոտ 17%: Նախորդ մեր չափումների (³) համեմատումից հետևում է, որ π^- -մեզոնների համար կապարի միջուկի թափանցիկությունը ավելի պակաս է, կազմելով մոտ 10%:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Ф. Чтен, П. Христофор и др. Phys. Rev. 99, 857, 1955. ² Т. Кур, Д. Хилл и др. Phys. Rev. 98, 1369, 1955. ³ Н. Кочарян, Р. Бегжанов и Х. Пачаджян, ДАН АрмССР, т. XXIV, № 4, 1957. ⁴ А. Алиханян, М. Дайон, В. Харитонов, ЖЭТФ. 19, 739, 1949. ⁵ Н. Кочарян, Г. Саакян и др. Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 508, 1955. ⁶ А. Хримлян, Изв. АН СССР, сер. физ. 19, 700, 1955. ⁷ Г. Жданов, УФН, т. 54, вып. 3, 1954.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и Е. Н. Овсепян

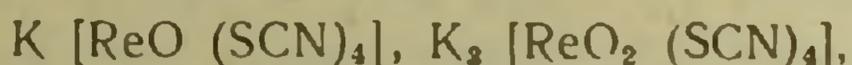
К вопросу о составе рений-роданидного комплексного соединения

(Представлено 1.IV.1957)

Для колориметрического определения рения используется его окрашенное комплексное соединение с роданидами. Реакция протекает в кислой среде в присутствии восстановителей. Состав рений-роданидного комплексного соединения до сих пор достоверно не установлен.

Так, Гельман (¹) считал, что состав рений-роданидного комплексного соединения выражается формулой $\text{ReO}(\text{SCN})_4$ с валентностью рения равной шести.

Трибилат (²) методом потенциометрического титрования установила валентность рения в этом комплексном соединении 4,5. Методом Остромысленского-Жоба было найдено (³) в составе молекулы роданидного комплекса четыре группы SCN^- . Валентность рения установить не удалось, но хроматографическим методом авторы (³) показали, что окрашенная часть рений-роданидного комплекса поглощается анионитами. Исходя из этого, упомянутые авторы состав рений-роданидного комплексного соединения выражают формулами:



где валентность рения принимается равной пяти, а окрашенная часть комплексного соединения представляет собой комплексный анион.

Ранее методом меркуроредуктометрического титрования нам удалось (⁴) подтвердить мнение ряда авторов (^{5, 6}) о валентности молибдена в молибден-роданидном комплексном соединении. Поэтому было решено использовать аналогичную методику и для определения валентности рения в рений-роданидном комплексном соединении.

Исследование проводилось методом потенциометрического титрования. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка площадью $1,5-2 \text{ см}^2$, электродом сравнения—насыщенный каломельный электрод. Титрования велись при комнатной температуре. Рабочими растворами служили титрованные растворы растворимых меркуро-росолей: меркуронитрата и меркуроперхлората. В качестве исследуемого раствора применялся 0,01 м. раствор перрената калия. К отме-

ренному объему раствора перрената (5–10 мл) прибавлялась соляная кислота с таким расчетом, чтобы при разбавлении до 60 мл концентрация ее соответствовала 3,5–3,6 н. Затем добавлялись 15 мл 40% раствора роданида аммония и объем исследуемого раствора доводился водой до 60 мл. Подготовленный раствор титровался 0,1 н. раствором меркуронитрата. От первых же капель титруемая смесь принимала характерную кроваво-красную окраску рений-роданидного комплексного соединения. Потенциал с самого начала резко падал, затем вновь медленно возрастал, принимая почти начальное значение. С приближением к эквивалентной точке падение потенциала наблюдалось все резче и резче, но последующее его возрастание не давало возможности определить хотя бы с приблизительной точностью конечную точку титрования. В связи с этим меркуронитрат был заменен меркуроперхлоратом. В этом случае потенциал устанавливался быстрее и эквивалентная точка отмечалась скачком потенциала, соответствующим

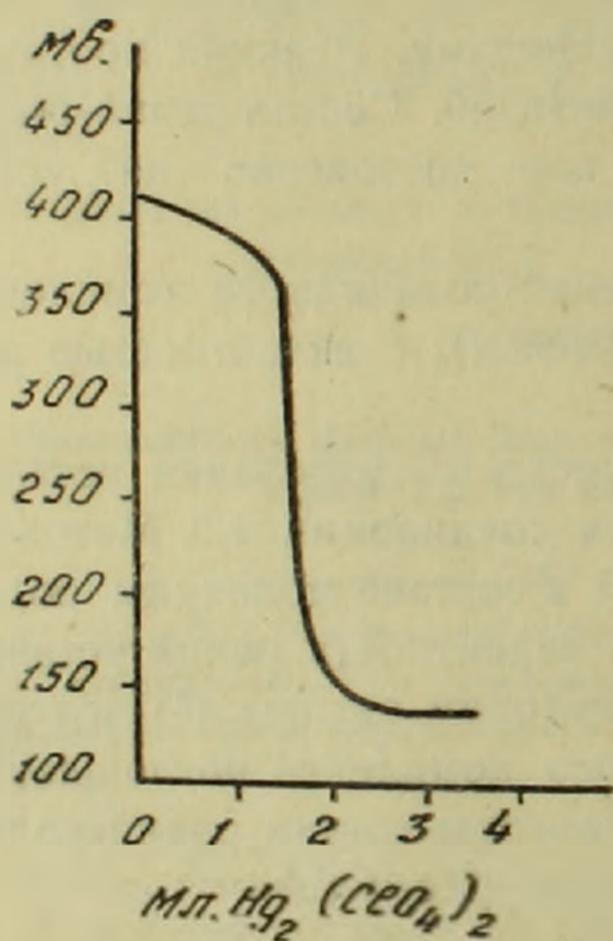


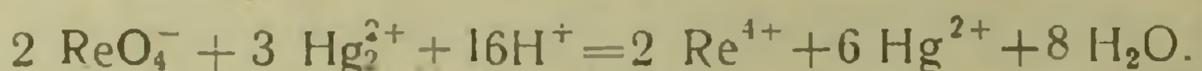
Рис. 1.

переходу перрената в соединение четырехвалентного рения.

Однако все же наблюдалась некоторая неустойчивость потенциала, что было объяснено влиянием атмосферного кислорода. Поэтому в дальнейшем, в процессе титрования, время от времени к испытываемому раствору прибавляли небольшую щепотку бикарбоната натрия. При этом потенциал устанавливался быстро и конечная точка титрования отмечалась небольшим, но ясно выраженным скачком потенциала, соответствующим переходу семивалентного рения в четырехвалентный, так как на каждый моль перрената затрачивались три грамм-эквивалента меркуроперхлората (см. график на рис. 1 и данные табл. 1).

Потенциал перехода в 3,5–3,6 н. растворе соляной кислоты равен примерно 0,250 вольтам.

Следовательно, реакция протекает по схеме



На основании полученных, достаточно убедительных экспериментальных данных, следует принять, что рений в рений-роданидном комплексном соединении четырехвалентен. В связи с этим возникает вопрос о составе рений-роданидного комплексного соединения. Выше было указано, что методом изомолярных серий было найдено⁽³⁾ в составе молекулы рений-роданидного комплексного соединения четыре группы SCN⁻. Следовательно, образование рений-роданидного комплексного соединения происходит по реакции:

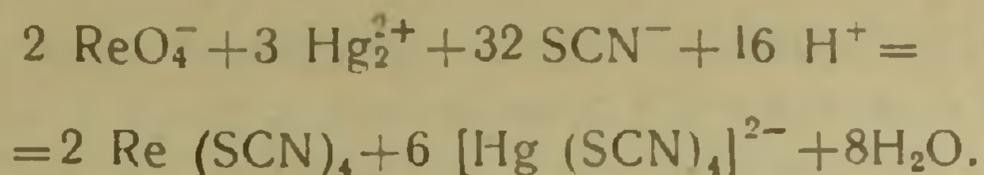


Таблица 1

Титрование перрената меркуроперхлоратом в присутствии роданида

Взято KReO_4			Израсходовано $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ до достижения скачка потенциала			Отношение $\frac{\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2}{\text{KReO}_4}$
мл. раствора KReO_4	М KReO_4	миллимолей KReO_4	мл. раствора	М $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$	миллимолей $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$	
10	0,00346	0,0946	3,0	0,0936	0,1404	1,48
10	0,00346	0,0946	3,10	0,0936	0,1451	1,53
5	0,00946	0,0473	1,55	0,0936	0,0725	1,53
5	0,00346	0,0473	1,55	0,0936	0,0725	1,53
5	0,00946	0,0473	1,54	0,0936	0,0721	1,52

Обычно принимают, что окрашенное комплексное соединение должно иметь координационное число больше, чем это соответствует валентности элемента. Вместе с тем в литературе имеются указания, что для железа может быть получено соединение $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ (⁷) для молибдена $\text{Mo}(\text{SCN})_5$ (⁵) и т. д.

С целью дальнейшей проверки был поставлен ряд опытов по определению направления движения комплексных рений-роданидных ионов при электролизе, что позволило бы определить, обладает ли указанное окрашенное соединение каким-либо зарядом.

Опыты проводились в обычной U-образной трубке с кранами внизу вертикальных частей трубки. В пространство между кранами наливался 10^{-3} м. раствор окрашенного рений-роданидного соединения, полученный в результате потенциометрического титрования. В катодное и анодное пространство наливался раствор роданида той же молярности, что и в испытуемом растворе, иначе при переходе в катодное или анодное пространство испытуемый комплекс будет диссоциировать. В результате поставленных нами опытов оказалось, что переноса окрашенного слоя в сторону катода или анода не наблюдается. Тем самым подтверждается отсутствие заряда у исследуемого комплексного соединения. Одновременно подтверждается и правильность формулы, предлагаемой нами для выражения состава рений-роданидного комплексного соединения.

Выводы.

1. Установлено, что меркуроперхлоратом семивалентный рений (в присутствии SCN^-) восстанавливается до четырехвалентного. Восстановление проходит на холоду в 3,5–3,6 н. растворе соляной кислоты.

2. Электролизом окрашенного рений-роданидного комплексного соединения показано, что переноса окрашенного слоя в сторону като-

да или анода не наблюдается, т. е. подтверждается отсутствие заряда у исследуемого комплексного соединения.

3. Состав рений-роданидного комплексного соединения соответствует формуле: $\text{Re}(\text{SCN})_4$.

Ереванский Государственный университет
им. В. М. Молотова.

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ ԵՎ Ե. Ն. ՇՈՎՍԵՓՅԱՆ

Ռենիումի ուղղահայաց կոմպլեքսի բաղադրության հարցի շուրջը

Ռենիումը կոլորիմետրիկ եղանակով որոշելիս օգտագործվում է ուղանիդի հետ նրա առաջացրած դուռնավոր միացությունը:

Սակայն ռենիումի ուղղահայան միացության բաղադրությունը մինչև այժմ ճշտորեն հայտնի չէ:

Վերջինս պարզաբանելու նպատակով մենք օգտագործել ենք մերկուրոսեդիմետրիկ եղանակը: Ըստ մեզ ուսակցիան ընթանում է համաձայն հետևյալ հավասարման՝



Առաջացած $\text{Re}(\text{CNS})_4$ դուռնավորված միացության լիցքի բացակայության մեջ համոզվելու համար հիշված միացությունը ենթարկվել է էլեկտրոլիզի: Այդ ժամանակ դուռնավորված միացության շարժում դեպի բեռներին որևէ մեկը չի նկատվել: Այս կերպ հաստատում ենք, որ ռենիումի ուղղահայան այս միացությունը լիցք չունի և նրան պետք է վերագրել $\text{Re}(\text{CNS})_4$ ֆորմուլան:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ В. Гайлман, Г. В. Вриге, Ф. Вайбке, Z. anorg. chem. 208, 217 (1932).
² С. Трибилат, Compt. rendu 223, 34—36 (1946). ³ Д. И. Рябчиков и А. И. Лазарев, ЖАХ, т. X, вып. 4, стр. 228 (1955). ⁴ В. М. Тараян и Е. Н. Овсеян, „Заводская лаборатория“, XVII, № 5, 527 (1951). ⁵ А. К. Бабко, Ж. О. Х., 17, 642 (1947). ⁶ Н. А. Тананаев и А. Лохвицкая, „Заводская лаборатория“, XI, 1, (1945). ⁷ С. Бонжиованни, Compt. rendu. 695 (1912).

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

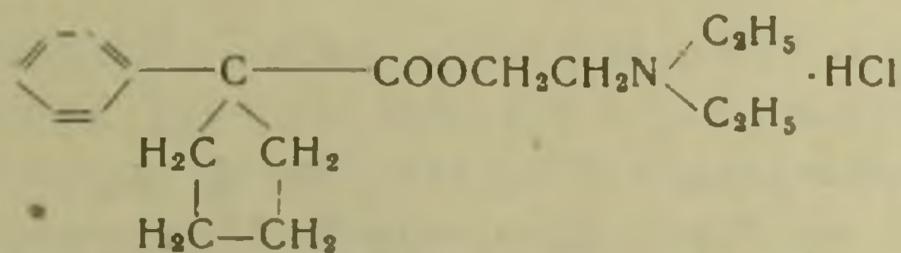
А. Л. Мнджоян, академик АН Армянской ССР, Г. Т. Татевосян и
 С. Г. Агбальян

Исследование в области производных замещенных
 уксусных кислот

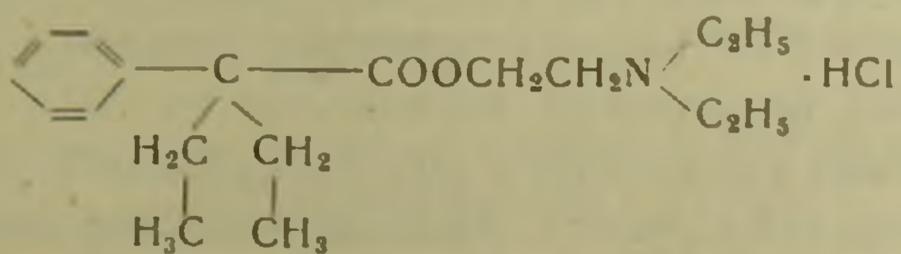
Сообщение IX. β -Диалкиламиноэтиловые и γ -диалкиламинопропиловые
 эфиры диалкилфенилуксусных кислот

(Представлено 25. II. 1957)

Доменьоз с сотрудниками (1) выявили высокую спазмолитиче-
 скую активность хлоргидрата диэтиламиноэтилового эфира 1-фенилци-
 клопентан-1-карбоновой кислоты (пентафен или парпанит)

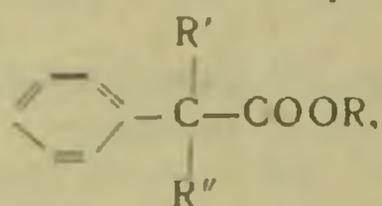


Пентафен, как весьма эффективный спазмолитик, нашел приме-
 нение для лечения паркинсонизма, язвы желудка и других заболе-
 ваний. Однако пентафен и другие применяемые сейчас спазмоли-
 тики не лишены нежелательных побочных эффектов, что и приво-
 дит к необходимости изыскания новых спазмолитических средств.
 Позже Джессен и др. (2) синтезировали несколько аминоэфиров трех-
 замещенных уксусных кислот (диметил- и диэтиламиноэтиловые эфиры
 диметил-, метилэтил- и диэтилфенилуксусных кислот), предполагая, что
 разрыв циклопентанового кольца в пентафене не окажет существен-
 ного влияния на активность. Согласно данным этих авторов, хлоргидрат
 диэтиламиноэтилового эфира диэтилфенилуксусной кислоты, который
 является аналогом пентафена с разомкнутым циклопентановым коль-
 цом, оказался очень активным.



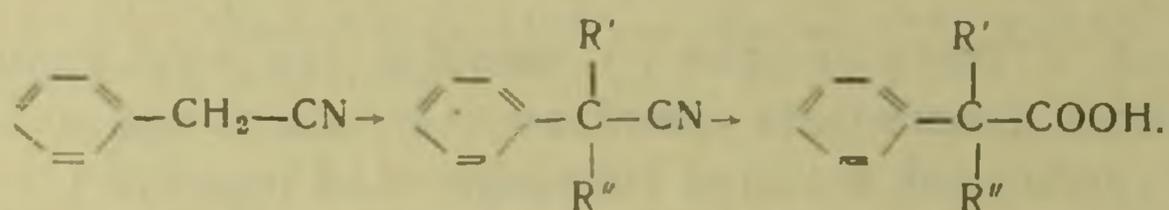
Кроме аминоэфиров трехзамещенных диалкилфенилуксусных кислот, спазмолитической активностью обладают также алифатические трехзамещенные уксусные кислоты (3) и их амиды (4), имеющие в молекуле 12—17 атомов углерода.

Отдельные данные о высокой спазмолитической активности различных производных трехзамещенных уксусных кислот побудили нас синтезировать, с целью получения новых спазмолитиков, аминоэфиры гомологического ряда диалкилфенилуксусных кислот

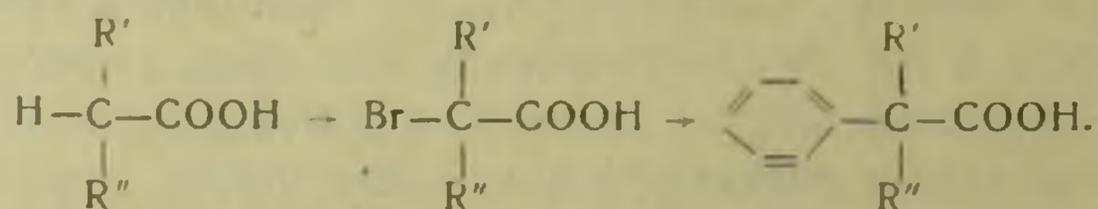


где R' и R'' изменяются от метила до нормального бутила включительно. Изучение этих препаратов позволит выяснить связь между строением диалкилфенилуксусных кислот, структурой аминокислотного остатка и спазмолитической активностью соединений этого ряда.

Как известно, диалкилфенилуксусные кислоты можно получить алкилированием бензилцианида в присутствии амида натрия (5) с последующим омылением образующихся диалкилфенилацетонитрилов.



Нитрилы этого типа, особенно высшие, омыляются довольно трудно как щелочными, так и кислыми агентами. Учитывая трудности алкилирования бензилцианида и последующего гидролиза нитрилов до кислот, мы решили выяснить возможность применения способа, разработанного Валлахом (6) для получения диметилфенилуксусной кислоты и заключающегося во взаимодействии α-бромизомасляной кислоты с бензолом в присутствии хлористого алюминия, в синтезе гомологического ряда диалкилфенилуксусных кислот. Синтез был осуществлен по следующей схеме:

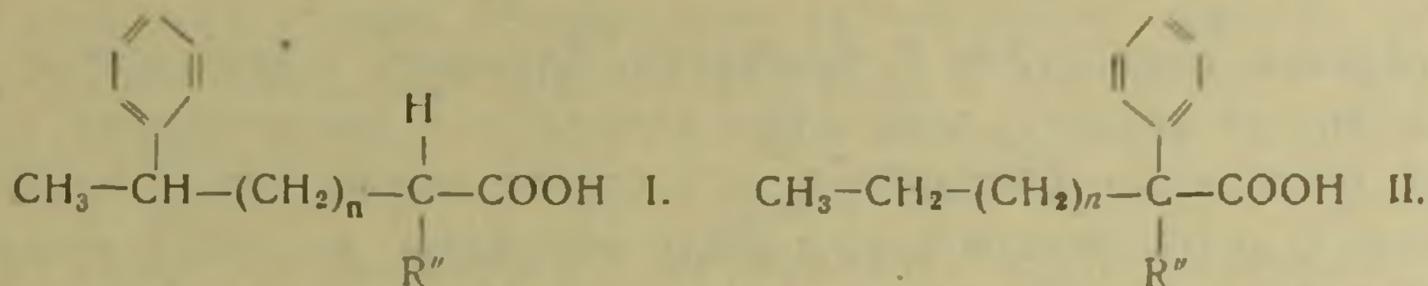


Исходные диалкилуксусные кислоты были получены из соответствующих двухзамещенных малоновых эфиров. Диалкилбромуксусные кислоты были получены бромированием диалкилуксусных кислот по методу Зелинского-Фольгарда (7), хотя обычно их получали [бромированием диалкилуксусных или диалкилмалоновых кислот в жестких условиях (под давлением и температурах порядка 160—180° (8-9)). Выходы полученных бромкислот изменяются от 70% до 90%.

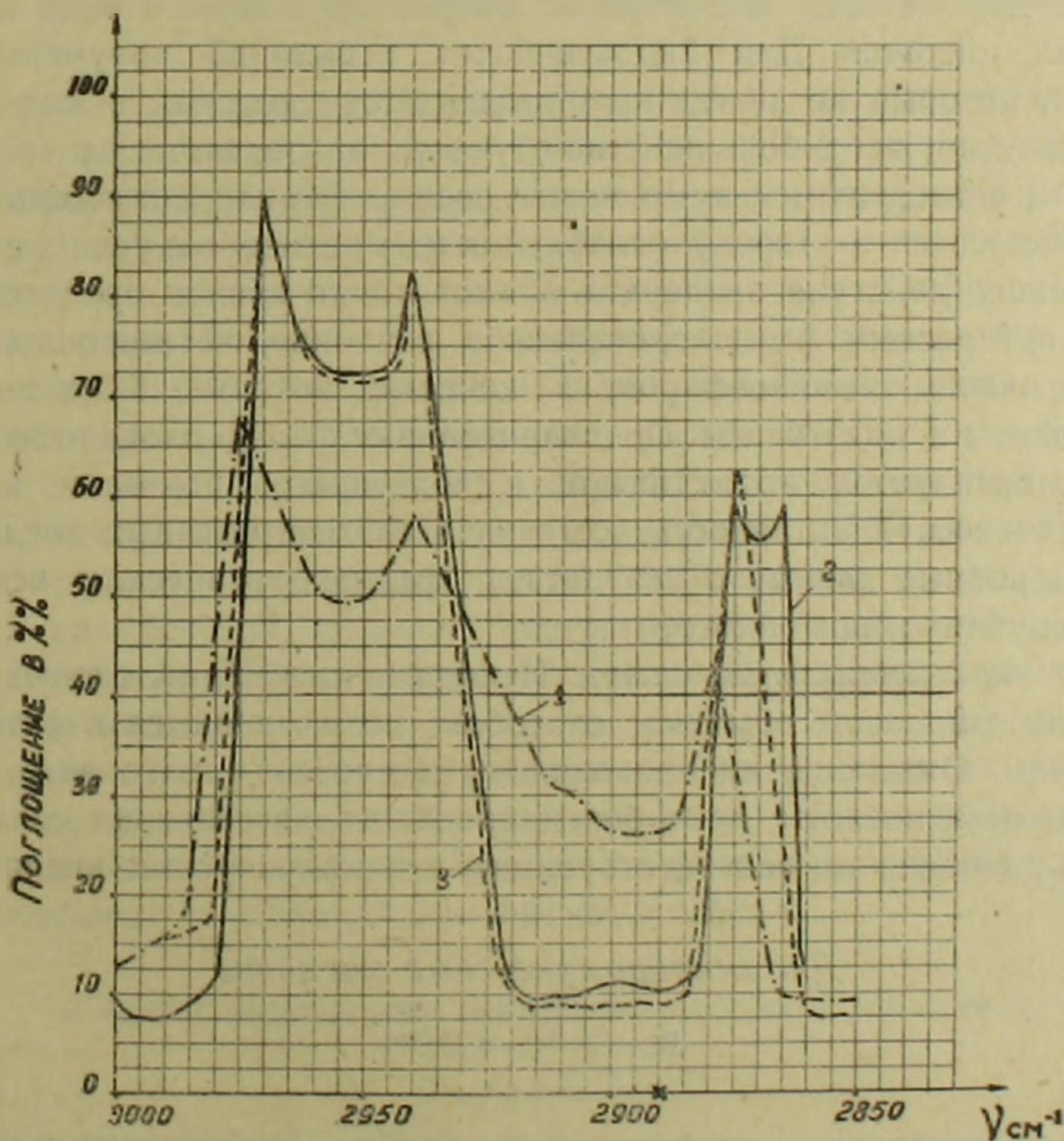
Синтезированные бромкислоты конденсировались с бензолом в условиях реакции Фриделя-Крафтса. Выходы диалкилфенилуксусных кис-

лот уменьшаются с увеличением молекулярного веса от 60% до 35%. Кислоты являются густыми, высококипящими жидкостями, за исключением кристаллических диметил- и метилэтилфенилуксусных кислот.

Согласно имеющимся литературным данным, атом галоида в α -галондокислотах под действием хлористого алюминия мигрирует в положение, наиболее отдаленное от карбоксила⁽¹⁰⁾. И в данном случае не была исключена возможность миграции атома брома в диалкилбромуксусных кислотах и, следовательно, образования двухзамещенных уксусных кислот (I), вместо ожидаемых трехзамещенных (II).

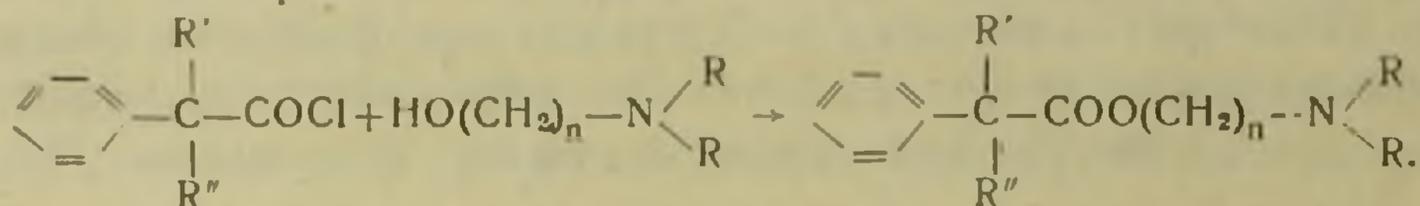


Строение синтезированных нами трехзамещенных уксусных кислот было подтверждено спектральным анализом их этиловых эфиров. В инфракрасных спектрах не найдено полос поглощения, характерных для $-\text{C}-\text{H}$ связи (2890 см^{-1}). Изучение спектров комбинационного рассеяния подтверждает данные инфракрасной спектроскопии.

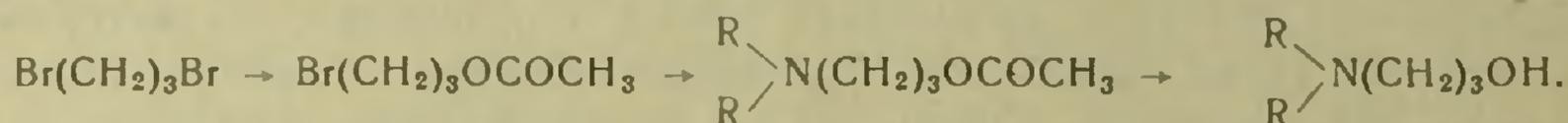


Инфракрасные спектры этиловых эфиров диэтил-(1) дипропил-(2) и дибутилфенилуксусных (3) кислот

Джессен с сотрудниками (2) получали аминоэфиры трехзамещенных уксусных кислот взаимодействием натриевых или серебряных солей с диалкиламиноэтилхлоридами, либо хлорангидридов кислот с диалкиламиноэтанолами в пиридине. Аминоэфиры, описанные в настоящей работе, получены реакцией между хлорангидридами и аминоспиртами, взятыми в молярных соотношениях 1:1,2 в абсолютном бензоле.



Хлорангидриды образуются с выходами, близкими к количественным, при действии на кислоты хлористым тионилем и представляют собою довольно подвижные бесцветные или слегка окрашенные жидкости. β-Диметил- и диэтиламиноэтаноламы были получены из окиси этилена и вторичных аминов. γ-Диметил- и диэтиламинопропаноламы, необходимые для получения аминоэфиров, были синтезированы по следующей схеме:



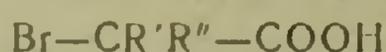
Все синтезированные аминоэфиры охарактеризованы в виде кристаллических цитратов. Для биологических испытаний получены хлоргидраты, которые не всегда кристаллизуются, выпадая в виде масел.

Известно, что в большинстве случаев при переходе от третичных аминов к четвертичным аммониевым солям фармакологические свойства изменяются в сторону ослабления центрального и усиления периферического действия препарата. С этой точки зрения представлялось весьма интересным фармакологическое изучение четвертичных солей синтезированных аминоэфиров, в качестве которых были получены иодметилаты и иодэтиллаты. Предварительные фармакологические испытания хлоргидратов, иодметилатов и иодэтилатов показали высокую спазмолитическую активность всего ряда синтезированных соединений.

Подробные данные о результатах фармакологических испытаний будут опубликованы позже.

Экспериментальная часть. Исходные диалкилмалоновые эфиры были синтезированы обычным способом, по имеющимся в литературе методикам. Омыление их проводилось раствором едкого натра. Диалкилмалоновые кислоты декарбоксилировались нагреванием при атмосферном давлении до соответствующих диалкилуксусных кислот.

Диалкилбромуксусные кислоты



В однолитровую круглодонную колбу, снабженную капельной воронкой и обратным холодильником, помещают 1,5 моля диалкилуксусной кислоты и 0,5 г-атома красного фосфора. Смесь нагревают

на водяной бане, а затем медленно прикапывают 3 моля брома. Если реакционная смесь после прибавления всего количества брома обесцветится, то прибавляют еще 10—15 мл брома до появления стойкой окраски и нагревают еще 3—4 часа. На следующий день реакционную смесь маленькими порциями вносят в двухлитровую колбу, содержащую литр кипящей воды, и энергично перемешивают для разложения бромангидрида. Замечено, что с утяжелением алкильных радикалов разложение происходит труднее и для завершения реакции необходимо кипячение с водой в течение 1—2 часов.

После охлаждения бромкислоту экстрагируют эфиром, промывают экстракт небольшим количеством воды и высушивают прокаленным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме. В таблице 1 приведены выходы и физикохимические свойства полученных бромкислот, представляющих собою густые, бесцветные жидкости, вызывающие при попадании на кожу сильное раздражение.

Диалкилфенилуксусные кислоты



В круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, помещают 0,65 моля диалкилбромуксусной кислоты, растворенных в 600 мл абсолютного бензола. Реакционную колбу охлаждают ледяной водой и при перемешивании вносят маленькими порциями 175 г хлористого алюминия, после чего колбу нагревают на водяной бане 15 часов. Для разложения комплекса колбу охлаждают ледяной водой и осторожно прикапывают сначала воду, а затем разбавленную (1:1) соляную кислоту до растворения осадка. Бензольный слой отделяют от водного, промывают его разбавленной соляной кислотой, водой, а затем взбалтывают дважды с 100 мл 20%-ного раствора едкого натра. Водный слой, содержащий натриевую соль диалкилфенилуксусной кислоты, экстрагируют эфиром для удаления примесей, нерастворимых в щелочах, а затем подкисляют соляной кислотой до кислой реакции на конго.

Выделившееся масло экстрагируют эфиром, эфирные растворы высушивают прокаленным сернокислым натрием. Остаток после отгонки эфира перегоняют в вакууме. Выходы и физикохимические свойства синтезированных соединений приведены в табл. 2.

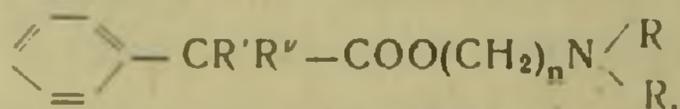
Хлорангидриды диалкилфенилуксусных кислот



В круглодонную колбу помещают раствор 0,25 моля диалкилфенилуксусной кислоты в 100 мл абсолютного бензола и 0,3 моля хлори-

стого тионила. Смесь нагревают на водяной бане с обратным холодильником 8 часов, отгоняют бензол в вакууме водоструйного насоса, добавляют 50 мл абсолютного бензола, отгоняют его, а остаток переносят в колбу Кляйзена и перегоняют в вакууме. Выходы и физикохимические свойства хлорангидридов сведены в табл. 3.

Диалкиламиноалкиловые эфиры диалкилфенилуксусных кислот



В круглодонную колбу помещают 0,05 моля хлорангидрида диалкилфенилуксусной кислоты в 100 мл абсолютного бензола. К этой смеси осторожно прибавляют 0,06 моля диалкиламиноалкилового спирта в 50 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь нагревают с обратным холодильником на водяной бане 8—10 часов, после чего обрабатывают насыщенным раствором соды до растворения образовавшегося осадка и экстрагируют эфиром. Экстракт высушивают прокаленным сульфатом натрия, отгоняют растворитель, а остаток перегоняют в вакууме. Выходы и физикохимические свойства полученных аминоэфиров приведены в табл. 4, 5, 6, 7.

Цитраты синтезированных аминоэфиров получены взаимодействием эфирных растворов аминоэфиров и лимонной кислоты. Все они представляют собою белые кристаллические вещества.

Хлоргидраты получены взаимодействием эфирных растворов аминоэфиров с разбавленным эфирным раствором хлористого водорода. Хлоргидраты — белые кристаллические вещества, некоторые из них сильно гигроскопичны.

Иодметилаты и иодэтилаты всех синтезированных аминоэфиров получены взаимодействием эфирных растворов аминоэфиров с иодистым метилом или иодистым этилом. Четвертичные соли представляют собой кристаллические вещества либо масла, трудно растворимые в воде.

Выводы

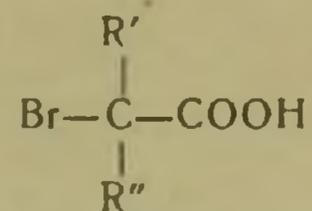
1. Показано, что описанный в литературе синтез диметилфенилуксусной кислоты может быть использован в качестве общего способа получения диалкилфенилуксусных кислот, в большинстве своем описываемых впервые.

2. Конденсацией хлорангидридов синтезированных диалкилфенилуксусных кислот с β -диалкиламиноэтанолами и γ -диалкиламинопропанолами получен ряд новых аминоэфиров, охарактеризованных в виде хлоргидратов, цитратов и четвертичных солей.

3. Предварительные фармакологические испытания солей показали высокую спазмолитическую активность всего ряда синтезированных соединений.

Институт тонкой органической химии
Академии наук Армянской ССР

Таблица 1



R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализы в %		*
							вычислено	найдено	Br		
									вычислено	найдено	
CH ₃	CH ₃	68,0	112	15					45,43	45,15	*
CH ₃	C ₂ H ₅	77,4	108—110	6	1,4701	1,4768	31,69	34,77	45,15	44,05	*
CH ₃	C ₃ H ₇	85,0	112—116	7	1,3590	1,4703	39,21	40,06	40,98	40,81	*
CH ₃	C ₄ H ₉	73,0	128—130	5	1,3246	1,4730	43,93	44,27	38,23	37,80	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	82,0	109—112	5	1,4390	1,4790	39,21	38,44	40,98	41,25	*
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	73,3	125—130	5	1,3562	1,4775	43,83	49,60	38,23	38,31	*
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	87,5	130—132	6—7	1,2978	1,4768	48,45	48,55	35,82	35,71	*
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	80,0	126—130	5	1,3073	1,4760	48,45	48,13	35,82	35,58	
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	80,5	130—133	3	1,2693	1,4710	53,06	52,65	33,72	33,31	
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	80,0	135—140	5	1,1623	1,4680	57,68	60,05	31,82	31,90	*

*) В этой и последующих таблицах звездочкой обозначены известные вещества.

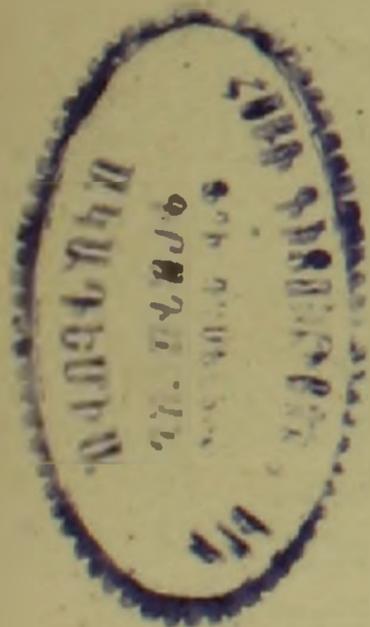
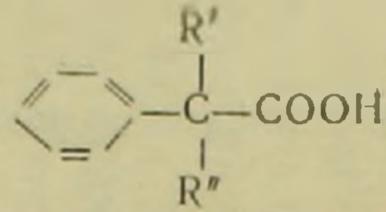
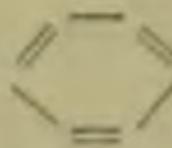


Таблица 2



R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм.	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %				
							вычислено	найдено	C		H		
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	
CH ₃	CH ₃	60,0	160	15					73,18	72,95	7,37	7,65	*
CH ₃	C ₂ H ₅	46,2	164—165	11					74,13	74,25	7,91	8,15	*
CH ₃	C ₃ H ₇	34,1	148	3	1,0406	1,5090	55,55	55,15	74,98	74,78	8,39	8,54	
CH ₃	C ₄ H ₉	33,9	162—164	7	1,0206	1,5082	60,17	60,24	75,68	75,55	8,79	8,46	
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	49,8	153—155	5	1,0358	1,5032	55,55	55,47	74,98	75,16	8,39	8,16	*
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	43,0	151—154	3	1,0211	1,5035	60,17	59,75	75,68	75,58	8,79	8,92	
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	46,0	156—158	4	1,0063	1,5025	64,79	64,40	76,32	76,23	9,15	9,09	
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	36,2	167	5	1,0063	1,5010	64,79	64,49	76,32	76,14	9,15	8,91	
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	44,4	160	3	0,9960	1,5010	69,41	69,40	77,35	77,15	9,47	9,76	
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	35,0	170	4	0,9837	1,4985	74,02	74,04	79,96	79,81	10,07	9,79	



R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм
CH ₃	CH ₃	93,4	111—114	7—8
CH ₃	C ₂ H ₅	94,0	104	4
CH ₃	C ₃ H ₇	97,1	108—109	6
CH ₃	C ₄ H ₉	92,0	120—122	6
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	94,0	113—115	8
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	90,5	107—109	5
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	90,0	134—135	7
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	90,0	138	7
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	92,3	145	5
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	96,5	140—142	3

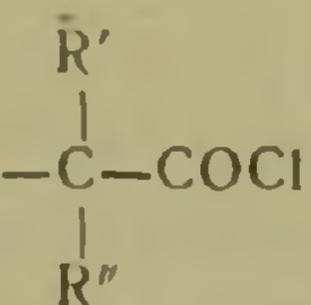
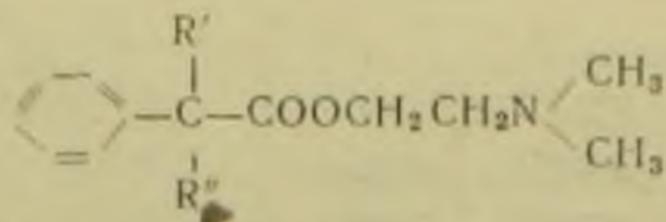


Таблица 3

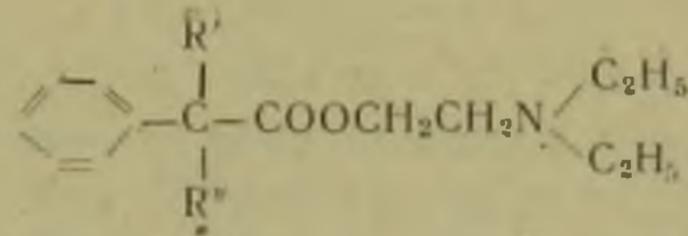
d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Анализ в %		
		вычислено	найдено	Cl		
				вычислено	найдено	
1,1108	1,5126	50,02	49,31	19,57	19,40	*
1,0838	1,5170	51,64	54,89	18,01	17,50	*
1,0590	1,4980	59,26	59,23	16,82	16,79	
1,0476	1,5070	63,88	63,83	15,78	15,40	
1,0399	1,5115	59,26	59,13	16,82	16,42	*
1,0498	1,5075	63,88	63,74	15,78	15,53	
1,0331	1,5030	68,49	68,31	14,86	15,07	
1,0336	1,5030	68,49	68,32	14,86	14,78	
1,0190	1,4990	74,22	73,12	13,91	13,80	
1,0100	1,5000	77,73	77,62	13,28	12,98	

Таблица 4



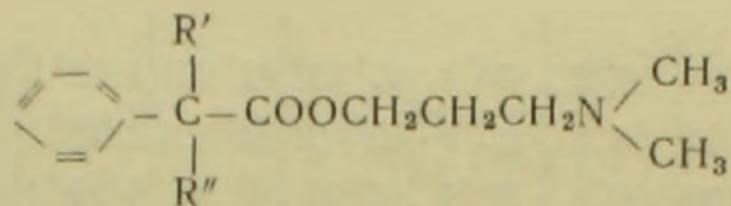
R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °С	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Температура плавления солей в °С			
							Вычислено	найдено	N		C		H		хлорид-ратов	норме-тилатов	нодэти-латов	цитратов
									вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено				
CH ₃	CH ₃	61,5	122	5	1,0027	1,4950	68,84	68,43	5,95	6,34	71,03	71,24	9,00	9,29	101	131	150	93
CH ₃	C ₂ H ₅	63,1	132	4	0,9910	1,4938	73,47	73,21	5,62	5,48	72,25	71,81	9,29	9,31	93—94	129	—	101
CH ₃	C ₃ H ₇	73,0	147	4	0,9779	1,4882	78,08	77,61	5,32	5,12	72,57	72,63	9,56	9,69	—	107	—	106—107
CH ₃	C ₄ H ₉	80,0	153—154	6	0,9728	1,4893	82,69	82,32	5,05	4,82	73,00	73,30	9,81	9,77	—	92	—	—
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	77,3	145—148	4	0,9803	1,4913	78,08	77,83	5,32	5,38	72,57	73,00	9,6	9,19	129	133	—	—*
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	77,8	148—149	4	0,9698	1,4893	82,69	82,60	5,05	5,36	73,60	73,44	9,81	10,09	—	—	—	140
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	79,0	160—161	3	0,9500	1,4850	87,37	87,49	4,80	4,61	71,11	73,27	10,03	9,85	—	135	112	115
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	81,1	155—156	4	0,9638	1,4868	87,31	86,93	4,80	5,09	74,11	73,78	10,03	10,00	73	135	117	132
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	79,2	173—174	5	0,9620	1,4850	91,93	91,04	4,58	4,51	71,71	74,58	10,23	10,01	—	—	—	79
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	86,0	179	4	0,9514	1,4862	95,55	95,44	4,38	4,30	75,18	75,24	10,41	10,66	—	101	—	105

Таблица 5



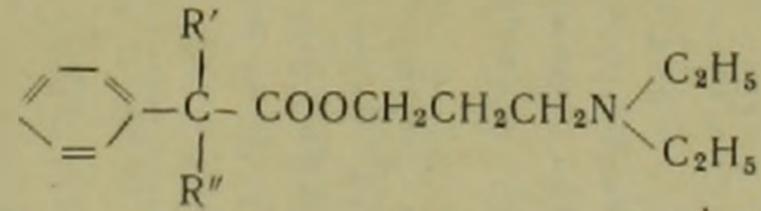
R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Температура плавления солей в °C			
							вычислено	найдено	N		C		H		хлорид-ратов	иодметиллатов	иодэтилатов	цитратов
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено				
CH ₃	CH ₃	68,0	131	4	0,9881	1,4915	78,08	77,24	5,32	5,33	72,57	72,28	9,56	9,54	134	121	148	101*
CH ₃	C ₂ H ₅	76,0	152—154	4	0,9814	1,4940	82,69	82,42	5,05	5,01	73,60	73,20	9,81	9,71	—	—	78	99—100*
CH ₃	C ₃ H ₇	79,9	159	5	0,9680	1,4880	87,32	86,64	4,80	4,86	74,11	73,78	10,03	10,11	83	—	96	109—110
CH ₃	C ₄ H ₉	76,4	183—185	7	0,9630	1,4893	91,93	91,58	4,58	4,01	74,71	74,53	10,23	9,99	—	—	—	113
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	72,0	162—164	5	0,9696	1,4910	87,32	87,19	4,80	5,08	74,11	74,77	10,03	9,83	86	—	103	131*
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	81,5	163—164	5	0,9664	1,4902	91,93	91,41	4,58	4,21	74,71	74,78	10,23	10,21	62	—	—	100
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	85,6	167	4	0,9550	1,4860	96,56	95,95	4,38	4,27	75,18	75,22	10,41	10,53	105—106	—	118	107—109
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	76,5	180—182	4	0,9559	1,4850	96,56	96,21	4,38	4,56	75,18	75,00	10,41	10,42	107—103	—	115	108
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	82,6	183	5	0,9556	1,4868	101,17	100,02	4,20	4,07	75,62	75,61	10,58	10,50	—	—	—	138
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	81,5	187—190	5	0,9495	1,4877	105,78	105,38	4,03	3,65	75,77	75,58	10,73	10,71	—	—	—	92

Таблица 6



R'	R''	Выход в %	Точка кипения °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Температура плавления солей в °C			
							вычислено	найдено	N		C		H		хлорид-ратов	иодметилатов	иодэтилатов	цитратов
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено				
CH ₃	CH ₃	73,3	129	4	0,9904	1,4915	73,47	72,94	5,62	5,60	72,26	72,37	9,29	9,23	128	110	95	130
CH ₃	C ₂ H ₅	77,5	173—174	6-7	0,9828	1,4930	78,08	77,87	5,32	5,25	72,57	72,25	9,56	9,30	113-115	132	—	79—80
CH ₃	C ₃ H ₇	80,1	169	5	0,9696	1,4870	82,69	82,28	5,05	5,17	73,60	73,61*	9,81	10,02	—	82	—	88
CH ₃	C ₄ H ₉	84,6	186—187	12	0,9172	1,4885	87,32	86,74	4,80	4,56	74,11	74,01	10,03	9,84	—	—	—	91
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	88,9	155—156	4	0,9748	1,4900	82,69	82,26	5,05	4,97	73,60	72,51	9,81	9,72	99—100	128	112	117
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	69,4	178—180	9	0,9668	1,4885	87,32	86,91	4,80	4,87	74,11	73,93	10,03	9,91	—	103	—	111
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	78,0	163—167	6	0,9534	1,4870	91,93	92,12	4,58	4,10	74,71	74,27	10,23	10,32	79	—	—	85
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	83,7	182—183	7	0,9625	1,4870	91,93	91,27	4,58	4,51	74,71	74,78	10,23	10,36	80	116	—	82
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	75,3	180—181	4	0,9505	1,4844	96,55	96,22	4,38	4,55	75,18	75,00	10,41	10,29	—	—	—	—
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	89,7	191	5	0,9479	1,4816	105,78	104,13	4,20	3,92	75,62	75,43	10,58	10,30	—	—	—	81

Таблица 7

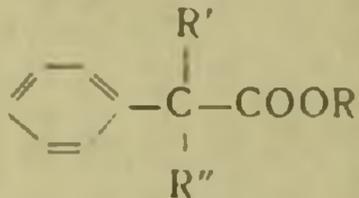


R'	R''	Выход в %	Точка кипения в °C	Давление в мм	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Анализ в %						Температура плавления солей в °C			
							вычислено	найдено	N		C		H		хлорид-ратов	иодметилатов	иодэтилатов	Цитратов
									вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено				
CH ₃	CH ₃	75,2	141	4	0,9756	1,4850	82,69	82,05	5,05	4,94	73,60	73,04	9,81	9,92	87 -88	69	103	97
CH ₃	C ₂ H ₅	79,1	181—182	5	0,9812	1,4940	87,36	86,46	4,80	4,32	74,11	73,50	10,03	9,68	85	—	—	100—101
CH ₃	C ₃ H ₇	73,0	175—176	5	0,9624	1,4865	91,93	91,18	4,58	4,47	74,71	74,24	10,29	10,36	—	138	97	86
CH ₃	C ₄ H ₉	90,5	175—178	5	0,9657	1,4900	96,55	95,64	4,38	3,92	75,18	74,75	10,41	10,24	—	—	—	100
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	73,5	160 -162	4	0,9756	1,4923	91,93	90,86	4,58	4,70	74,71	74,89	10,23	9,91	—	—	—	102—103
C ₂ H ₅	C ₃ H ₇	86,3	173—175	5	0,9705	1,4904	96,55	95,20	4,38	4,48	75,18	75,11	10,41	10,11	—	—	—	104—105
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	73,4	178—181	4	0,9551	1,4875	101,17	100,49	4,20	3,57	75,52	75,82	10,58	10,61	—	—	—	118
C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	81,6	175—176	4	0,9617	1,4888	101,17	100,95	4,20	4,22	75,62	75,51	10,58	10,53	—	—	—	117
C ₃ H ₇	C ₄ H ₉	73,0	189—191	5	0,9490	1,4877	105,78	105,35	4,03	4,01	75,77	75,81	10,73	10,84	—	—	—	—
C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	92,1	193—194	4	0,9466	1,4875	110,41	109,93	3,87	3,49	76,41	76,86	10,87	10,81	—	—	—	115

**Հետազոտություններ փոխարկված քաղախաթթուների
ածանցյալների բճազավառում**

Հաղորդում IX: Դիալկիլֆենիլքաղախաթթուների β-դիալկիլամինոէթիլ և
γ-դիալկիլամինոպրոպիլ էսթերները

Ծոփոխարկված քաղախաթթուների տարրեր ածանցյալների բարձր սպազմոլիտիկ
ակտիվության մասին գրականության մեջ եղած առանձին տվյալները մեզ զրգեցին նոր
սպազմոլիտիկներ ստանալու նպատակով սինթեզել դիալկիլֆենիլքաղախաթթուների հո-
մոլոգ շարքին պատկանող ամինոէսթերներ, որոնք ունեն հետևյալ ընդհանուր կառուց-
վածքը՝



որտեղ R' և R'' փոփոխվում են մեթիլ խմբից մինչև նորմալ բուտիլ խումբը ներառյալ:
Այդ պրեպարատների ուսումնասիրությունը թույլ կտա պարզարանել մոլեկուլի թթվային
մասի և ամինոսպիրտային մնացորդի կառուցվածքի կապը նշված շարքի միացություն-
ների սպազմոլիտիկ ակտիվության հետ: Դիալկիլֆենիլքաղախաթթուները, որոնց մեծ
մասը նկարագրվում է առաջին անգամ, ստացված են դիալկիլբրոմքաղախաթթուների
և բենզոլի փոխազդեցությամբ ֆրիդել-կրաֆտսի ռեակցիայի պայմաններում:

Մեր կողմից սինթեզված եռփոխարկված քաղախաթթուների կառուցվածքը հաս-
տատված է նրանց էթիլ էսթերների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրության
միջոցով:

Տվյալ աշխատության մեջ նկարագրված ամինոէսթերներն (աղյուսակ 4, 5, 6, 7)
ստացված են թթուների բլորանհիդրիդների և ամինոսպիրտների փոխազդեցությամբ:
Սինթեզված ամինոէսթերները բնութագրված են որպես բյուրեղային ցիտրատներ: Բիո-
լոգիական փորձարկումների համար ստացված են նկարագրված ամինոէսթերների բլոր-
հիդրատները, ինչպես նաև նրանց չորրորդային աղերը: Այդ աղերի նախնական ֆարմա-
կոլոգիական փորձարկումները ցույց տվեցին, որ սինթեզված միացությունները օժտված
են բարձր սպազմոլիտիկ ակտիվությամբ:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Տ Ո Ւ Ն

¹ P. Доменьоз, Schweiz. med. Wochschr., 76, 1282 (1946). ² P. A. Джессен, O. Ро-
зенлунд, E. Гансен, P. Гаммер, Acta chem. Scand., 6, 615 (1952). ³ H. Шпербер,
Д. Папа, E. Швенк, J. Am. Chem. Soc. 70, 3091 (1948) ⁴ К. Джункман, Arch. exper.
Path. pharmacol. 195, 175 (1940). ⁵ E. Ван-Гевнинген, J. Am. Chem. Soc. 74, 4861
(1952). ⁶ A. Валлах, С. 1899, II, 1047 ⁷ Н. Д. Зелинский, ЖРХО 19, 585 (1887).
⁸ O. Розенлунд, Ber. 42, 4472 (1909). ⁹ Г. Бекинг, Ann. 204, 23 (1880). ¹⁰ К.Д. Неницеску,
И. Г. Гават, Ann. 519, 268 (1935).

ПЕТРОГРАФИЯ

С. И. Баласанян

Причины возникновения мирмекитов и микропегматитовых структур в гранитоидах Армении

(Представлено С. С. Мкртчяном 10. III. 1957)

Почти все петрографы по разному толкуют мирмекитообразование. Однако общепризнанным является то, что мирмекиты образуются на контакте плагиоклаза с калиевым полевым шпатом и приурочены к наиболее кислым частям плагиоклаза. Некоторые исследователи образование мирмекитов считают вторичными процессами, связанными с выветриванием пород. Большинство русских ученых эти структуры чаще всего считают как эвтектоидное образование. Седерхольм⁽¹⁾ их образования связывает с процессами аутометаморфизма. По представлению Бекке⁽²⁾ мирмекиты образуются в последней стадии кристаллизации магмы благодаря замещению калиевого полевого шпата плагиоклазом. Он это объясняет тем, что для образования плагиоклаза требуется меньшее количество кварца и потому избыток последнего освобождается в виде червевидных вростков. Такое объяснение легко можно оспаривать, так как в редких случаях калиевый полевой шпат выделяется раньше плагиоклаза. Согласно А. И. Волженкову⁽³⁾ мирмекиты являются результатом реакции магмы с плагиоклазом в момент кристаллизации калиевого полевого шпата, причем реакционному процессу образования мирмекитов способствуют летучие компоненты магмы. Следует отметить, что такую же точку зрения развивали Фуке и Мишель-Левн. А. И. Волженков определяет время образования мирмекитов в гранитных породах, а именно до начала кристаллизации кварца в момент выделения калиевого полевого шпата, причем не в начальный момент, когда наблюдается замещение калиевым полевым шпатом плагиоклаза, а несколько позднее, когда плагиоклаз растворяется магмой. Здесь все-таки остается неясным механизм формирования червевидных вростков кварца в плагиоклазе и роль калиевого полевого шпата в этом процессе.

Наши наблюдения показывают, что в гранитоидных породах Армении мирмекиты образуются не только на контакте плагиоклаза с калиевым полевым шпатом, но и в некоторых случаях на контакте

плагиоклаза с другими минералами и в частности с кварцем. На приведенных снимках показаны разные случаи нахождения мирмекитов на контактах с другими минералами: калиевого полевого шпата и плагиоклаза (рис. 1), пироксена, плагиоклаза и кварца (рис. 2), кварца и плагиоклаза (рис. 3). На рисунках приняты следующие сокращенные обозначения: П—пироксен, ПЛ—плагиоклаз, КШ—калиевый полевой шпат, К—кварц. Мирмекиты образуются в плагиоклазе только местами в виде отдельных извилистых полос. Большей частью они развиваются по периферии плагиоклаза и реже по центральным частям. Микроскопическим изучением установлено, что мирмекиты образуются также в породах, лишенных калиевого полевого шпата. Например, кварцевые альбитофиры Северной Армении, слагающиеся из плагиоклаза и кварца, лишены

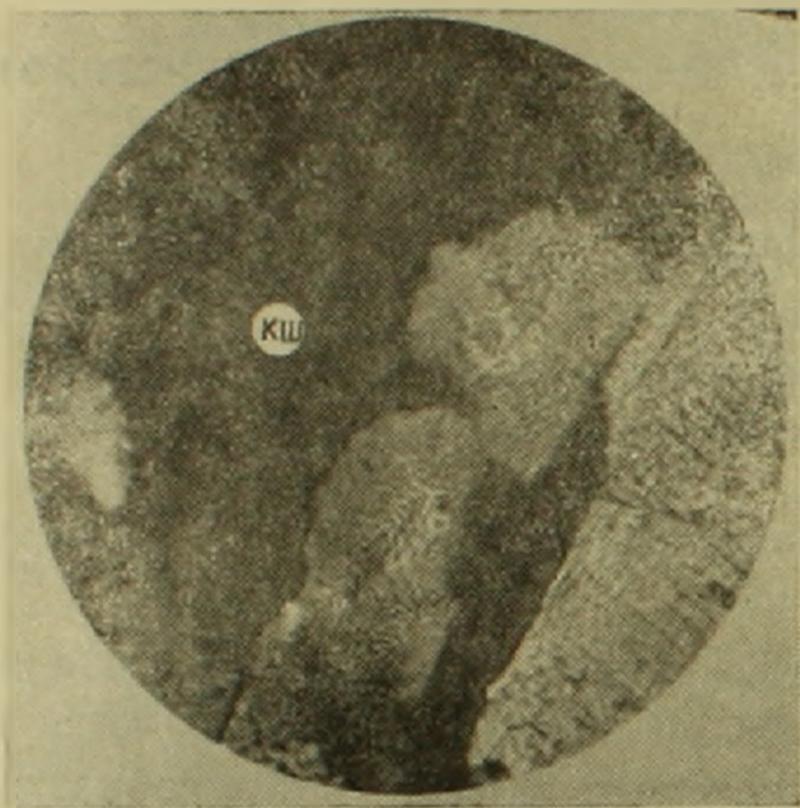


Рис. 1.

калийевого полевого шпата. Несмотря на это, в плагиоклазе, ассоциирующемся с отдельными зернами кварца, отмечаются тонкие мирмекитовые вроски, распространяющиеся иногда по всему зерну плагиоклаза.

В гранитоидных и кислых жильных породах нередко червеобразные вроски кварца в плагиоклазе с прилегающими зернами кварца, разъедающего и замещающего плагиоклаз, имеют одинаковую оптическую ориентировку. Это иллюстрируется на рис. 3, где тонкие червеобразные вроски кварца в плагиоклазе с соприкасающимися зернами кварца одинаково просветлены. В интрузивных породах Армении нами не замечены случаи замещения калиевого полевого шпата плагиоклазом с образованием мирмекитов.

Вышеизложенное заставляет сделать предположение, что мирмекиты образуются также в процессе замещения плагиоклаза кварцем в стадии выделения последнего, когда магма богата летучими компонентами. Образование мирмекитов связано с по-

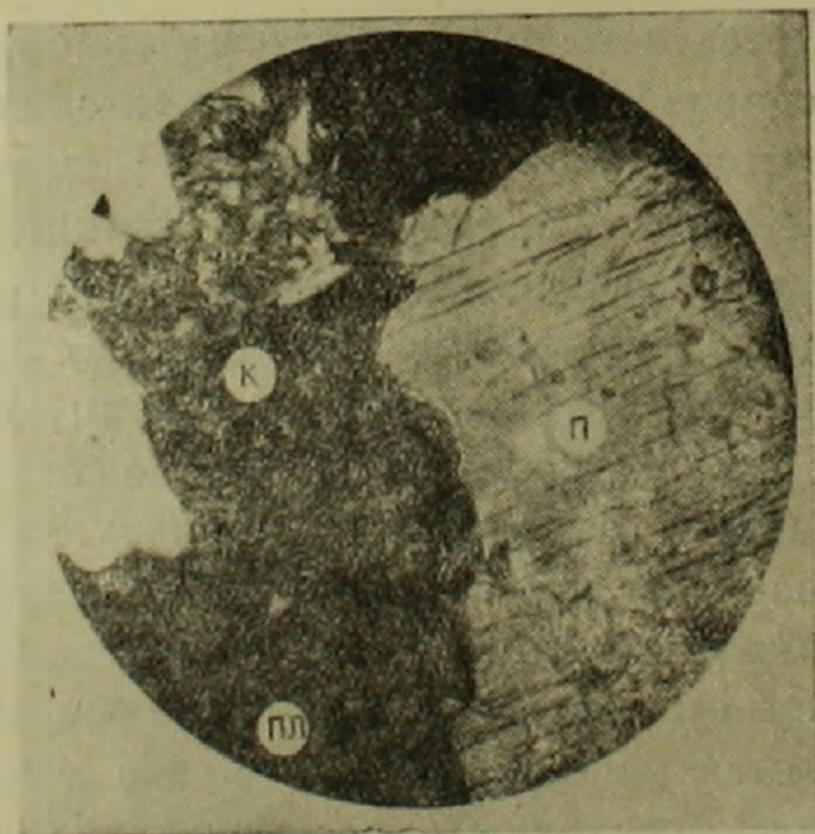


Рис. 2.

явлением в породах кварца, подтверждением которого может служить факт отсутствия мирмекитов в щелочных породах Армении, лишенных кварца.

Согласно Е. С. Ферсману (4) и большинству исследователей, пегматитовая структура возникает при одновременной кристаллизации из расплава полевого шпата и кварца, представляя собой их эвтектику.

Н. З. Евзикова (5), исследуя пегматиты основных пород, пришла к выводу, что письменные структуры пегматитов являются структурами замещения более раннего минерала более поздним, независимо от того, какие это минералы.

В 1953 г. нами отмечалось, что в кислых интрузивных породах и пегматитах Центральной Армении наблюдаются случаи замещения калиевого полевого шпата кварцем с образованием микропегматитовой структуры.

Количество этих случаев увеличивалось при микроскопическом изучении гранитоидов Северной Армении. В указанных породах усматривается тесная связь между более или менее крупными зернами кварца и участками микропегматитов в калиевом полево-м шпате. Микропегматитовые врос-тки и с ними тесно связанные зерна кварца обладают одинаковой оптиче-ской ориентировкой. В пегматитах зерна кварца нередко разъедают и заме-щают калиевый полевой шпат, вклю-чая в себя незамещенные реликты последнего. Это свидетельствует о более позднем выделении кварца по отношению к калиевому полево-му шпату, с одной стороны, и об име-вших место интенсивных реакцион-ных взаимоотношениях между обо-ими минералами, с другой.

На рис. 4 показан случай об-азования микропегматита вслед-ствие замещения калиевого полево-го шпата кварцем, причем микро-пегматитовые вроски с прилегающим зерном кварца просветлены, а кварц включает в себя разъе-денные части калиевого полево-го шпата.

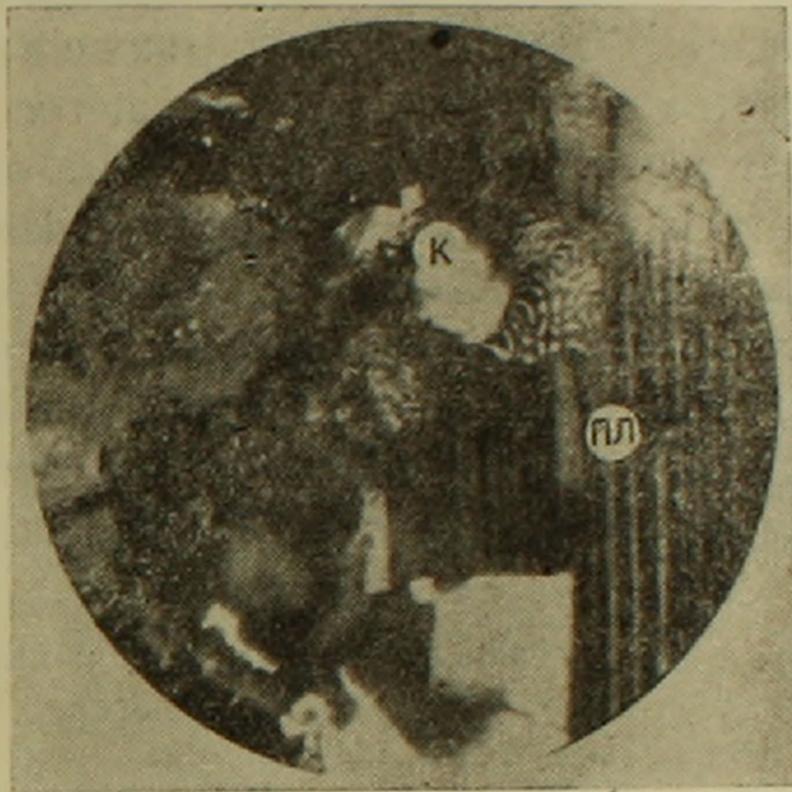


Рис. 3.



Рис. 4.

та. Иногда в одном и том же кристалле калиевого полевого шпата наблюдается более одной системы кварцевых вростков, причем каждая система одинаково ориентированных вростков с замещающими калиевый полевой шпат зернами кварца имеет одинаковую оптическую ориентировку, т. е. каждое кварцевое зерно и их вростки в калиевом полевым шпате принадлежат к одному и тому же кристаллу кварца. Об этом говорит также то, что конфигурация пегматитового участка и с ним соприкасающегося кварца в целом нередко напоминает характерные ксеноморфные очертания кварца.

На основании вышеприведенных данных можно предполагать, что некоторые пегматитовые структуры в интрузивных породах образуются благодаря усиленным процессам замещения калиевого полевого шпата кварцем в момент завершения протокристаллизации. Письменные структуры пегматитов, вероятно, могут возникать таким же путем в течение всего пегматитового процесса.

Ереванский Государственный университет
имени В. М. Молотова

Ս. Ի. ԲՆԼԱՍՍԱՆՅԱՆ

Միրմեկիտների և միկրոպեգմատիտային ստրուկտուրաների առաջացման պատճառները Հայաստանի գրանիտոիդներում

Միրմեկիտների առաջացման հարցը մինչև այժմ հանդիսանում է վիճելի: Սակայն բոլոր հետազոտողները համաձայն են այն կարծիքին, որ նրանք առաջանում են պլազիոկլազի և կալիումի դաշտային շպատի կոնտակտում և կապված են պլազիոկլազի թթու մասերի հետ: Հեղինակի միկրոսկոպիական ուսումնասիրությունները ցույց են տալիս, որ Հայաստանի գրանիտոիդներում միրմեկիտներն առաջանում են ոչ միայն պլազիոկլազի և կալիումի դաշտային շպատի կոնտակտում, այլ նաև պլազիոկլազի և կվարցի ու ուրի: միներալների կոնտակտում: Դեռ ավելին միրմեկիտների ներկայութունը հաստատված է նաև այնպիսի ապարներում, որոնք զուրկ են կալիումի դաշտային շպատից:

Գրանիտոիդներում և թթու երակային ապարներում հաճախ միրմեկիտի որթանքման ներաճումները հարող կվարցի բյուրեղների հետ միասին ունեն միևնույն օպտիկական կողմնորոշումը: Կարևոր է նշել, որ այդպիսի կվարցի բյուրեղները տեղակալում են պլազիոկլազին: Այս հանգամանքը թույլ է տալիս ենթադրել, որ միրմեկիտները կարող են առաջանալ նաև պլազիոկլազի կվարցով տեղակալման պրոցեսում վերջինիս բյուրեղացման մոմենտում, երբ մագման հարուստ է ցնդող կոմպոնենտներով: Միրմեկիտների հայտ գալը հավանաբար կապված է կվարցի հետ, որովհետև նրանք բացակայում են ալկալային ապարներում:

Դեռ 1953 թ. հեղինակը նշել է, որ կենտրոնական Հայաստանի թթու ինտրուզիվ ապարներում և պեգմատիտներում նկատվում են դեպքեր, երբ կալիումի դաշտային շպատի կվարցով տեղակալման ժամանակ առաջանում է միկրոպեգմատիտային ստրուկտուրա: Այդպիսի դեպքերի թիվն ավելացել է Հյուսիսային Հայաստանի գրանիտոիդների միկրոսկոպիական հետազոտությունների ժամանակ: Հաճախ միկրոպեգմատիտային ներաճումները և նրանց հետ սերտ կապված կվարցի հատիկները բնութագրվում են օպտիկական միատեսակ կողմնորոշմամբ: Պեգմատիտներում կվարցը տեղակալում է կալիումի դաշտային շպատը ներփակելով իր մեջ վերջինիս անկանոն ձևի մնացորդները: Սա խոսում է այն մասին, որ նշված 2 միներալները միաժամանակյա առաջացումներ չեն (ժամանակա-

կից սլատկերացումների համաձայն դա անհրաժեշտ է սեգմատիտային ստրուկտուրայի առաջացման համար) և որ կվարցը բյուրեղացել է կալիումի դաշտային շարտից հետո:

Հավանաբար մի շարք սեգմատիտային ստրուկտուրաներ ինտրուզիվ ապարներում առաջանում են կալիումի դաշտային շարտի և կվարցի միջև տեղի ունեցող ինտենսիվ ռեակցիոն փոխհարաբերությունների հետևանքով պրոտոկրիստալիզացիայի ավարտման մոմենտում:

Կարելի է ենթադրել, որ այդ ստրուկտուրաները սեգմատիտներում կարող են ծագել այդ նույն ճանապարհով ամբողջ սեգմատիտային պրոցեսի ընթացքում:

ЛИТЕРАТУРА — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Ք Յ Ո Ւ Ղ

- ¹ Седерхольм, On Synantectik Minerals. Bull. comm. Geol. Finl. 1916, № 48.
² Бекке, Ueber Myrmekit Tsch. Min. U. Petr. Mitt. 1908, Bd. 2r. ³ А. И. Волженков, Реакционные взаимоотношения, сопровождающие кристаллизацию гранитной магмы. Тр. ИГН АН СССР, вып. 21, 1940. ⁴ А. Е. Ферсман, Пегматиты. 3-е изд. (1940).
⁵ Н. З. Евзикова, О пегматитах основных пород и механизме возникновения в них письменной структуры полевого шпата и кварца. ЗВМО, часть 84, вып. 3, 1955.

СТРАТИГРАФИЯ

А. А. Габриелян, член-корр. АН Армянской ССР

Новые данные по стратиграфии палеогена
северо-восточного побережья оз. Севан

(Представлено 14. III. 1957)

В последние годы получены существенные результаты, относящиеся к геологии Севано-Ширакского синклинория. Работами Е. Е. Милановского, Г. А. Акопяна, С. Б. Абовяна (1), В. Л. Егояна, О. А. Саркисяна, А. А. Атабекяна и автора настоящих строк были добыты новые факты, позволяющие перестроить наши представления о стратиграфии северо-восточного борта этого синклинория и по-иному трактовать вопросы тектоники и истории геологического развития указанного района.

Возраст мощной вулканогенно-осадочной свиты, слагающей водораздельную часть Севанского (Шах-дагского) хребта и относящейся раньше к юре, согласно новым фаунистическим данным устанавливается как эоценовый. К этому же возрасту в настоящее время относится значительная верхняя часть карбонатной свиты нерасчлененного сенона — эоцена, которая подстилает вышеуказанную вулканогенно-осадочную свиту. На этом основании было опровергнуто мнение о наличии в этом районе регионального надвига и вместе с тем выяснилось синклинальное строение водораздельной части Ширакского хребта, как это имеет место в строении почти всех крупных хребтов Севано-Ширакского синклинория (Памбакский, Арегунийский, Ширакский, Базумский хребты).

В настоящей статье излагаются результаты наших определений фауны нуммулитов, собранной вышеуказанными исследователями в известняках, обнажающихся непрерывной полосой от района сел. Арданыш на северо-западе и до Зодского перевала на юго-востоке.

Сравнительно скудная фауна нуммулитов и конхилиофауна были собраны также Г. А. Акопяном в вулканогенно-осадочной свите.

Палеогеновые образования Ширакского хребта литологически и стратиграфически делятся на две свиты: а) нижнюю — известняковую и б) верхнюю — вулканогенно-осадочную.

Известняковая свита представлена грубослоистыми, реже тонкослоистыми, плотными, массивными, плитчатыми, обычно песчанистыми известняками темно-серого, реже светло-серого цвета, мощностью до 100 м.

По исследованиям К. Н. Паффенгольца (²), породы описываемой известняковой свиты связаны без перерыва и признаков углового несогласия с подстилающими сенонскими известняками, отличающимися своим более светлым цветом, тонкой слоистостью и мергелистым составом. На этом основании, а также базируясь на фаунистических определениях С.С. Кузнецова (³), он считал эти известняки нижнеэоценовыми и на геологических картах обозначил их вместе с сенонскими известняками как единый комплекс нерасчлененного сенона — нижнего эоцена.

Новые исследования показывают, что на некоторых участках южного склона Ширакского хребта (у с. с. Арданыш, Шоржа, Джил) соотношение эоценовых нуммулитовых известняков с подстилающими сенонскими мергелистыми известняками действительно является таким, как это было подмечено К. Н. Паффенгольцем.

Вместе с тем выяснилось, что на других участках, как например, в верховьях р. Джил, известняковая свита эоцена налегает на породы сенона трансгрессивно, с некоторым угловым и азимутальным несогласием и имеет в своем основании мощный пласт базального конгломерата.

Общий список фауны нуммулитов, определенный нами в этой известняковой свите, таков: *Nummulites atacicus* Leym. (А, В), *N. globulus* Leym. (А, В) (обе формы встречаются в изобилии и преобладают в составе фауны), *N. lucasi* d'Arch., *N. distans* Desh. (В), *N. murchisoni* Brun. (А, В), *N. irregularis* Desh. (А, В), *Discocyclina* sp. Из числа указанной фауны *N. distans* Desh. является характерной формой для среднего эоцена, а все остальные виды встречаются как в среднем эоцене (главным образом в нижней половине среднего эоцена), так и в нижнем.

Таким образом, можно говорить о ниже-среднеэоценовом возрасте известняковой свиты, заключающей указанную нуммулитовую фауну. Однако вертикальное распространение отдельных видов фауны нуммулитов все же позволяет в указанной свите выделить два разновозрастных горизонта, что хорошо согласуется также со стратиграфическим и тектоническим положением последних.

Нижний известняковый горизонт, как уже указывалось, залегает на заведомо верхнесенонских мергелистых известняках без видимого углового несогласия и признаков перерыва и включает в себе исключительно мелкие нуммулиты (*N. globulus*, *N. atacicus*, *N. lucasi*).

Вместе с тем, в этом горизонте совершенно отсутствуют более крупные и обычно характерные для среднего эоцена виды нуммулитов.

Верхний известняковый горизонт, напротив, налегает на верхнемеловые отложения явно трансгрессивно с базальным конгломератом в основании и содержит наряду с мелкими нуммулитами и представителей более крупных видов нуммулитов, свидетельствующих о среднеэоценовом возрасте отложений (*N. distans*, *N. murchisoni*, *N. irregularis*). На этом основании можно уверенно говорить о среднеэоцено-

вом (преимущественно нижнелютетском) возрасте верхнего горизонта, а нижний известняковый горизонт должен быть отнесен, хотя несколько условно, к нижнему эоцену.

В восточной части бассейна оз. Севан, в районе Зодского перевала, также обнажается слой нуммулитовых известняков, трансгрессивно залегающих на различных горизонтах верхнего мела. Здесь, в основании разреза, залегают желтовато-бурые, слоистые известняки с плохо сохранившимися остатками пектинид. Выше согласно залегают светло-желтоватые массивные известняки, переполненные мелкими нуммулитами—*Nummulites atacicus* Leym (B), *N. aff. lucasi* d'Arch, *N. partschi* de la Harpe (B), *N. murchisoni* Brun. (B).

Несколько восточнее, в верховьях р. Тертер, в образцах из этого же горизонта, взятых М. А. Кашкаем, В. Е. Хаином и Э. Ш. Шихалибейли, И. В. Качарава определены: *Nummulites irregularis* Desh., *N. sub-irregularis* de la Harpe, *N. partschi* de la Harpe, *N. oosteri* de la Harpe, *N. guettardi* d'Arch. *Asterodiscus stellatus* d'Arch., *Discocyclina scallaris* Schlumb. и др. (4).

Таким образом, слой нуммулитовых известняков Зодского перевала по фауне и по условиям залегания соответствуют верхнему горизонту известняковой свиты района с. с. Джил-Арданыш.

Верхний известняковый горизонт в бассейне оз. Севан, выше по разрезу, совершенно согласно переходит в более мощную (свыше 1.5 км) вулканогенно-осадочную свиту, слагающую водораздельную часть Севанского хребта. Ею же сложены Арегунийский и Мургузский хребты. Контакт указанных двух свит—известняковой и вулканогенно-осадочной хорошо обнажается в верховьях р. Джил. Здесь, над базальными конгломератами первой из названных свит, залегают темно-серые, сильно песчанистые известняки с нуммулитовой фауной, которые выше по разрезу чередуются с темно-серыми туфами, туфопесчаниками и порфиритами, а затем сменяются вулканогенными образованиями. Представлена указанная вулканогенно-обломочная свита зеленовато-серыми, авгит-плагноклазовыми порфиритами, их туфобрекчиями, туфоконгломератами, разноцветными витрокластическими и агломератовыми туфами, туффитами, прослаивающимися туфопесчаниками и другими туфо осадочными отложениями. В виде отдельных, больших линз встречаются также светло-серые и желтовато-серые плотные, массивные нуммулитовые известняки.

На северном склоне Севанского хребта, в бассейне р. Тарса-чай, в этой вулканогенно-осадочной свите, в желтовато-бурых туфогенных песчаниках Г. А. Акопяном собрана ископаемая фауна, среди которой нами определены *Nummulites partschi* de la Harpe, *N. lucasi* d'Arch., *N. atacicus* Leym. (B), *Gisortia* cf. *gigantica* Münst., *Rostellaria* sp., *Voluta* sp., *Natica* sp., *Turritella* sp., *Isocardia* sp., *Cardium* sp., *Meretrix* sp., *Chlamys* sp., а также кораллы и реже морские ежи.

Имеются также данные у Р. Н. Абдулаева (5) о нахождении нум-

мулитовой фауны в указанной вулканогенно-осадочной свите севернее Шахдагского хребта.

Касаясь вопроса о возрасте вулканогенно-осадочной свиты, следует отметить следующее: эта свита, как уже указывалось, постепенными переходами связана с отложениями верхнего известнякового горизонта, о нижнелютетском возрасте которого говорилось выше. Встречающаяся в ней нуммулитовая фауна несколько моложе фауны верхнего известнякового горизонта, однако и здесь отсутствуют типичные верхнелютетские крупные нуммулиты и орбитонды. На этом основании возраст вулканогенно-осадочной свиты Севанского хребта можно определить как средний лютец. Более молодые—верхнелютетские отложения в Севано-Ширакском синклинории установлены в его северо-западной части (Степанаванский район), где в образцах туфопесчаников, взятых П. Л. Епремяном, нами определены *Nummulites brongniarti* d'Arch. (B), *N. oswaldi* Meff. (A), *N. globulus* Leym.

В этом синклинории имеются и более древние, чем описанная выше известняковая свита, отложения палеогена. Последние, по данным А. А. Атабекяна, обнажаются в верховьях р. Шамхор-чай, в восточной части северного склона Севанского хребта. По указанному исследователю, здесь развита довольно мощная (до 500—600 м) флишевая свита, состоящая из ритмично чередующихся серых, зеленовато-серых фукоидных песчаников, зеленовато-серых алевролитов и серых мергелей. Отложения этой свиты, по А. А. Атабекяну, трансгрессивно залегают на верхнесенонских известняково-мергелистых породах, однако соотношение их с известняковой свитой Севанского хребта не ясно.

Отсутствие ископаемых остатков не позволяет более уверенно говорить о возрасте этой флишевой свиты. А. А. Атабекяном найдена только в одном экземпляре *Oreoculina*, очень напоминающая нижнеэоценовую *Oreoculina canalifera* d'Arch.

По своему стратиграфическому положению и литологическому составу эта флишевая свита, вероятно, соответствует свите „метаморфических туфогенов“ и нижней части Башлыбельской свиты (туфогенно-терригенный флиш), выделенных М. А. Кашкаем, В. Е. Хаином и Э. Ш. Шихалибейли, в верховьях рр. Тертер и Акера (3).

Возраст последних, по указанным исследователям, определяется как палеоцен—нижний эоцен.

Выводы, вытекающие из вышеизложенного, заключаются в следующем.

1. В комплексе осадочных и вулканогенно-осадочных образований палеогена Ширакского хребта можно выделить следующие разновозрастные горизонты и свиты:

- а) нижний известняковый горизонт — нижнего эоцена;
- б) верхний известняковый горизонт — низы среднего эоцена (нижний лютец);
- в) свита вулканогенно-осадочных образований — среднего лютца.

По составу нуммулитовой фауны верхнеизвестняковый горизонт можно сопоставить с нуммулитовыми известняками Крыма (район Белогорск), с нуммулитовыми же известняками нижней части Тасаранской свиты Северного Приаралья и Мангышлака (6). Эквивалентными образованиями в Армении являются: известняковый горизонт басс. р. Шагап и зап. Даралагеца (слои с *N. laevigatus*, *N. lucasi*, *N. granifer*), горизонт нуммулитовых известняков района горы Лялвар с фауной *N. turichisoni*, *N. irregularis*, *N. distans*, а также горизонт нуммулитовых известняков и песчаников, залегающих в основании мощной туфогенно-терригенной свиты эоцена Ширакского хребта и бассейна р. Селим.

Все перечисленные горизонты являются основанием среднего эоцена и почти по всей Армении, как и в Севанском бассейне, залегают трансгрессивно и с угловым несогласием на отложениях более древнего возраста — от нижнего эоцена и до верхнего палеозоя включительно.

2. Любопытная картина получается при сравнении нуммулитовой фауны бассейна оз. Севан с фауной более южных районов Армении. Выясняется, что в составе фауны Севанского бассейна, как и в других районах северо-западной Армении, отсутствуют или же встречаются редко формы, изобилующие в эоценовых отложениях южной нуммулитовой провинции, в состав которой на территории СССР входят южные районы Армении и НахАССР. Характерной особенностью южной нуммулитовой провинции, охватывающей Альпийско-Гималайскую геосинклинальную область, является, как известно, пышное развитие крупных и массивных нуммулитов, как *N. laevigatus* Brug., *N. perforatus* Montf., *N. brongniarti* d'Arch., *N. gizehensis* Fors. и особенно гигантского нуммулита — *N. millescaput* Boubee.

Вместе с тем, нуммулитовая фауна северных районов Армении хорошо сопоставляется с фауной северной нуммулитовой провинции, охватывающей на территории СССР северное Приаралье, полуостров Мангышлак, Кавказ, Крым, Донецкий бассейн, Южную Украину и, вероятно, Карпаты.

Граница этих двух нуммулитовых провинций на Кавказе достаточно отчетливо намечается по широте Севанского бассейна.

Указанная зональность географического распространения нуммулитовой фауны, несомненно, связана с климатическими условиями и, в частности, более теплым, тропическим характером климата эоценового морского бассейна южной провинции по сравнению с северной. Эта климатическая зональность еще более отчетливо проявляется в олигоцене, когда в северной провинции нуммулиты почти полностью вымирают или встречаются редко, а в южной зоне, например в Армении, они продолжают пышно развиваться в ассоциации с такими теплолюбивыми формами, как кораллы, морские ежи и хорошо орнаментированные крупнораковинные гастроподы и пелециподы.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Նոր սվայլների Սևահալի հյուսիս-արևմտյան մերձափի պալեոգենի ստրատիգրաֆիայի մասին

Սույն հոդվածում շարադրվում են Սևանի ավազանի հյուսիս-արևելյան մասում տարածված ստորին երրորդական հասակի ապարներից հավաքված նումուլիտային ֆաունայի հետազոտման արդյունքները: Նշված շրջանի պալեոգենի նստվածքները ստրատիգրաֆիական ու լիթոլոգիական տեսակետից բաժանվում են երկու շերտախմբերի ա) ստորին կամ կրաքարային շերտախումբ և բ) վերին կամ հրաբխա-նստվածքային շերտախումբ:

Կրաքարային շերտախումբը որոշակիորեն բաժանվում է երկու հորիզոնների: Ստորին հորիզոնը աստիճանական անցումով է կապված վերին կավճային հասակի կրաքարերի հետ և պարունակում է իր մեջ այնպիսի նումուլիտային ֆաունա, որն ավելի շատ բնորոշ է ստորին էոցենի համար: Վերին կրաքարային հորիզոնը ընդհակառակը, տրանսգրեսիվ և աններդաշնակ է տեղադրված վերին կավճի վրա և պարունակում է միջին էոցենի (ստորին լյուտեց) բնորոշ ֆաունա: Հրաբխա-նստվածքային շերտախումբը ներկայացված է կանաչագույն ավդիտ-պլագիոկլազային պորֆիրիտներով, նրանց տուֆերով, տուֆորեկչիաներով, տուֆոկոնցլոմերատներով, տուֆիտներով և այլ տուֆո-նստվածքային ապարներով: Ենթաշերտերի ձևով հանդիպում են նաև նումուլիտային կրաքարեր: Սևահալ լեռնաշղթայի հյուսիսային լանջում, նշված շերտախմբի մեջ երկրաբան Գ. Ն. Հակոբյանի կողմից հայտնաբերվել է նումուլիտային ֆաունա, որը վկայում է այդ շերտախմբի միջին էոցենյան (միջին լյուտեց) հասակի մասին: Այդ նույն շերտախմբից են կազմված նաև Փամբակի, Բաղումի և Արեղունի լեռնաշղթաների ջրբաժան մասերը:

Հստ ֆաունայի կազմի, վերին կրաքարային հորիզոնը կարելի է համեմատել Ղրիմի, Մանգիշլակի և Արալյան լճի հյուսիսային մասի նումուլիտային կրաքարերի հետ: Հայաստանում համապատասխան հասակի ապարները զարգացած են Վեդի գետի ավազանում, արևմտյան Դարալաղյազում, Լալվար լեռան շրջանում և Շիրակի լեռնաշղթայում: Նշված բոլոր տեղերում էլ միջին էոցենի նստվածքները աններդաշնակ ու տրանսգրեսիվ կերպով են ծածկում ավելի հին հասակի ապարներին, սկսած ստորին էոցենից մինչև վերին պալեոգոյը ներառյալ:

Հետաքրքիր պատկեր է ստացվում Սևանի ավազանի նումուլիտային ֆաունան չայաստանի ավելի հարավային շրջանների համապատասխան ֆաունայի հետ համեմատելիս: Պարզվում է, որ չայաստանում լավ արտահայտված են նումուլիտային ֆաունայի տարածման գոնալականութունը: Տարբերվում են երկու գոնաներ՝ հյուսիսային և հարավային, որոնց սահմանն անցնում է մոտավորապես Սևանի ավազանով: Հարավային գոնան բնորոշվում է խոշոր և հաստ խեցիավոր նումուլիտների տարածմամբ, իսկ հյուսիսայինը պարունակում է ավելի մանր և բարակ խեցիավոր նումուլիտներ: Նումուլիտային ֆաունայի տեղաբաշխման նշված գոնալականութունը անկասկած պայմանավորված է կլիմայական պայմաններով և ծովային ավազանների բիոնոմիական գործոնների փոփոխմամբ: Հարավային նումուլիտային գոնան բնորոշվում է ավելի տաք, տրոպիկական բնույթի կլիմայով: Այդ մասին են վկայում նաև հաստ և մասսիվ խեցի ունեցող թերթախոփիավորների և փորոտանիների գիղանտ ձևերի տարածումը նումուլիտային ֆաունայի հետ կլիմայական պայմանների նշված գոնալականութունը ավելի ցայտուն կերպով դրսևորվում է օլիգոցենում՝ երբ հյուսիսային գոնայում նումուլիտները գրեթե բոլորովին մահանում են, իսկ հարավային գոնայում, շնորհիվ տրոպիկական, կլիմայական պայմանների պահպանմանը, նրանք շարունակում են զարգանալ:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ С. Б. Абовян, ДАН АрмССР, XXIII, № 1, 1956. ² К. Н. Паффенгольц, Тр. Вс. геол.-разв. объедин., вып. 24, 1934. ³ С. С. Кузнецов, Бассейн оз. Севан (Гокча), т. 1, 1929. ⁴ М. А. Кашкай, В. Е. Хаин и Э. Ш. Шихалибейли, Изв. АН Азерб. ССР, № 3, 1950. ⁵ Р. Н. Абдулаев, ДАН АзербССР, XII, № 5, 1956. ⁶ А. Л. Яншин, Геология Северного Приаралья, М., 1953.

МИКРОБИОЛОГИЯ

М. Е. Гамбарян

Процессы нитрификации в воде и грунтах оз. Севан

(Представлено М. А. Тер-Карапетяном 10. III. 1957)

Гидрохимическими и гидробиологическими исследованиями, проведенными за последние десятилетия на Севанской гидробиологической станции АН Армянской ССР, было выяснено, что минеральный азот в воде оз. Севан встречается редко, в незначительных количествах ⁽¹⁾ и определяет развитие первичной продукции-фитопланктона водоема ⁽²⁾. При этом малое содержание или отсутствие неорганических соединений азота, обуславливающих слабое развитие водной растительности, несмотря на отсутствие микробиологических исследований, рассматривалось как следствие интенсивных процессов денитрификации, слабых процессов ассимиляции молекулярного азота и некоторых других физико-химических и биологических факторов среды ⁽³⁾.

В поисках подлинных причин, обуславливающих непостоянство и бедность вод оз. Севан важнейшим биогенным элементом—азотом, мы проводили специальные микробиологические исследования биохимических процессов круговорота азота: аммонификации органических азотосодержащих веществ, нитрификации I и II фазы, ассимиляции молекулярного азота и денитрификации. При этом исследовались видовой состав и количественное развитие физиологических групп микроорганизмов, участвующих в процессах превращения азота, определялась степень интенсивности биохимических процессов круговорота азота и скорость накопления азотистых и азотных соединений в воде и грунтах оз. Севан в течение года. В этом сообщении приводятся результаты исследования нитрифицирующих бактерий, обуславливающих окисление аммиачных и азотистых соединений и накопление их в водной массе и донных отложениях оз. Севан.

Сбор материалов—образцов воды и грунта для микробиологических исследований проводился общепринятыми способами на различных районах и глубинах Большого и Малого Севана. При исследовании нитрифицирующих бактерий применялись жидкие, агаризированные и десятикратно-концентрированные питательные среды: Виноградского-Омелянского—для нитрификаторов I-й фазы и Виноград-

ского—для нитрификаторов II-й фазы (4). Систематическое положение данных бактерий устанавливалось с помощью „Определителя бактерий и актиномицетов“ (5). Количественное развитие их определялось методом последовательных разведений и высева исследуемого материала на элективные питательные среды. Наличие процессов нитрификации в жидких питательных средах устанавливалось химическим путем: аммиак—реактивом Несслера, нитриты—пробой с альфа-нафтиламиновым раствором, нитраты—дифениламином с серной кислотой.

В результате проведенных исследований воды и грунтов озера выявлены, впервые для Севана, следующие культуры нитрифицирующих бактерий—*Nitrosomonas europaea* Winogradsky и *Nitrobacter winogradsky* Buchanan, которые были определены по следующим показателям.

Nitrosomonas europaea Winogradsky. Палочковидные или овальные, кокковидные клетки, длиной до 1,5, шириной 0,8 μ . Подвижные, одиночные, иногда соединены в пары и короткие цепочки. Растет на минеральной среде, содержащей сернокислый аммоний и углекислый кальций или магний. На органических средах—МПА, МПБ, МПЖ не растет. На гелевых пластинках, покрытых тонким слоем углекислого кальция и пропитанных десятикратно-концентрированной питательной средой Виноградского-Омелянского, образует еле видимые, бесцветные, слизистые колонии, вокруг которых наблюдается светлая зона растворенного углекислого кальция. Аэроб. Окисляет аммиачные соединения до нитритов.

Nitrobacter winogradsky Buchanan. Палочковидные, чаще кокковидные клетки, длиной 0,7—1, шириной 0,5—0,7 μ , одиночные или в виде скоплений. Растет на минеральной среде Виноградского, на органических средах не растет. Колонии на гелевых пластинках и на хорошо промытом агаре со средой бесцветные и слизистые. Аэроб. Окисляет азотистые соединения в нитраты.

Количественное развитие нитрифицирующих бактерий в воде оз. Севан в течение года незначительное и составляет до 10 клеток в 1 мл (табл. 1 и 2). Наибольшее число их было обнаружено зимой в период максимального насыщения водной массы озера свободно растворенным кислородом (3) и содержания минеральных веществ (1). Именно в этот период в результате накопления нитрифицирующих бактерий наблюдается и наибольшее содержание нитратов. Распределение данных бактерий в водной толще в период их нахождения почти равномерное, что связано с гомотермией (6) и однородным распределением питательных веществ. В остальное время года нитрифицирующие бактерии были обнаружены лишь в воде прибрежной зоны, в поверхностных и придонных слоях водной толщи озера. Присутствие их в воде прибрежной зоны, очевидно, связано с волнениями, взмучивающими воды прибрежных районов и поступлением вод притоков, содержащих нитрифицирующие бактерии. Наличие их в поверхностных и придонных слоях водной толщи озера

связано с золовыми наносами и близостью донных отложений и способствует накоплению в этих слоях сравнительно большого количества нитратного азота.

Таблица 1

Сезонные колебания численности и распределение нитрифицирующих бактерий I фазы в водной толще озера Севан по данным 1954 г.
(Число клеток в 1 мл)

Место взятия пробы	Глубина в м	Д а т ы и с с л е д о в а н и я					
		30—I	20—III	15—V	26—VI	20—VIII	10—XI
Большой Севан							
Прибрежная зона	0,2	00	—	00 ¹	00	00	00
Открытая часть	0,2	0,25	00	00	00	00	00
"	10	1,0	—	00	00	00	00
"	30	1,0	—	00	—	—	00
"	35 ²	10	00	1,0	1,0	00	00
Малый Севан							
Прибрежная зона	0,2	1,0	—	1,0	00	00	00
Открытая часть	0,2	10	—	00	1,0	00	00
"	10	1,0	—	00	00	00	00
"	50	10	—	00	00	00	00
"	70 ²	10	—	00	1,0	00	00

Таблица 2

Сезонные колебания численности и распределение нитрифицирующих бактерий II фазы в водной толще озера Севан по данным 1954 г.
(Число клеток в 1 мл).

Место взятия пробы	Глубина в м	Д а т ы и с с л е д о в а н и я					
		30—I	20—III	15—V	26—VI	20—VIII	10—XI
Большой Севан							
Прибрежная зона	0,2	0,25	—	00	10	00	00
Открытая часть	0,2	0,25	00	00	00	00	00
"	10	0,25	—	00	00	00	00
"	30	1,0	—	—	—	—	00
"	35	00	00	00	00	00	00
Малый Севан							
Прибрежная зона	0,2	1,0	—	00	00	00	00
Открытая часть	0,2	1,0	—	00	00	00	00
"	10	1,0	—	00	00	00	00
"	50	0,25	—	00	1,0	00	00
"	70	10	—	00	00	00	00

¹ „00“ означает отсутствие роста бактерий и нитритов в питательной среде при засеве ее 5 мл воды.

² Придонный слой водной толщи озера.

Численность нитрифицирующих бактерий в поверхностных слоях различных типов донных отложений озера Севан в течение года колеблется от 0 до 100 клеток в 1 г сырого грунта (табл. 3). Наибольшее количество их было обнаружено в иловых отложениях во второй половине года, наименьшее—в песчаных. Последнее связано с малым содержанием в песках трофического материала (7).

Таблица 3

Сезонные колебания численности и распределение нитрифицирующих бактерий I и II фазы в поверхностных слоях различных типов донных отложений озера Севан по данным 1954 г.
(Число клеток в 1 г сырого грунта)

Даты исследования	Нитрификация I фазы			Нитрификация II фазы		
	песок	песчаный ил	черный ил	песок	песчаный ил	черный ил
30—I	00 ¹	00	00	—	00	00
20—III	00	—	—	00	—	—
15—V	00	00	00	00	00	00
26—VI	00	10	10	00	10	10
20—VIII	00	00	10	—	10	100
10—XI	—	10	10	—	10	100

Таким образом, биохимические процессы окисления аммиачных и азотистых соединений, особенно нитрификация I фазы, как в воде, так и в грунтах озера Севан происходит слабо. В результате этого аммиачные соединения, выделяющиеся при сравнительно интенсивных процессах минерализации белковых веществ, не окисляются полностью и по всей вероятности частично выходят из круговорота веществ. Это обстоятельство рассматривается нами как одна из причин непостоянства и бедности озера важнейшим биогенным элементом—азотом и слабого развития в нем первичной продукции.

Сравнивая результаты микробиологических исследований пресных водоемов—Байкала (8), Онежского (9), Севана и других, мы видим, что нитрифицирующие бактерии в них развиты очень слабо.

Выводы

1. Видовой состав нитрифицирующих бактерий в воде и грунтах озера Севан характеризуется в основном следующими представителями: *Nitrosomonas europaea* Winogradsky и *Nitrobacter winogradsky* Buchanan.

2. Количество нитрифицирующих бактерий в воде озера Севан, также как и в некоторых других пресных водоемах, достигает 10 клеток в 1 мл, а в донных отложениях— 100 клеток в 1 г сырого грунта.

¹ „00“ означает отсутствие роста нитрифицирующих бактерий, нитратов и нитритов в питательных средах при засеве их 1 г сырого грунта.

3. Биохимические процессы окисления аммиачных и азотистых соединений, из-за малочисленности нитрифицирующих микроорганизмов, происходят слабо. Это обстоятельство рассматривается нами как одна из причин непостоянства и бедности вод озера Севан минеральным азотом.

Севанская гидробиологическая станция
Академии наук Армянской ССР

Մ. Ե. ՇԱՄԲԱՐՅԱՆ

Նիտրիֆիկացիայի պրոցեսները Սևանա լճի ջրում և գրունտներում

Հայկական ՍՍՏ Գիտությունների Ակադեմիայի Սևանի Հիդրոբիոլոգիական կայանի լաբորատորիայում կատարված միկրոբիոլոգիական հետազոտությունների հետևանքով, առաջին անգամ այդ ջրավազանի համար հայտնաբերված և նկարագրված են հետևյալ նիտրիֆիկացնող բակտերիաները. *Nitrosomonas europaea* Winogradsky, *Nitrobacter winogradsky* Buchanan.

Ամիակային և ազոտային միացությունները օքսիդացնող բակտերիաների քանակը Սևանա լճի ջրում ձմռան ստադիայի ժամանակ հասնում է մինչև 10-ը բջի մեկ մլ: Տարվա մյուս եղանակներին նրանք հայտնաբերվել են համեմատաբար քիչ քանակությամբ, այն էլ միայն ջրի ափային, մակերեսային և հատակային շերտերում: Լճի հատակային նստվածքների մակերեսային շերտերում նիտրիֆիկացնող բակտերիաները հանդիպում են տարվա երկրորդ կեսին մինչև 100 բջիջ մեկ գրամ խոնավ գրունտում: Նրանց համեմատաբար մեծ քանակությունը լինում է տիղմային նստվածքներում:

Ելնելով նիտրիֆիկացնող բակտերիաների քանակությունից, որը որոշվել է հետազոտման ենթակա մատերիայի հաջորդական նոսրացման և ցանքսի (ելեկտիվ սննդավայրերի վրա) մեթոդներով, կարելի է եզրակացնել, որ ամիակային և ազոտային միացությունների օքսիդացման բիոքիմիական պրոցեսները, հատկապես նիտրիֆիկացիայի առաջին ֆազան լճի ջրում և գրունտներում ընթանում են դանդաղ: Վերջինս մեր կողմից դիտվում է որպես լճում անօրգանական ազոտի անկայունության և աղքատության, ինչպես նաև առաջնային արտադրանքի-ֆիտոպլանկտոնի թույլ աճի պատճառներից մեկը:

Համեմատելով միկրոբիոլոգիական հետազոտությունների արդյունքները Սևանում և այլ քաղցրահամ լճերում—Բայկալ, Օնեգա, պետք է նշել, որ նրանց մեջ ընդհանրապես ազոտ օքսիդացնող բակտերիաները քիչ են դարգանում:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- ¹ Б. Я. Слободчиков, Тр. Севан. гидробиолог. ст., т. XII (1951). ² Б. Я. Слободчиков и В. Г. Стройкина, Изв. АН АрмССР, серия биолог. и сельхоз. наук. т. VI, № 7, (1953). ³ Б. Я. Слободчиков, Тр. Севан. гидробиолог. ст., т. XIV, (1955). ⁴ А. Г. Родина, Микробиологические исследования водоемов, Изд. АН СССР, 1951. ⁵ Н. Я. Красильников, Определитель бактерий и актиномицетов, Изд. АН СССР, (1949). ⁶ В. К. Давидов, Матер. по исслед. оз. Севан и его басс., ч. 2, в. 1, (1934). ⁷ С. Я. Лятти, Матер. по исслед. оз. Севан и его басс. ч. IV, в. 4, 1932. ⁸ С. И. Кузнецов, Роль микроорганизмов в круговороте веществ в озерах, Изд АН СССР, (1952). ⁹ А. Г. Салимовская-Родина, Исслед. озер СССР, в. 1, (1932).

В. И. Кузнецов

Два новых вида галлообразующих молей (Lepidoptera,
 Microheterocera), вредящих кустарникам в Армении

(Представлено В. А. Фанарджяном 11. III. 1957)

Статья содержит описание двух новых видов низших чешуекры-
 лых, вредящих кустарникам в Армении. Типы этих видов хранятся в
 коллекции Зоологического института Академии Наук СССР в Ленин-
 граде. За предоставление материала и помощь в работе приношу глу-
 бокую благодарность А. С. Аветян, К. Я. Грунину и П. И. Мариков-
 скому.

Augasma atraphaxidellum Kuznetzov sp. n. (*Eupistidae*). описы-
 ваемый вид близок к *A. nitens* Ams., однако последний мне в на-
 туре неизвестен. Поэтому новый вид будет сравниваться с типом
 рода *A. aeratellum* Z.

Бабочка. По внешнему облику слабо отличается от *A. aeratel-
 lum* Z. Самки более короткокрылые, нежели самцы, в размахе крыль-
 ев 8—9,5 мм. Самцы в размахе крыльев 9,5—12 мм. Передние
 крылья узкие, без рисунка, расстояние между основаниями жилок r_1 и
 r_2 больше расстояния между основаниями жилок r_2 и r_3 . Окраска голо-
 вы, груди, щупиков и передних крыльев одноцветная, очень измен-
 чивая, сильно блестящая (у *A. aeratellum* Z. слабо блестящая), варьи-
 рует от коричневатого-серого до фиолетового оттенка. Голова гладкая.
 Усики одноцветные, фиолетово-черноватые, длина каждого примерно
 равна половине длины переднего крыла, основной членик посередине
 утолщен, гладкий. Бахромка сероватая. Задние крылья узкие с серова-
 той бахромкой.

Гениталии самца (рис. 1). Тегумен узкий, вытянутый, изог-
 нутый, обычного для рода типа. Под анусом расположена бугорча-
 тая, сильно пигментированная шишка — гнатос. Вальва двулопастная:
 верхняя лопасть — собственно вальва — уже, чем у *A. aeratellum* Z. (рис.
 2) и на вершине сильнее заострена. Базальная часть этой лопасти скле-
 ротизована сильнее, чем вершинная. Нижняя лопасть — саккулус зна-
 чительно короче собственно вальвы. Она очень широкая в осно-
 вании, ее вершина слегка зазубрена и заострена, немного изогнута
 кверху. Недалеко от основания нижний край саккулуса имеет глубо-
 кий вырез. У *A. aeratellum* Z. на вершине саккулуса имеется 2 креп-

ких зубца, а вырез на нижнем крае едва заметен. Пенис нового вида сходен с таковым *A. aeratellum* Z., склеротизован лишь с брюшной стороны, однако у нового вида склеротизованная планка длиннее и достигает вершины пениса. Нижняя фультура неподвижно соединена с основанием пениса. Саккус узкий, значительно уже, чем у *A. aeratellum* Z.

Гениталии самки (рис. 3). Половое отверстие на границе перепончатой и склеротизованной частей 7-го сегмента, открывается далеко от заднего края 7-го стернита перепончатой воронкой (у *A. aeratellum* Z. половое отверстие открывается вблизи заднего края 7-го стернита). По заднему краю 7-го сегмента ряд маленьких щетинок. Проток совокупительной сумки перепончатый, недалеко от полового

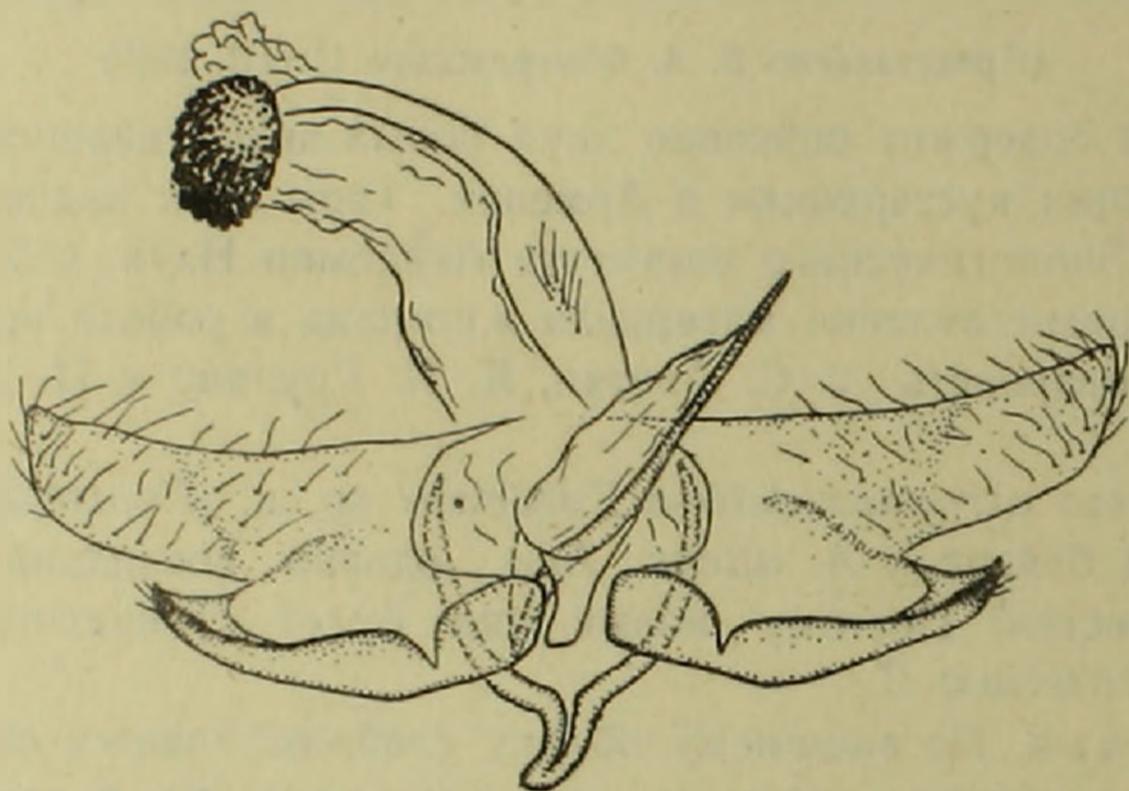


Рис. 1. Гениталии самца *Augasma atraphaxidellum* Kuznetz. sp. n.

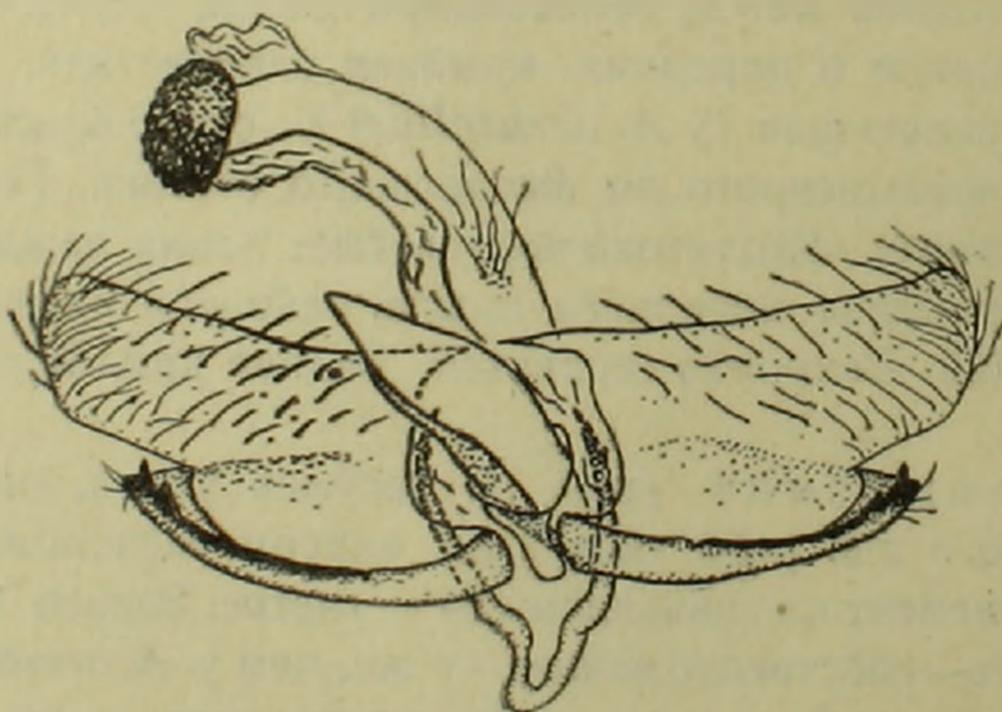


Рис. 2. Гениталии самца *Augasma aeratellum* Z.

отверстия на спинной стороне он имеет маленькую склеротизованную бляшку, ее поперечник не превосходит диаметр протока. У *A. aeratellum* Z. (рис. 4) склеротизованная бляшка очень большая, сильно пигментированная и расположена на брюшной стороне. Длина

протока совокупительной сумки у нового вида в 2—2,5 раза короче, чем у *A. aeratellum* Z., но это, возможно, связано с отсутствием среди собранного материала оплодотворенных самок. Совокупительная сумка нового вида округло-шаровидная, перепончатая зубчатая пластинка изогнутая. Форма совокупительной сумки и зубчатой пластинки такая же, как у *A. aeratellum* Z. Яйцеклад у нового вида мощный, длинный, явно приспособлен для откладки яиц внутрь прочных тканей ра-

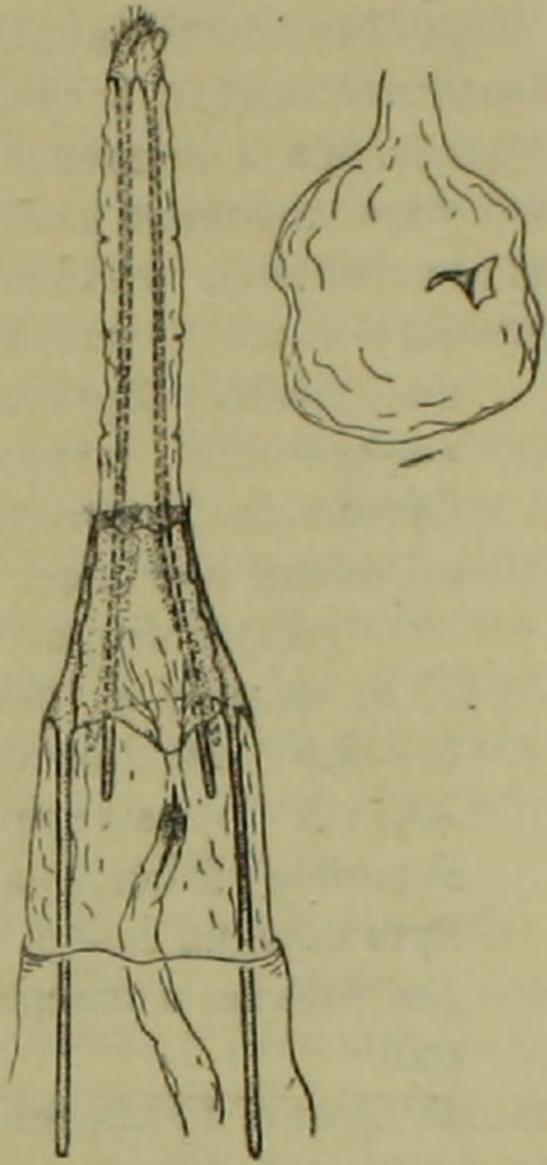


Рис. 3. Гениталии самки *Augasma atraphaxidellum* Kuznetz. sp. n.

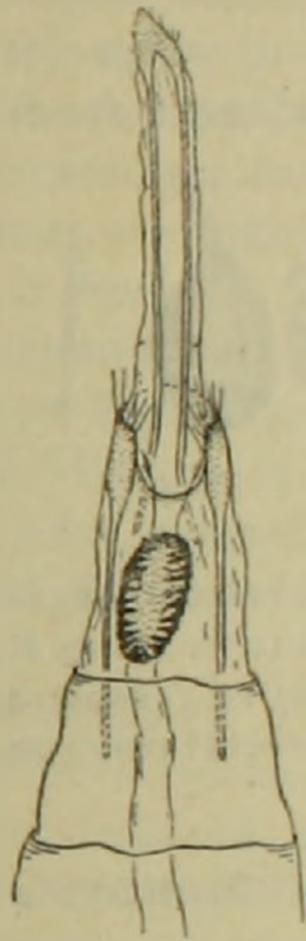


Рис. 4. Гениталии самки *Augasma aeratellum* Z.

стения. Анальные сосочки маленькие, узкие, заостренные. Обе пары апофизов толще, чем у *A. aeratellum* Z., задние короче передних.

Материал. Вид описывается по 57 экземплярам, 54 бабочки выведено из гусениц и 3 поймано на свет. Окрестности Кара-Калы Ашхабадской обл. 300—500 м. 10 ♂♂, 8 ♀♀. 15 V—9 VI 1952; 13 IV—26 IV 1953 г. В. И. Кузнецов. Колодец Беке на южных отрогах Кара-Тау, Гурьевской обл. 250—300 м. 7 ♂♂, 3 ♀♀. 2 III—25 V 1956. К. Я. Грунин. Северные окрестности Еревана Армянской ССР 1000—1200 м. 1 ♂; 2 ♀♀. 11—26 V 1956. В. И. Кузнецов. Окрестности Фрунзе (Киргизская ССР) 22 экземпляра 1956. П. И. Мариковский. В качестве типов приняты экземпляры из окрестностей Кара-Калы (урочище Игдеджик).

Биология. В отличие от большинства представителей чехликовых молей, гусеницы которых живут в чехликах, минируя листья растений, род *Augasma* H.-S. относится к редкому среди чешуекрылых биологическому типу галлообразователей. Гусеницы *A. aeratellum* Z.

живут в тонких красноватых галлах на стеблях *Polygonum aviculare* L. и *P. lapathifolium* L. (2). Новый вид также является галлообразователем, но в отличие от первого вида его кормовыми растениями являются *Atraphaxis spinosa* L. и *A. replicata* L., а возможно и другие представители рода *Atraphaxis*.

Развитие гусениц внутри тканей растения приводит к образованию на ветвях характерных галлов, сначала зеленоватых, а со временем темнеющих до коричневато-серого оттенка. Галлы с зимующими взрослыми гусеницами, собранные в Кара-Тау, были двух типов. Галлы первого типа, крупные и сильно вздутые, имели в среднем длину 12 мм при толщине 6 мм, длина колебалась в пределах 7—15 мм, ширина—5—7 мм. Форма галлов этого типа довольно изменчивая: основание сильно вздуто, к вершине галл постепенно суживается и крючковидно изгибается (рис. 5, а). Поверхность галла деревянистая, гладкая, слабо ребристая с неясной поперечной штриховатостью. Стенки галла довольно тонкие, но очень прочные.

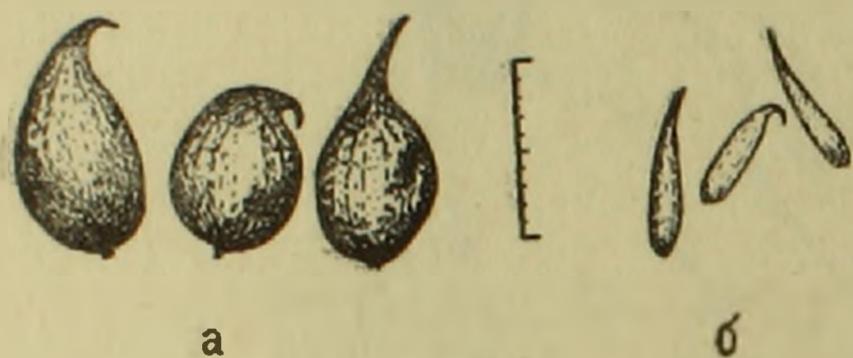


Рис. 5. Форма галлов *Augasma atraphaxidellum* Kuznetz. sp. n. из Кара-Тау (п. о. Мангышлак): а) на генеративных побегах, б) на вегетативных побегах.

Галлы второго типа (рис. 5, б) мелкие и тонкие, длиной 8—12,5 мм при толщине 2—3 мм. Их форма веретеновидная, вершина заострена, но изогнута обычно слабо. Стенки более тонкие, а поверхность гладкая.

Галлы второго типа (рис. 5, б) мелкие и тонкие, длиной 8—12,5 мм при толщине 2—3 мм. Их форма веретеновидная, вершина заострена, но изогнута обычно слабо. Стенки более тонкие, а поверхность гладкая.

Галлы, собранные в Армении, также легко дифференцировались на два типа.

Разница между этими двумя типами галлов, среди которых не наблюдалось переходных форм, была настолько значительной, что можно было ожидать вылета из них двух различных галлообразователей. Однако исследование полового аппарата бабочек, вылетевших весной из разнотипных галлов, собранных в Кара-Тау и в окрестностях Еревана, неожиданно показало, что эти галлы разного типа образуют один и тот же вид моли. Очевидно разнообразие галлов, прежде всего, определяется видовой спецификой растения. Даже вздутые галлы с *A. replicata* L. отличаются от однотипных вздутых галлов с *A. spinosa* L. Труднее объяснить наличие как в Казахстане, так и в Армении разнотипных галлов на одном виде растения, причем зрелые галлы разных типов нередко встречаются на одном и том же кусте. На основании фиксированного материала из Армении мы ограничимся предположением, что вздутые галлы образуются на генеративных побегах, тогда как узкие и мелкие галлы возникают на вегетативных побегах. Этот интересный вопрос требует дальнейших наблюдений и учетов.

Фенология вредителя сводится к следующему. Зимует он в фазе гусеницы внутри галлов в белых пленчато-волоknистых коконах. Гу-

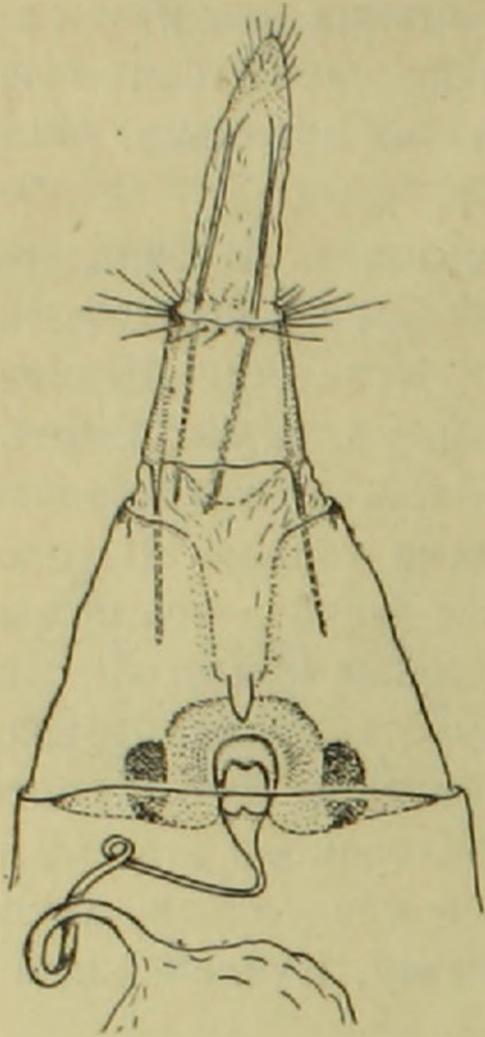
сеницы заранее подготавливают выход бабочки, прогрызая в галле округлое отверстие, которое затем заплетается шелковинкой. Окукление происходит весной внутри галлов. Сроки окукления, также как и сроки вылета бабочек, очень растянуты. В западном Копет-Даге вылет отмечался с 13 IV по 9 VI, вылет материала из Кара-Тау происходил с 20 III по 25 V. Образ жизни бабочек, начальные стадии развития галлов не прослежены. Можно отметить только, что на свет бабочки летят плохо, одиночно встречаются по вечерам на цветах курчавки. Моль развивается в одном поколении.

Вид строго приурочен к горно-пустынным стациям. В западном Копет-Даге он был массовым и серьезным вредителем по щебнистым, неглубоким ущельям в окрестностях Кара-Калы (Игдеджик, Шихин-Дере, Чандырская дорога) на высоте 300—500 м н. ур. м. На некоторых кустах в Шихин-Дере было по 100—150 галлов, что приводило на другой год к усыханию веточек над скоплениями галлов. В условиях Кара-Тау галлы встречались на курчавке, растущей здесь на выходах известняков, в меньшем количестве. В Армении они были собраны в ущелье Норк (окр. Еревана), сложенном из вулканических пород и на выходах известняков в предгорьях Варденисского хребта юго-восточнее Веди. По наблюдениям П. И. Мариковского эта моль широко распространена в Казахстане и Киргизии в предгорьях хребтов Заилийского Алатау, Киргизского, Терской-Алатау, Кунгей-Алатау и по бассейну реки Или.

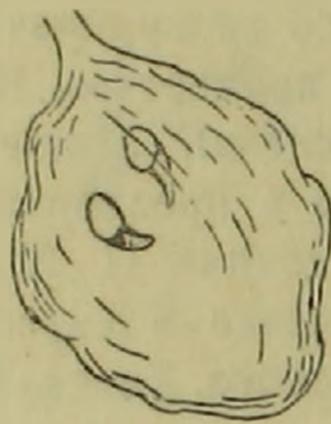
Ascalenia grisella Kuznetz. sp. n. (*Momphidae*). Бабочка. На принадлежность этой моли к роду *Ascalenia* Wck. указывают особенности жилкования и расположение шпор задних голеней. Внешне похожа на *A. vanella* Frey и стоит ближе всего, вероятно, к *A. eremella* Ams. (1), последний вид мне в натуре неизвестен. В размахе крыльев (♀) 9 мм. Голова гладкая, покрытая прилежащими черными чешуйками с фиолетовым блеском. Усики такие же, как у *A. vanella* Frey. Щупики длинные, загнутые вверх, черные, заостренный третий членик равен второму. Грудь и патаги одноцветные, блестяще-черные. Передние крылья узкие, черноватые, блестящие, без явственного рисунка. На границе вершинной трети крыла отдельными разбросанными, светлыми чешуйками слабо намечена поперечная полоса. Задние голени сверху покрыты длинными, снизу короткими чешуйками, внутренняя поверхность голеней серая, наружная — черная, средние шпоры перед серединой голеней. Задние крылья светлее передних, серые.

Гениталии самки (рис. 6). 7-ой стернит сильно рассечен, половое отверстие сильно сдвинуто вперед и открывается в характерном, широком впячивании между 6 и 7 стернитами, задний край полового отверстия сильно склеротизован и отогнут назад, образуя полукруглую кайму. Половое отверстие окружено широкой, несколько вдавленной, склеротизованной вагинальной пластинкой, по бокам которой симметрично расположены 2 сильно пигментированных овальных образования, которые обычно скрыты в межсегментальном впячивании.

Длинный, тонкий, склеротизованный проток совокупительной сумки образует 2 петли и несколько растягивается перед совокупительной сумкой. Мембранозная совокупительная сумка (рис. 6, б) округлой формы. Она несет 2 симметричных, изогнутых, зубчатых пластинки, которые с двух сторон внедрены в нее. Яйцеклад (рис. 6, а) длинный, прочный. На заднем краю 8 стернита венеч длинных щетинок. Задние апофизы длиннее передних, прочные. Анальные сосочки маленькие, узкие, склеротизованные, покрыты короткими щетинками.



а



б

Рис. 6. Гениталии самки *Ascalenia grisella* Kuznetz. sp. n. а) яйцеклад, б) совокупительная сумка.

Биология. Род *Ascalenia* Wsk. объединяет большую группу тропических видов. Из этого рода в пределах СССР ранее было известно только 2 вида: *A. vanella* Frey и *A. vanelloides* Grsm. Новый вид устанавливается по одной самке, выведенной А. С. Аветян из стеблевого галла на гребенщике *Tamarix* sp. Галлы были собраны в с. Арени, Азизбековского р-на, Армянской ССР, 13 VI 1953. Вылет бабочки 18 VI 1953.

Зоологический институт
Академии наук СССР

Վ. Ի. ԿՈՒՋՆԵՑՈՎ

Հայաստանում բժուռների վեցսող գալլեր_առաջացնող ցեցերի (Lepidoptera, Microheterocera) երկու նոր տեսակ

Նկարագրված են ստորակարգ թեփուկաթևավորների (*Lepidoptera, Microheterocera*) երկու նոր տեսակ: *Augasma atraphaxidellum* Kuznetz. sp. n. (*Eupistidae*) ցեցը լավ է տարբերվում նրան մոտ *A. aeratellum* Z. տեսակից արու և էգ անհատների գենիտալների կառուցվածքով (նկ. 1—4): Թրթուրներն ապրում են *Atraphaxis* L. սեռին պատկանող բույսերի ներկայացուցիչների վրա, առաջացնելով երկու տիպի գալլեր (նկ. 5), որը ըստ երևույթին, պայմանավորված է գալլերի տարբեր դիրքով բույսի վրա: Տարվա ընթացքում այս տեսակը տալիս է մեկ սերունդ: Հարմարված է նախալեռնային գոտուն և ունի շատ լայն տարածում (Հայաստան, Թուրքմենիստան, Հազախստան, Կիրգիզիա): *Ascalenia grisella* Kuznetz. sp. n. (*Momphidae*) ցեցը հայտնի է միայն Հայաստանից: Նրա թիթեղ ստացել է Հ. Ս. Ավետյանը կարմրան (*Tamarix* sp.) բույսի վրայի գալլերից:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Амзель, Neue palästinensische Lepidopteren. Mitt. Zool. Mus. Berlin. 20, 271—319, 1935. ² Толь, Rodzina Eupistidae Polski. Documenta physiographica Poloniae № 32, Krakow: 1—292, 1952.

