ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
АКАДЕМИЯ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ

Ж 144

XXXIX, № 1
1964

Խմբագրական կոլեգիա

Է. Գ. ԱՖՐԻԿՅԱՆ, կենսաբանական գիտությունների թեկնածու, Ա. Թ. ԲԱԲԱՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, Վ. Հ. ՀԱՄԲԱՐՁՈՒՄՅԱՆ, ակադեմիկոս, Վ. Հ. ՂԱԶԱՐՅԱՆ, կենսաբանական գիտությունների դոկտոր (պատ. խմբագրի տեղակալ), Գ. Մ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, Ս. Հ. ՄԻՐԶՈՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ, Ս. Ս. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Ա. Գ. ՆԱԶԱՐՈՎ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս, Մ. Մ. ՋՐԲԱՇՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ ակադեմիկոս (պատ. խմբագիր), Օ. Մ. ՍԱՊՈՆՋՅԱՆ, ՀՍՍՌ ԳԱ թղթակից-անդամ:

Редакционная коллегия

В. А. АМБАРЦУМЯН, академик, Э. Г. АФРИКЯН, кандидат биологических наук, А. Т. БАБАЯН, чл.-корресп. АН АрмССР, Г. М. ГАРИБЯН, чл.-корресп. АН АрмССР, М. М. ДЖРБАШЯН, академик АН АрмССР (отв. редактор), В. О. КАЗАРЯН, доктор биологических наук (зам. отв. редактора), С. А. МИРЗОЯН, чл.-корресп. АН АрмССР, С. С. МКРТЧЯН, академик АН АрмССР, А. Г. НАЗАРОВ, академик АН АрмССР, О. М. САПОНДЖЯН, чл.-корресп. АН АрмССР, В. М. ТАРАЯН, чл.-корресп. АН АрмССР

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՀՐԱՏԱՐԱԿՉՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆ ЕРЕВАН

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Մաթեմատիկա

Ցու. Կ. Դեբասիմով—*Ընդհանրացված ոչ-բացասական կորություն ունեցող ֆունկցիայի համար Ֆրագմեն-Լինդելոֆի թեորեմի մասին* 3

Գումեզների մեխանիկա

Ս. Ռ. Մեսչյան—*Նմուշի և սահքի զոտու բարձրությունների ազդեցությունը կավային ընահողերի սահքի դիմադրության վրա* 7

Սպրի տեսություն

Կ. Ս. Կարապետյան— *Անիզոտրոպիայի ազդեցությունը բետոնի սողքի վրա սեղմման և ձգման դեպքում՝ կախված լարման մեծությունից* 13

Ֆիզիկա

Վ. Դ. Մանուսաջյան, Ն. Պ. Բաժուլինա, Դ. Ս. Սարգսյան և Ցա. Մ. Վարշավսկի—*Դի և տրիպեպտիդների էթիլ-էսթերների բյորաջրածնային աղերի և N-ացետիլդի և տրիպեպտիդների էթիլ-էսթերների ինֆրակարմիր սպեկտրները* 21

Ֆիզիկական ֆիզիկա

Ցու. Ի. Կուզրյավցեվա, Վ. Ի. Վեղենեև և Հ. Մ. Նիազյան—*Էթանի թերմիկ տարալուծման կինետիկան և մեխանիզմը (բարձր ջերմաստիճանային մարզ)* . . . 29

Ֆիզիկական քիմիա

Հ. Հ. Զալբիկյան, Ն. Ի. Բեյլերյան և Ա. Լ. Սամվելյան—*Պերսուլֆատ—տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից* 35

Գեոքիմիա

Է. Ա. Ասդաբելյան և Լ. Ն. Գրիգենկո—*Նոր տվյալներ Հյուսիսային Հայաստանի կոյչեդանային հանքավայրերի պիրիտների ծծմբի իզոտոպային կազմի վերաբերյալ* 41

Տեկտոնիկա

Ս. Կ. Արզումանյան և Գ. Պ. Սիմոնյան—*Մերձարաքսյան աղաբեր ավազանի նորագույն տեկտոնիկայի մասին* 45

Միկրոբիոլոգիա

Ա. Պ. Պետրոսյան և Ն. Ն. Սվվակումովա—*Պալաբակտերիաների բջջաքանական և բջջաբիմիական փոփոխությունները պալարիկներում* 49

Բույսերի ֆիզիոլոգիա

Մ. Մ. Սարկիսով—*Ամանը խթանող նյութերի ազդեցությունը խաղողի կարանների արմատակալման վրա* 53

Միջատաբանություն

Ս. Մ. Ցարլոկով-Խնձորյան—*Նոր կվարդեկ (Coleoptera, Scarabaeidae) Հայկական ՍՍՌ-ից* 61

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Математика

Ю. К. Герасимов—О теореме Фрагмена-Линделефа для функций обобщенной неположительной кривизны 3

Механика грунтов

С. Р. Месчян—Влияние высоты образца и зоны сдвига на сопротивление грунта сдвигу 7

Теория ползучести

К. С. Карапетян—Влияние анизотропии на ползучесть бетона при сжатии и растяжении в зависимости от величины напряжения 13

Физика

В. Г. Манусаджян, Н. П. Бажулина, Г. С. Саркисян и *Я. М. Варшавский*—Инфракрасные спектры хлористоводородных солей этиловых эфиров ди- и трипептидов и этиловых эфиров N-ацетил ди- и трипептидов 21

Химическая физика

Ю. И. Кудрявцева, В. И. Веденеев и *О. М. Ниазян*—Кинетика и механизм термического распада этана (высокотемпературная область) 29

Физическая химия

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и *А. Л. Самвелян*—Температурная зависимость скорости реакции персульфат—триэтаноламин 35

Геохимия

Э. А. Сагателян и *Л. Н. Гриненко*—Новые данные об изотопном составе серы в пиритах колчеданных месторождений Северной Армении . . . 41

Тектоника

С. К. Арзуманян и *Г. П. Симонян*—О новейшей тектонике Приараксинского соленосного бассейна 45

Микробиология

А. П. Петросян и *Е. Н. Аввакумова*—О цитологических и цитохимических изменениях клубеньковых бактерий в клубеньках 49

Физиология растений

М. М. Саркисова—Влияние ростовых препаратов на корнеобразование черенков винограда 53

Энтомология

С. М. Яблоков-Хнзорян—Новый навозник из Армянской ССР (*Coleoptera, Scarabaeidae*) 61

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

МАТЕМАТИКА

Ю. К. Герасимов

О теореме Фрагмена—Линделефа для функций обобщенной неположительной кривизны

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. М. Джрбашяном 21/II 1964)

С. Н. Бернштейну ([1]) принадлежит доказательство одной геометрической теоремы для функции двух переменных, рассматриваемой во всей плоскости. В статье ([2]) Г. М. Адельсон-Вельский вводит понятие обобщенной неположительной кривизны и показывает, что теорема С. Н. Бернштейна остается справедливой при меньших ограничениях на рассматриваемую функцию. В настоящей заметке рассматривается вопрос о поведении функции обобщенной неположительной кривизны в полуплоскости. Показывается, что аналогичный факт не верен в пространстве большего числа измерений.

1. Определение. Поверхность G, заданная уравнением $\omega = f(x, y)$, имеет обобщенную неположительную кривизну, если для любой плоскости γ открытые множества G^+-точек плоскости γ, лежащих выше поверхности G, и G^--точек плоскости γ, лежащих ниже поверхности G, не имеет ограниченных связных компонент.

Мы говорим, что функция $f(x, y)$ растет медленнее любой линейной функции, если

$$\lim_{\sqrt{x^2+y^2}\to\infty} \frac{|f(x, y)|}{\sqrt{x^2+y^2}} = 0.$$

Теорема 1. *Если функция $f(x, y)$ непрерывная, обобщенной неположительной кривизны и $f(x, 0) \leqslant 0$, тогда в полуплоскости $y \geqslant 0$ имеет место один из трех возможных случаев:*

1) $f(x, y) \leqslant 0$,

2) *$f(x, y)$ растет не медленнее, чем линейная функция,*

3) *$f(x, y)$ цилиндрическая с образующей, параллельной оси ox при значениях $y \geqslant Y$, где $Y \geqslant 0$—конечное число.*

Доказательство. Предположим, что не выполняются случай 1) или случай 2), тогда докажем, что будет иметь место случай 3). Итак, пусть функция $f(x, y)$ растет медленнее линейной и имеется точка (x_0, y_0) такая, что $f(x_0, y_0) > 0$. Построим плоскость

$$\psi = \frac{f(x_0, y_0)}{2y_0} y.$$

Рассмотрим связное замкнутое множество S:$[f(x, y) - \psi(y) \geqslant 0, (x_0, y_0) \in S]$ на плоскости $y \geqslant 0$. Такое множество найдется и из определения обобщенной неположительной кривизны следует, что оно будет неограниченым при $x \to +\infty$, либо при $x \to -\infty$. Пусть для определенности это множество неограничено при $x \to +\infty$ и ограничено при $x \to -\infty$. Доказательство аналогично, если мы предположим, что множество S неограничено при $x \to -\infty$ и ограничено при $x \to +\infty$. Доказательство несущественно изменится, если предположить, что множество S неограничено как при $x \to +\infty$, так и при $x \to -\infty$. Рассмотрим функцию $v(x, y) = f(x, y) - \psi(y)$в$S$. Пусть x_1 — фиксированное число и $x_1 \geqslant x_0$. Функция $v(x, y)$ имеет максимум по y. Рассмотрим теперь функцию $V(x) = \max\limits_y v(x, y)$. Поскольку функция $f(x, y)$ может расти с увеличением x только медленнее линейной, то и функция $V(x)$ может расти с увеличением x тоже только медленнее линейной. Пусть функция $V(x) = C_1$ при $x = x'$ $(x' \geqslant x_0)$ и пусть $V(x) = C_2$ при $x = x''$, где $x'' > x'$ и $C_2 < C_1$. Тогда плоскость

$$\psi_1 = \frac{f(x_0, y_0)}{2y_0} y + C_2$$

срезает с поверхности $z = f(x, y)$ „шапочку". Пусть теперь функция $V(x) = C_3$ при $x = x''$, где $C_3 > C_1$. Тогда плоскость

$$\psi_2 = \frac{f(x_0, y_0)}{2y_0} y + \frac{C_3 - C_1}{2(x'' - x')}(x - x') + C_1,$$

срезает с поверхности $z = f(x, y)$ „шапочку". Это противоречит тому, что поверхность $z = f(x, y)$ обобщенной неположительной кривизны, поэтому функция $V(x) = \text{const}$. Отсюда, в частности, заключаем, что множество S неограничено и при $x \to -\infty$. Далее покажем, что в тех точках замкнутого множества $S_0 \subset S$, где $v(x, y) = V(x)$, поверхность $z = f(x, y)$ линейчатая с образующей параллельной оси ox, поскольку в противном случае с поверхности $z = f(x, y)$ можно было бы срезать „шапочку". Действительно, предположим, что поверхность $z = f(x, y)$ не линейчатая в точках множества S_0. Тогда найдутся такие три точки (x_2, y_2), (x_3, y_3), (x_4, y_4), принадлежащие границе связной компоненты $s \subset S_0$, не лежащие на одной прямой, и такие, что если отрезок, соединяющий две крайние точки (x_2, y_2) и (x_4, y_4), обозначить через β и часть границы множества s, которая соединяет точки (x_2, y_2), (x_4, y_4) и проходит через точку (x_3, y_3), обозначить через Γ, то множество $\beta \cap \Gamma$ состоит только из двух точек (x_2, y_2) и (x_4, y_4). Точки (x_2, y_2), (x_3, y_3), (x_4, y_4) удовлетворяют еще следующему условию: точки множества s, не принадлежащие Γ, и такие, что их можно соединить непрерывной кривой с одной из внутренних точек

непрерывной кривой Γ, не пересекая отрезка β (если таковые имеются). находятся внутри множества ограниченного отрезком β и кривой Γ. Но тогда можно провести плоскость $\delta = \delta(x, y)$, проходящую через точки $(x_2, y_2, f(x_3, y_3)$ и $(x_4, y_4, f(x_4, y_4)$ и такую, что $f(x_3, y_3) > \delta(x_3, y_3)$. Поворачивая плоскость $\delta = \delta(x, y)$ около прямой, проходящей через точки $(x_2, y_2, f(x_2, y_2)$ и $(x_4, y_4, f(x_4, y_4)$, мы можем удовлетворить следующему условию: множество $S_1 \subset S_0$, где $f(x, y) - \delta(x, y) > 0$ ограничено, т. е. с поверхности $z = f(x, y)$ срезать „шапочку". Предположение, что на поверхности $z = f(x, y)$ могут быть прямые линии, не параллельные оси ox, отпадает в силу того, что поверхность $z = f(x, y)$ на бесконечности растет медленнее линейной функции. Итак, мы доказали, что найдется такое $Y = \text{const}$, что $Z = f(x, Y)$ есть прямая на поверхности $z = f(x, y)$, параллельная оси ox. Далее, нетрудно доказать, что вообще при $y \geqslant Y$ поверхность $z = f(x, y)$ цилиндрическая. Действительно, рассмотрим поверхность $z_1 = f_1(x, y) = f(x, y) - f(x, Y)$ в полуплоскости $y \geqslant Y$.

Так как $f_1(x, Y) = 0$, то независимо от того, сохраняет знак или меняет знак функция $f_1(x, y)$ при $y \geqslant Y$, повторяя предыдущие рассуждения, мы докажем, что найдется такое $Y_1 > Y$, что $Z = f(x, Y_1)$ — прямая линия, параллельная оси ox. Рассмотрим полосу $Y \leqslant y \leqslant Y_1$. Проведем через параллельные прямые $Z = f(x, Y)$ и $Z = f(x, Y_1)$ плоскость $\alpha = \alpha(x, y)$. Вышеприведенными рассуждениями установим, что на поверхности $\lambda = f(x, y) - \alpha(x, y)$ имеется прямая линия при $y = Y_0$, где $Y < Y_0 < Y_1$, т. е. найдется прямая линия $Z = f(x, Y_0)$ на поверхности $z = f(x, y)$, где $Y < Y_0 < Y_1$. Повторяя подобные рассуждения, мы можем в любой полосе и любой полуплоскости (границы которых параллельны оси ox) при значениях $y \geqslant Y$ найти прямую линию на поверхности $z = f(x, y)$. Поэтому мы можем утверждать, что при $y \geqslant Y$ поверхность цилиндрическая с образующей параллельной оси ox. С другой стороны, поверхность $z = f(x, y)$ при $0 \leqslant y \leqslant Y$ может быть устроена таким образом, что не является линейчатой. Следовательно, мы можем только утверждать, что найдется такое Y, что при $y \geqslant Y$ поверхность $z = f(x, y)$ — цилиндрическая с образующей параллельной оси ox. Теорема 1 доказана.

2. В этом пункте покажем, что теорема 1 не распространяется на случай большого числа измерений. Рассмотрим в полупространстве $z \geqslant 0$ дифференциальное уравнение в частных производных эллиптического типа:

$$(1 + e^y)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + 2\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial y} + e^{-y}\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + e^{2(x - e^y)}\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0.$$

Функция $u(x, y, z) = \sin\left(z - \frac{\pi}{4}\right)e^{-e^x - e^y}$ — решение этого уравнения.

$u < 0$ при $z = 0$, $u > 0$ при $z = \frac{\pi}{2}$, $|u| < 1$ в полупространстве $z \geqslant 0$.

Но функция $u(x, y, z)$ не цилиндрическая, т. е. теорема 1 в пространственном случае неверна.

Автор выражает глубокую признательность Е. М. Ландису за руководство работой.

Ереванский политехнический институт
им. К. Маркса

ՅՈՒ. Կ. ԳԵՐԱՍԻՄՈՎ

Ընդհանրացված ոչ-բացասական կորություն ունեցող ֆունկցիայի համար Ցրագմեն-Լինդելոֆի թեորեմի մասին

Աշխատանքում ապացուցված է Ցրագմեն-Լինդելոֆի թեորեմը կիսահարթության մեջ ընդհանրացված ոչ-բացասական կորություն ունեցող ֆունկցիայի համար։ Ապացույցը պարզում է թեորեմի երկրաչափական իմաստը՝ ցույց է տրված, որ այս թեորեմի իրավացիությունը կապված է ոչ-բացասական կորություն ունեցող երկու փոփոխականի ֆունկցիայի գրաֆիկի երկրաչափության հետ։ Ցույց է տրված, որ այդ փաստը երեք փոփոխականի դեպքում իրավացի չէ։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *С. Н. Бернштейн*, Об одной геометрической теореме и ее применениях к уравнениям в частных производных эллиптического типа, УМН, вып. VIII (1941), 75 - 81. [2] *Г. М. Адельсон-Вельский*, ДАН СССР, 49, № 6 (1945).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

МЕХАНИКА ГРУНТОВ

С. Р. Месчян

Влияние высоты образца и зоны сдвига на сопротивление грунта сдвигу

(Представлено академиком АН Армянской ССР Н. Х. Арутюняном 29/II 1964)

Сопоставление данных о величине сопротивления глинистых грунтов сдвигу ($q_{пр.}$), полученных при испытании на приборах одноплоскостного среза Н. Н. Маслова—Ю. Ю. Лурье ([1]) и кольцевого сдвига НИС „Гидропроекта" ([2]), показывает, что в большинстве случаев они сильно расходятся. Сопротивление грунта сдвигу, определенное на приборе одноплоскостного среза, оказывается больше, чем при испытании на приборе кольцевого сдвига.

Поскольку при испытании глинистого грунта на одноплоскостном сдвижном приборе деформация сдвига протекает в некоторой узкой зоне образца ([3,4,5]), величина которой зависит от его физико-механических свойств и условия проведения опыта (по данным А. А. Начиповича ([4]), при высоте образца $h = 20$ *мм*, высота зоны сдвига равна $1/3\ h$), а на приборах кольцевого сдвига (при $h \leqslant 24$ *мм*) высота зоны сдвига примерно равна высоте образца ([2]), можно полагать, что изложенное выше расхождение обусловлено высотою зоны сдвига.

В целях изучения влияния высоты образца и зоны сдвига на сопротивление грунта сдвигу были проведены четыре серии опытов на четырех грунтах (табл. 1), с параллельным испытанием образцов-близнецов на приборах одноплоскостного среза и кольцевого сдвига, при различных значениях их высоты (в опытах были использованы приборы кольцевого сдвига первичной конструкции, не подвергнутые видоизменению ([2])). На приборах одноплоскостного среза были испытаны образцы двух размеров (h=35 и 15 *мм*), а на приборах кольцевого сдвига — трех размеров ($h = 24$, 15 и 8 *мм*).

Опыты проводились на нормально уплотненных глинистых пастах, предварительно уплотненных нормальными напряжениями $\sigma = 2$ *кГ/см*^{2} в течение 7—12 дней. Было испытано 50 образцов при двух и трехкратной повторности опытов.

Определение сопротивления сдвигу на приборах обеих конструкций выполнялось по одной и той же методике. После первой сту-

Таблица 1

Лабораторные №№ грунта	Наименование	Удельный вес г/см³	Влажность, %		Пределы пластичности, %		
			пасты до уплотнения	после среза	предел текучести	предел пластичности	число пластичности
2—57	суглинок	2,66	33,4	26,4	31,3	18,6	12,7
4—57	глина	2,70	38,7	33,6	41,2	23,3	18,0
5—57	диатомитовый грунт	2,59	—	47,4	58,1	32,2	33,9
8—57	глина неокома	2,75	65,7	43,2	67,9	34,8	33,1

пени, равной 0,25 *кГ/см²*, напряжение наращивалось ступенями, но $q \approx$ 0,1 *кГ/см²* с интервалом приложения, равным $t = 10$ мин. Чтобы исключить возможность испарения влаги из образцов, во время опыта они находились в водном окружении. После среза влажности образцов каждой серии опыта, испытанных на приборах обеих конструкций, отличались друг от друга на $\pm 0{,}6\%$.

Величина сопротивления сдвигу кольцевых образцов определялась, по выражению ([1]),

$$q_{\text{пр.}} = \frac{3M_{\text{кр.}}}{2\pi(r_2^3 - r_1^3)}, \tag{1}$$

где $M_{\text{кр.}}$ — крутящий момент, r_2 и r_1 — наружный и внутренний радиусы образца. При определении $q_{\text{пр.}}$ на приборах обеих использованных нами конструкций учитывались результаты их тарировки.

Результаты опытов приведены в табл. 2

Таблица 2

Прибор	Высота образца до уплотнения в *мм*	Сопротивление сдвигу $q_{\text{пр.}}$ *кГ/см²*			
		Лабораторные №№ грунтов			
		2—57	4—57	5—57	8—61
НИС „Гидропроекта"	24	0,84	0,83	0,98	0,79
	15	0,90	0,88	1,08	0,81
	8	0,97	1,17	1,22	0,90
Н. Н. Маслова—Ю. Ю. Лурье	35	1,47	1,02	1,64	0,70
	15	1,38	1,07	1,50	0,83

Данные, приведенные в табл. 2, показавают, что с уменьшением высоты образца и зоны сдвига сопротивление грунтов сдвигу, испытанных в кольцевых приборах НИС „Гидропроекта", постепенно повышается. Наибольшее увеличение сопротивления сдвигу колеблется в

пределах от 14% (гр. 8—61) до 41% (гр. 4—57). Изменяемость $q_{пр.}$ в зависимости от высоты образца имеет затухающий характер. С увеличением высоты образца сопротивление грунта сдвигу стремится к некоторой постоянной величине.

Сопротивление грунтов сдвигу, испытанных на одноплоскостном срезном приборе Н. Н. Маслова— Ю. Ю. Лурье, за исключением грунта № 8—61, практически не зависит от высоты образца (разница между $q_{пр.}$ образцов $h=35$ *мм* и 15 *мм* находится в пределах точности его определения). То, что $q_{пр.}$ не зависит от высоты образца, свидетельствует о равенстве высот зон сдвига* и показывает, что ее величина не превышает 15 *мм*. Что же касается грунта 8—61, то надо полагать, что существующая между величинами сопротивления сдвигу образцов различной высоты разница (18%) в некоторой степени обусловлена влиянием высоты зоны сдвига, величина которой при $h=35$ *мм* больше, чем при $h=15$ *мм*. А это значит, что высота зоны сдвига образца $h=15$ *мм* равна высоте образца. Об этом говорит тот факт, что значения $q_{пр.}$ образцов с $h=15$ *мм*, испытанных на приборах кольцевого сдвига и одноплоскостного среза, равны друг другу.

Из сопоставления величин сопротивлений сдвигу, определенных испытанием образцов высотою $h=24$ *мм* на кольцевых приборах, с данными, полученными на срезных приборах, следует, что за исключением грунта 8—61 их разница колеблется в пределах от 25% (гр. 4—57) до 64% (гр. 2—57). Причем с уменьшением высоты кольцевых образцов указанная разница постепенно уменьшается и даже полностью исчезает.

Надо отметить, что наличие трения между боковыми поверхностями образца и стенками нижней и верхней обойм использованных нами приборов кольцевого сдвига способствует некоторому повышению сопротивления сдвигу. Как показывают опыты, в случае устранения указанного трения, заменой боковых стенок обойм отдельными кольцами, свободно перемещающимися друг относительно друга, при высоте образца $h=24$ *мм* сопротивление сдвигу может уменьшаться до 30% (суглинок 9—62, опыты 9/980—9/983). При высоте образца $h=8$ *мм* боковое трение практически не влияет на прочностные характеристики грунта.

Судя по полученным опытным данным, высота зоны сдвига испытанных на одноплоскостных срезных приборах образцов является величиной переменной. Для грунтов 2—57 и 4—57 она меньше 8 *мм*, а для грунта 8—61 при высоте образца $h=15$ *мм* равна 15 *мм*, а при $h=35$ *мм*— больше 15 *мм*. Из этого следует, что чем меньше влажность грунта и выше жесткость его скелета, тем меньше высота зоны сдвига, и наоборот. Исключением является диатомитовый грунт (5—57), который хотя и имеет большую влажность, но, поскольку

* Поскольку при испытании грунтов на приборах одноплоскостного среза зона сдвига по сечению образца распространяется неравномерно (*), под высотой зоны сдвига подразумевается ее среднее значение.

обладает свойствами суглинка, его поведение не отличается от поведения суглинка и глины.

Приведенные выше результаты были получены при величине зазора (между нижней и верхней каретками и обоймами приборов одноплоскостного среза и кольцевого сдвига), равной 0,5 *мм*. Чтобы определить влияние величны зазора на сопротивление сдвигу, одновременно с изложенными выше опытами, были испытаны кольцевые образцы высотою $h = 24$ *мм* при различных величнах зазора (от 1,0 до 2,7 *мм*). Опыты показали, что сопротивление сдвигу практически не зависит от величины зазора.

Аналогичные опыты были выполнены ранее А. А. Ничипоровичем ([4]) на приборах одноплоскостного среза, собственной конструкции, при величинах зазора от 1—2 до 7—8 *мм* и высоте образца 15—20 *мм*. При величине зазора 8 *мм* ставились кольца с расстоянием между ними около 1,0 *мм* (опыты проводились на грунтах нарушенной структуры). Было также установлено, что величина зазора не оказывает влияния на результаты опытов. Это и понятно, потому что сопротивление сдвигу зависит не от зоны среза([4]), а от высоты зоны сдвига.

Интересно отметить, что приведенные в книге П. Д. Евдокимова([5]) данные о величинах углов внутреннего трения (φ) и сцепления (C) среднего пылеватового суглинка и тяжелого пылеватового суглинка (кембрийская глина), полученные при испытании на приборах одноплоскостного среза и трехосевого сжатия, также показывают их зависимость от метода испытания. Установлено, что испытание глинистых грунтов методом трехосевого сжатия приводит к уменьшению углов внутреннего трения (φ) указанных грунтов в среднем на 8° (около 30%), сцепление (C) среднего пылеватового суглинка в среднем уменьшается на 0,15 *кГ/см*^{2} (около 50%), а кембрийской глины увеличивается на 0,03 *кГ/см*^{2} (около 17%). Т. е. и в случае испытания грунтов по методу трехосевого сжатия наблюдается понижение сопротивления глинистых грунтов сдвигу по сравнению с методом одноплоскостного среза.

Нетрудно понять, что причиной изложенного является различная высота зон сдвига грунта при различных методах его испытания. Величина зоны сдвига при трехосевом сжатии больше, чем при одноплоскостном срезе, и поэтому прочность грунта меньше, так как в первом случае образец обладает большей возможностью свободного деформирования.

В заключение считаем нужным отметить, что, поскольку сопротивление глинистых грунтов сдвигу зависит от высоты зоны сдвига, причем увеличение ее высоты приводит к понижению их прочности, во избежание ошибок всегда необходимо учитывать влияние этого важного фактора.

Институт математики и механики
Академии наук Армянской ССР.

Ս. Ռ. ՄԵՍՉՅԱՆ

Նմուշի և սահքի գոտու բարձրությունների ազդեցությունը կավային բնահողերի սահքի դիմադրության վրա

Բնահողի սահքի դիմադրության վրա նմուշի և սահքի գոտու բարձրությունների ազդեցությունը ուսումնասիրվել է կտրման մեկ հարթություն ունեցող և օղակային կտրման գործիքներում տարբեր բարձրության երկվորյակ նմուշների փորձարկումների հիման վրա։ Կտրման մեկ հարթություն ունեցող սարքերում փորձարկվել են 15 և 35 մմ, իսկ օղակային կտրման սարքերում՝ 8,15 և 24 մմ բարձրություն ունեցող երկվորյակ նմուշներ։

Փորձերը ցույց են տվել, որ նմուշի բարձրության փոքրացումը բերում է օղակային սարքերում որոշված սահքի դիմադրության ավելացմանը, իսկ կտրման մեկ հարթություն ունեցող սարքերում որոշված սահքի դիմադրության վրա այն չի ազդում։ Պարզված է նաև, որ նշված սարքերում որոշված միևնույն բարձրություն ունեցող նմուշների սահքի դիմադրությունը իրարից բավականին տարբերվում են։ Օղակային սարքերում որոշված բնահողի սահքի դիմադրությունը համարյա թե միշտ ավելի փոքր է, քան կտրման մեկ հարթություն ունեցող սարքերում որոշվող սահքի դիմադրությունը։

Ստացած արդյունքների հիման վրա հեղինակը եկել է այն եզրակացությանը, որ եթե օղակային կտրման սարքերում սահքի գոտու բարձրությունը հավասար է նմուշի բարձրությանը, ապա մյուս գործիքում սահքի գոտու բարձրությունը շատ ավելի փոքր է քան նմուշի բարձրությունը։ Վերջինս պայմանավորված է կտրման մեկ հարթություն ունեցող սահքի կոնստրուկտիվ առանձնահատկություններով։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Н. Н. Маслов*, Прикладная механика грунтов, Машстройиздат, М., 1949. [2] *С. Р. Месчян*, Изв. АН АрмССР, серия физ.-мат. наук, т. XV, № 5 (1962). [3] *Н. Н. Маслов*, О значении, при проведении опытов на сдвиг, некоторых факторов, Свирстрой, Л., 1935. [4] *А. Л. Ничипорович*, Сопротивление связных грунтов сдвигу при расчете гидротехнических сооружений на устойчивость, Стройиздат, 1948. [5] *Г. И. Покровский*, Трение и сцепление в грунтах, 1941. [6] *З. В. Костерин*, О методике определения сопротивления сдвигу глинистых грунтов. Гидротехническое строительство, № 7, 1957. [7] *П. Д. Евдокимов*, Прочность оснований гидротехнических сооружений на мягких грунтах, Госэнергоиздат, М.—Л., 1956.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ТЕОРИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ

К. С. Карапетян

Влияние анизотропии на ползучесть бетона при сжатии и растяжении в зависимости от величины напряжения

(Представлено академиком АН Армянской ССР Н. Х. Арутюняном 20/1964)

В работе приводятся результаты исследования влияния анизотропии на ползучесть бетона при сжатии и растяжении в зависимости от величины напряжения.

Опыты были поставлены над легким бетоном, приготовленным на песке и щебне из литоидной пемзы.

В качестве вяжущего был применен пуцолановый портландцемент Араратского завода, активностью 471 *кГ/см²*. Состав бетона по весу 1:1, 86:3, 03, В/Ц=1,07.

Исследования велись на призматических образцах и восьмерках сечением 10 × 10 *см*, высотой 60 *см*.

Как и в работах ([1-3]), влияние анизотропии на ползучесть бетона исследовалось на образцах, изготовленных из одного и того же бетона при вертикальном и горизонтальном положениях форм.

Приготовление бетона производилось вручную, а уплотнение на виброплощадке при продолжительности вибрации 30 секунд.

Всего было приготовлено 30 призм и 40 восьмерок, а также соответствующее количество кубиков размерами ребер 10 *см*.

Образцы освобождались от форм через 72 часа, после чего до возраста 27 дней хранились во влажной камере, далее в помещении, где температура в период длительных опытов составляет 22 ± 5° С, а относительная влажность — 61 ± 13%.

Под длительную нагрузку в возрасте 29 дней были установлены 20 призм и 24 восьмерки, из коих 50% перпендикулярно, а 50% параллельно слоям. Напряжения в призмах составляли 15; 30; 45 и 60 *кГ/см²*, а в восьмерках 1.5; 3.0; 4.0 и 5.0 *кГ/см²*.

Для исследования влияния анизотропии на прочность и деформативность бетона в 29-дневном и годичном возрастах были испытаны кубики, призмы и восьмерки. Испытание призм производилось ступенчатым нагружением и выдержкой под каждой ступенью нагрузки в течение одной минуты. Каждая ступень нагрузки составляла примерно 0,1 от предела прочности бетона. Восьмерки испытывались без выдержки.

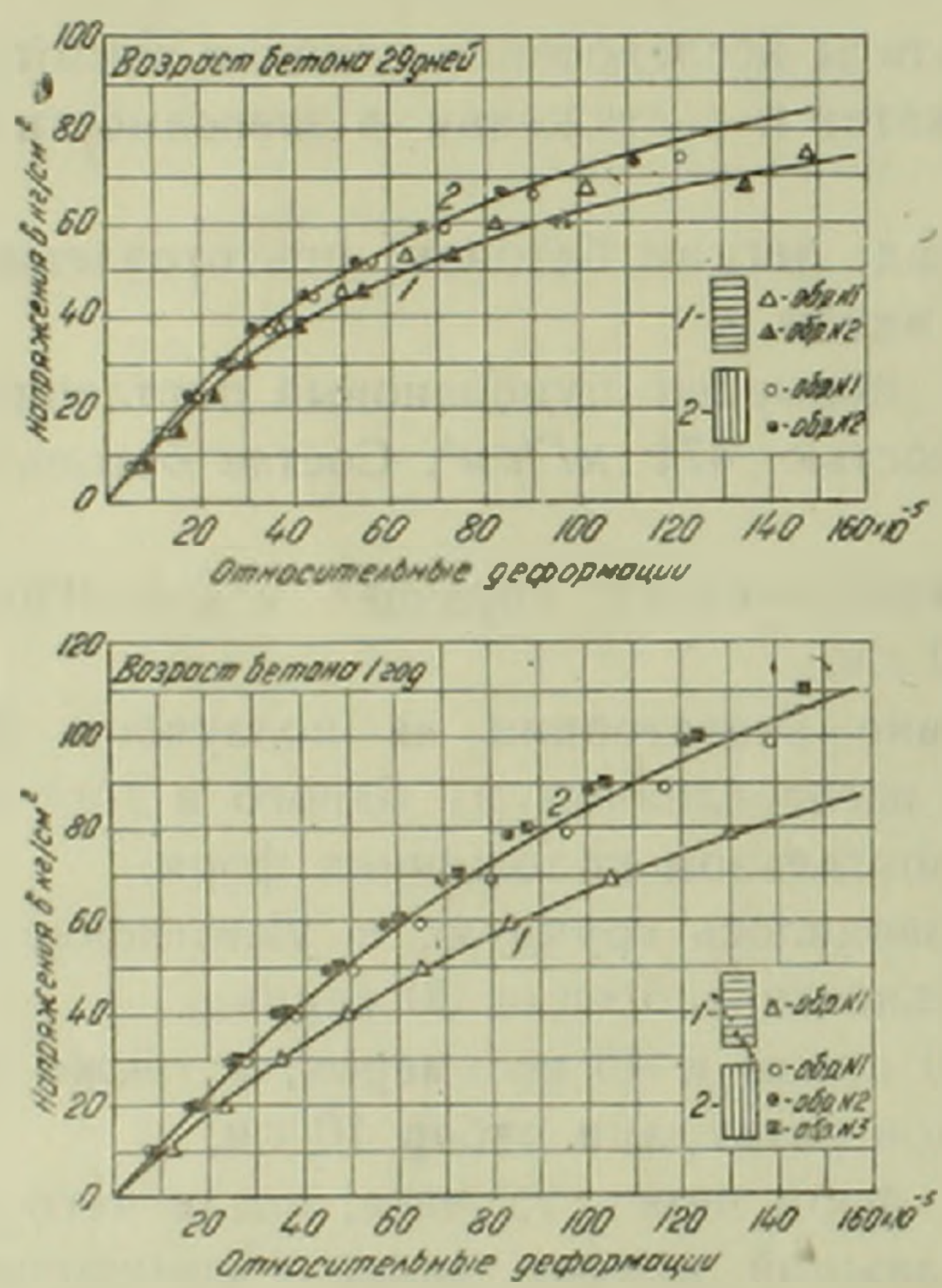
Прочностные характеристики бетона при сжатии приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние анизотропии на прочность бетона при сжатии

Возраст бетона	Кубиковая прочность в *кГ/см²*, когда при испытании направление сжимающей силы по отношению к слоям бетона		Призменная прочность в *кГ/см²*, когда при испытании направление сжимающей силы по отношению к слоям бетона		$\frac{R'}{R}$	$\frac{R'_{пр.}}{R_{пр.}}$
	перпенд. (R)	парал. (R')	перпенд. ($R_{пр.}$)	парал. ($R'_{пр.}$)		
29 дней	123	122	83	93	0,99	1,12
1 год	177	167	100	125	0,94	1,25

Данные табл. 1 показывают, что анизотропия бетона оказывает существенное влияние на призменную прочность бетона. Благодаря анизотропии призменная прочность бетона по испытаниям призм параллельно слоям заметно больше, причем отношение $R_{пр.}/R_{пр.}$ с увеличением возраста бетона увеличивается. На фиг. 1 представлены кривые полных деформаций призм, испытанных перпендикулярно и параллельно слоям при возрастах бетона 29 дней и 1 год. Деформации призм, испытанных перпендикулярно слоям, больше, чем деформации призм, испытанных параллельно слоям. При этом с увеличением возраста бетона разница деформаций увеличивается.



Фиг. 1. Влияние анизотропии на деформативность бетона при сжатии.

В табл. 2 приведены модули полных деформаций бетона по касательной при различных напряжениях и возрастах бетона.

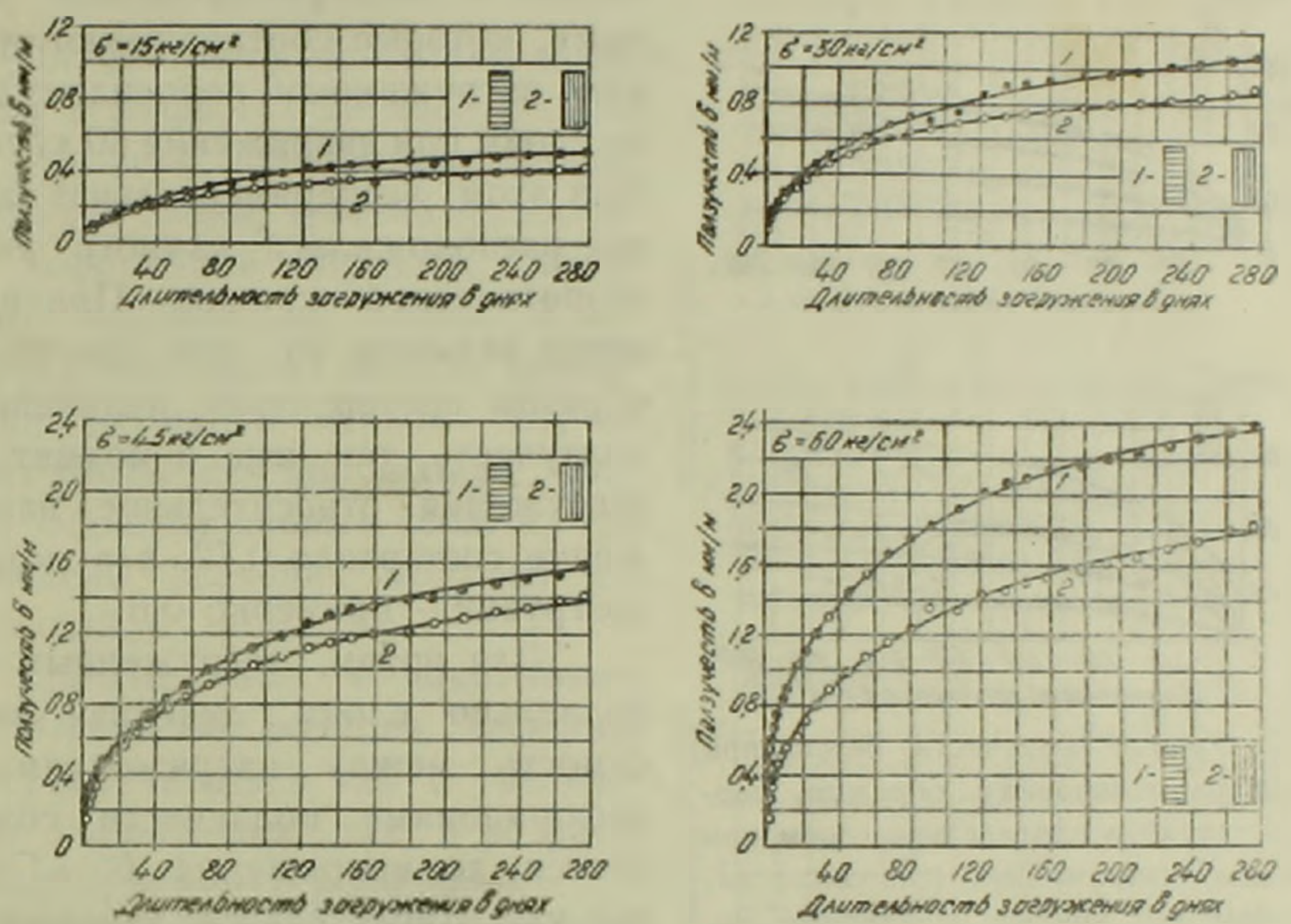
Таблица 2

Влияние анизотропии на модуль деформации бетона при сжатии

Возраст бетона	Направление сжимающей силы при испытании по отношению к слоям бетона	Модуль деформации бетона при сжатии по касательной в *т/см²* при напряжении (*кГ/см²*)				Отношение модуля деформации призм, испытанных параллельно слоям, к модулю деформации призм, испытанных перпендикулярно слоям при напряжении (*кГ/см²*)			
		0	30	60	80	0	30	60	80
29 дней	Перпенд.	138	75	31	—	1,11	1,24	1,51	—
	Парал.	154	93	47	—				
1 год	Перпенд.	101	72	48	34	1,26	1,37	1,52	1,70
	Парал.	128	99	73	58				

Данные табл. 2 показывают, что модуль деформации бетона при испытании призм параллельно слоям значительно больше, чем перпендикулярно слоям. Отношение модулей увеличивается как с увеличением величины напряжения, так и возраста бетона к моменту испытания.

На основании опытных кривых ползучести (фиг. 2) ползучесть бетона при сжатии по испытаниям призм перпендикулярно слоям больше, чем по испытаниям призм параллельно слоям. При этом разница деформаций ползучести по абсолютному значению с увеличением напряжения возрастает.



Фиг. 2. Влияние анизотропии на ползучесть бетона при сжатии в зависимости от величины напряжения.

Как известно, при сжатии до определенного относительного напряжения связь между напряжениями и деформациями ползучести бетона выражается линейной зависимостью, а выше — криволинейной ([4, 5]).

Исследования автора показали, что относительное напряжение, при котором кончается область линейной ползучести и начинается область нелинейной ползучести, в большой мере зависит от возраста бетона к моменту загружения бетона. Так, для возраста бетона 7 дней это относительное напряжение составляет 0,75, а для возраста больше 7 дней — 0,6 ([5]).

На верхнем графике фиг. 3 сплошными линиями представлены все экспериментальные кривые ползучести призм, испытанных перпендикулярно слоям, а на нижнем графике — параллельно слоям. Одновременно на этих графиках пунктирными линиями нанесены кривые ползучести, построенные по формулам:

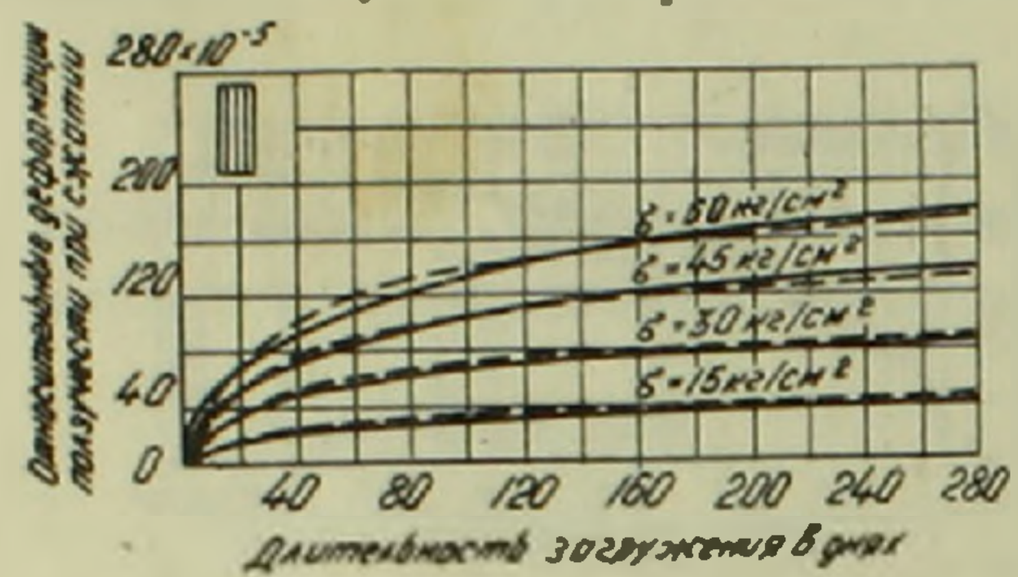
а) для образцов, испытанных перпендикулярно слоям

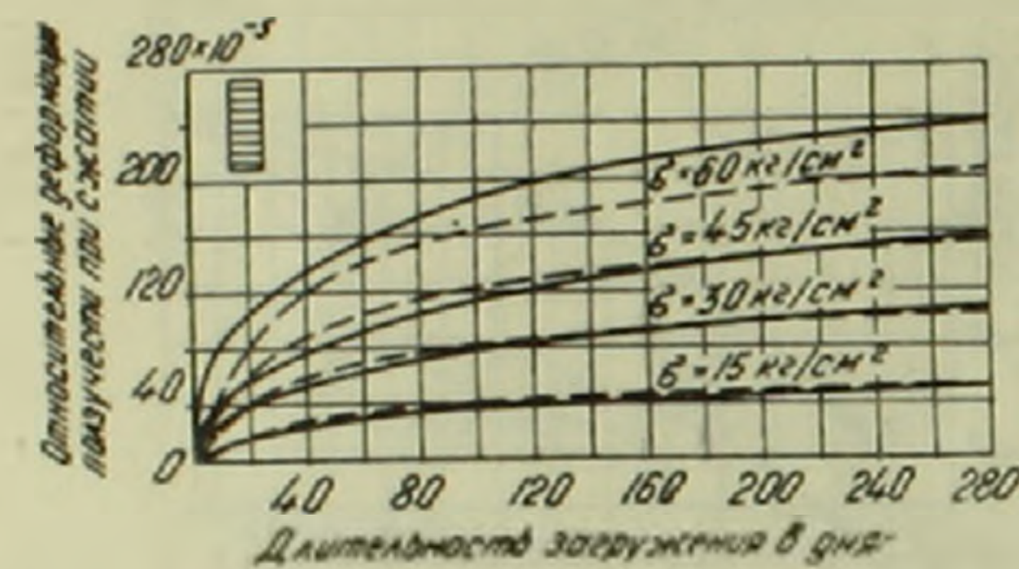
$$\varepsilon_n = 58{,}5\,[1-0.5\,(e^{-0.05t} + e^{-0.005t})] \times \sigma \times 10^{-5}; \qquad (1)$$

б) для образцов, испытанных параллельно слоям

$$\varepsilon_n' = 50{,}0\,[1-0{,}5\,(e^{-0.05t} + e^{-0.005t})] \times \sigma \times 10^{-5}. \qquad (2)$$

Как видно из фиг. 3, указанные зависимости вполне удовлетворительно описывают экспериментальные кривые ползучести. Только в одном случае получается заметное расхождение между теоретической и экспериментальной кривыми, которые соответствуют призмам, загруженным перпендикулярно слоям при напряжении 60 *кГ/см*². При этом экспериментальная кривая расположилась намного выше теоретической кривой. Причиной этого является то, что указанные образцы претерпевали нелинейную ползучесть, так как в момент их загружения относительное напряжение составляло 0,72, а в момент разгрузки — примерно 0,6.





Фиг. 3. Кривые ползучести бетона при сжатии по испытаниям образцов перпендикулярно и параллельно слоям при различных напряжениях (сплошные линии—опытные кривые, пунктирные линии—теоретические кривые).

Для призм, загруженных параллельно слоям, линейная зависимость между напряжениями и деформациями ползучести сохраняется до напряжения 60 *кГ/см*², так как относительное напряжение в момент загружения составляло 0,64, а в момент разгрузки — 0,48. Сравнение формул (1) и (2) показывает, что они отличаются лишь значениями предельных мер ползучести, отношение которых составляет 1,17.

Таким образом, степень влияния анизотропии на ползучесть бетона при сжатии в линейной области ползучести не зависит от величины напряжения. На основании фиг. 2 можно придти к выводу, что влияние анизотропии на ползучесть бетона в нелинейной области ползучести больше, чем в линейной области и увеличивается с повышением напряжения.

В табл. 3 приведены прочностные характеристики бетона при осевом растяжении.

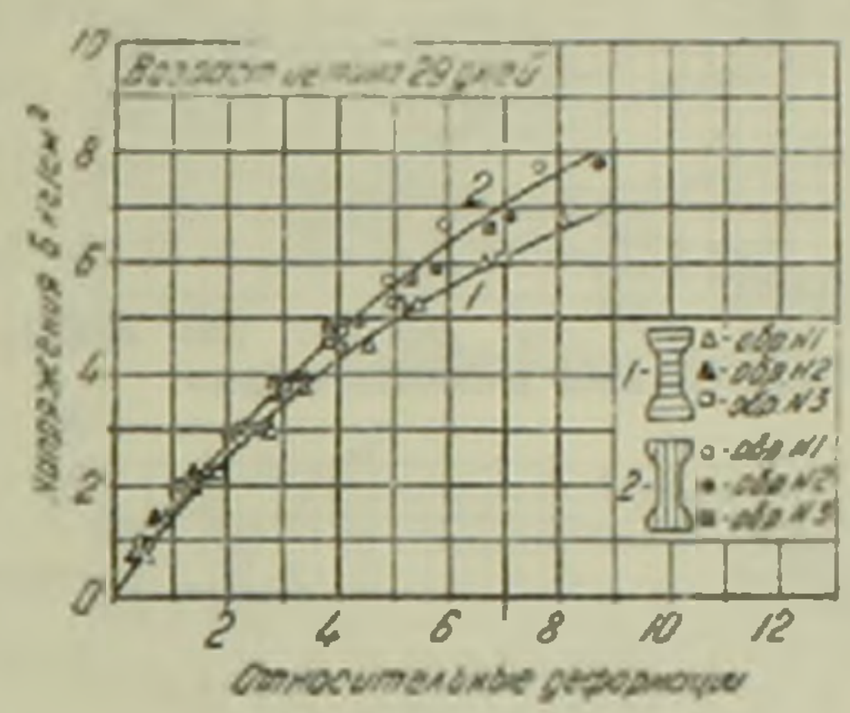
Из табл. 3 следует, что прочность бетона на растяжение, так же как и при сжатии, больше в образцах, испытанных параллельно слоям. Причем отношение R_p'/R_p с увеличением возраста бетона также увеличивается.

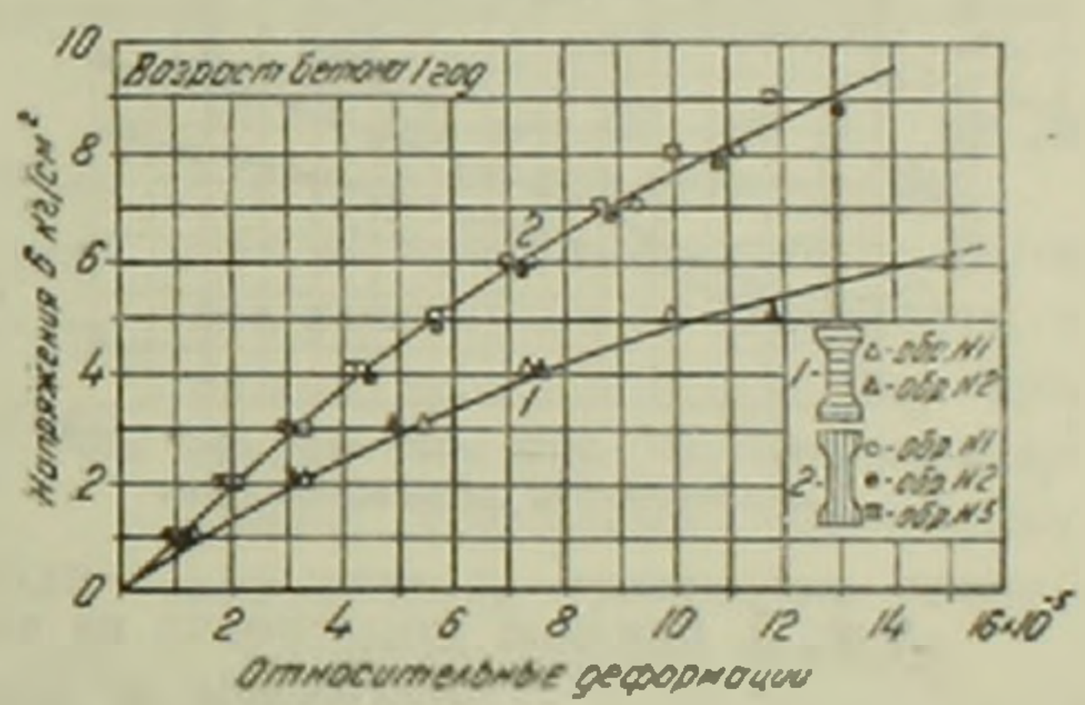
Таблица 3

Влияние анизотропии на прочность бетона при растяжении

Возраст бетона	Прочность бетона на растяжение в $кГ/см^2$, когда направление растягивающей силы при испытании по отношению к слоям бетона		$\frac{R'_p}{R_p}$
	перпенд. (R_p)	паралл. (R'_p)	
29 дней	7,0	8,9	1,27
1 год	7,0	10,6	1,51

На фиг. 4 представлены кривые деформаций бетона при растяжении в возрастах 29 дней и 1 год, на основании которых деформации образцов, испытанных перпендикулярно слоям, заметно превосходят деформации образцов, испытанных параллельно слоям. А поскольку это так, то модуль деформации бетона в первом случае будет соответственно меньше. Это ясно видно из данных табл. 4, где приведены значения модулей деформаций.





Фиг. 4. Влияние анизотропии на деформативность бетона при растяжении.

Данные табл. 4 показывают, что отношение модулей деформаций увеличивается как с увеличением напряжения, так и возраста бетона к моменту испытания.

Значения модулей деформаций при растяжении в годичном возрасте получились значительно меньше, чем в 29-дневном возрасте. Это необычное явление в данном случае имеет свои причины. Дело в том, что цемент, примененный в наших опытах, был пуцолановый, а при этом, как известно, условия твердения приобретают первостепенное значение. Ввиду непостоянной и временами малой влажности помещения, где проводились наши опыты, такое явление надо было ожидать.

На фиг. 5 приведены опытные кривые ползучести бетона при растяжении, и, как видим, кривые образцов, испытанных перпендикулярно слоям, расположились выше кривых ползучести образцов, испытанных параллельно слоям.

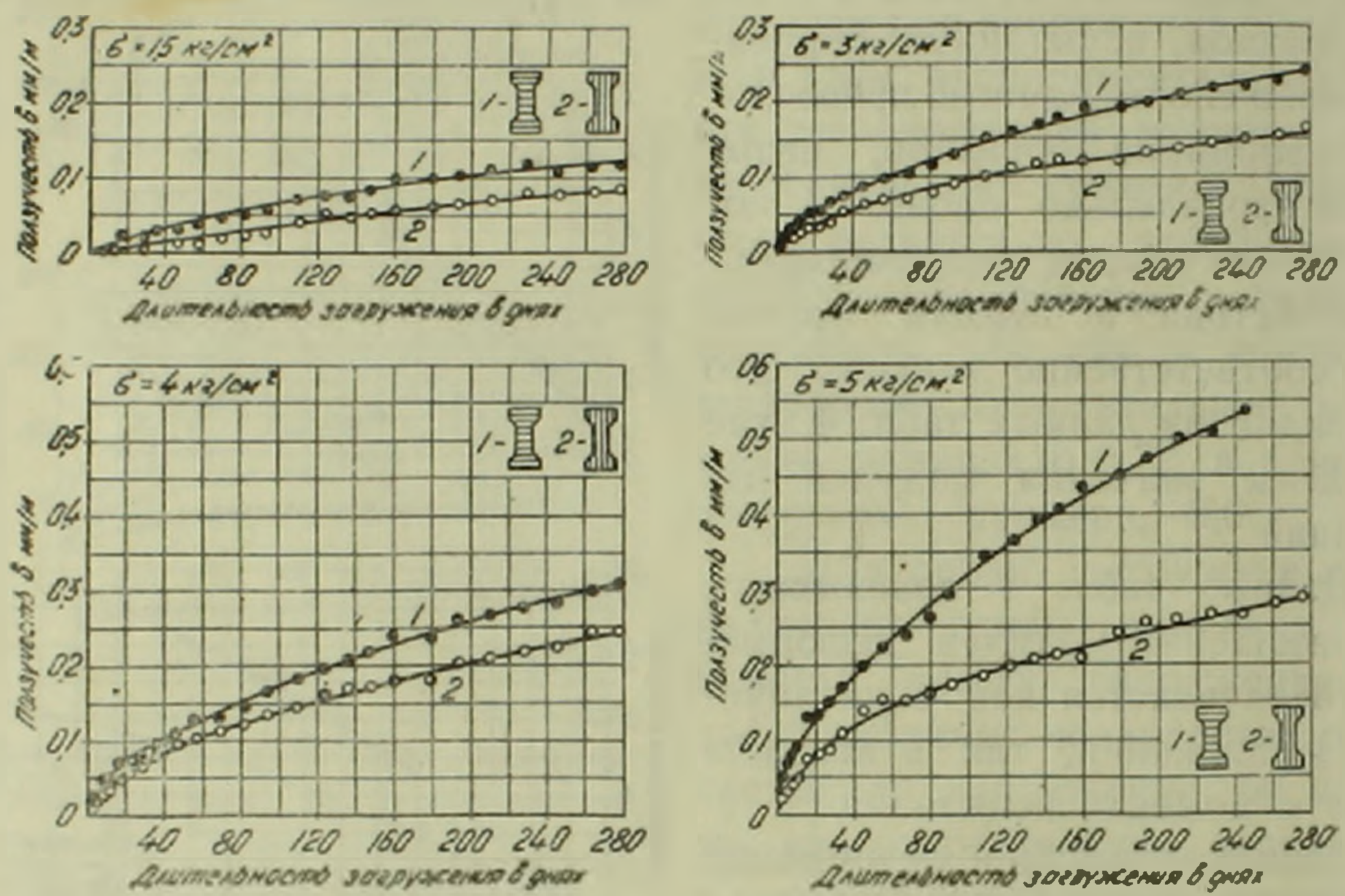
Таким образом, и при растяжении ползучесть бетона в образцах, испытанных параллельно слоям, заметно меньше, чем в образцах, испытанных перпендикулярно слоям.

ՀՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ԳՐԱԴԱՐԱՆ

Таблица 1

Влияние анизотропии на модуль деформации бетона при растяжении

Возраст бетона	Направление растягивающей силы при испытании по отношению к слоям бетона	Модель деформации бетона при растяжении по касательной при напряжении ($кГ/см^2$)				Отношение модуля деформации восьмерок, испытанных параллельно слоям к модулю деформации восьмерок, испытанных перпендикулярно слоям при напряжении ($кГ/см^2$)			
		0	2	4	6	0	2	4	6
29 дней	перпенд.	152	112	79	51	1,01	1,11	1,24	1,45
	парал.	156	125	98	74				
1 год	перпенд.	72	53	37	24	1,51	1,74	2,08	2,62
	парал.	109	92	77	63				



Фиг. 5. Влияние анизотропии на ползучесть бетона при растяжении в зависимости от величины напряжения

На основании опытов П. И. Васильева и Н. И. Катина при растяжении связь между напряжениями и деформациями ползучести линейна вплоть до относительного напряжения 0,9 ([6, 7]).

На фиг. 6 приведены два графика, из коих на верхнем сплошными линиями представлены все экспериментальные кривые ползучести бетона при растяжении для образцов, испытанных перпендикулярно слоям, а на нижнем графике — параллельно слоям. Одновременно на этих же графиках пунктирными линиями нанесены кривые ползучести по формулам:

а) для образцов, испытанных перпендикулярно слоям,

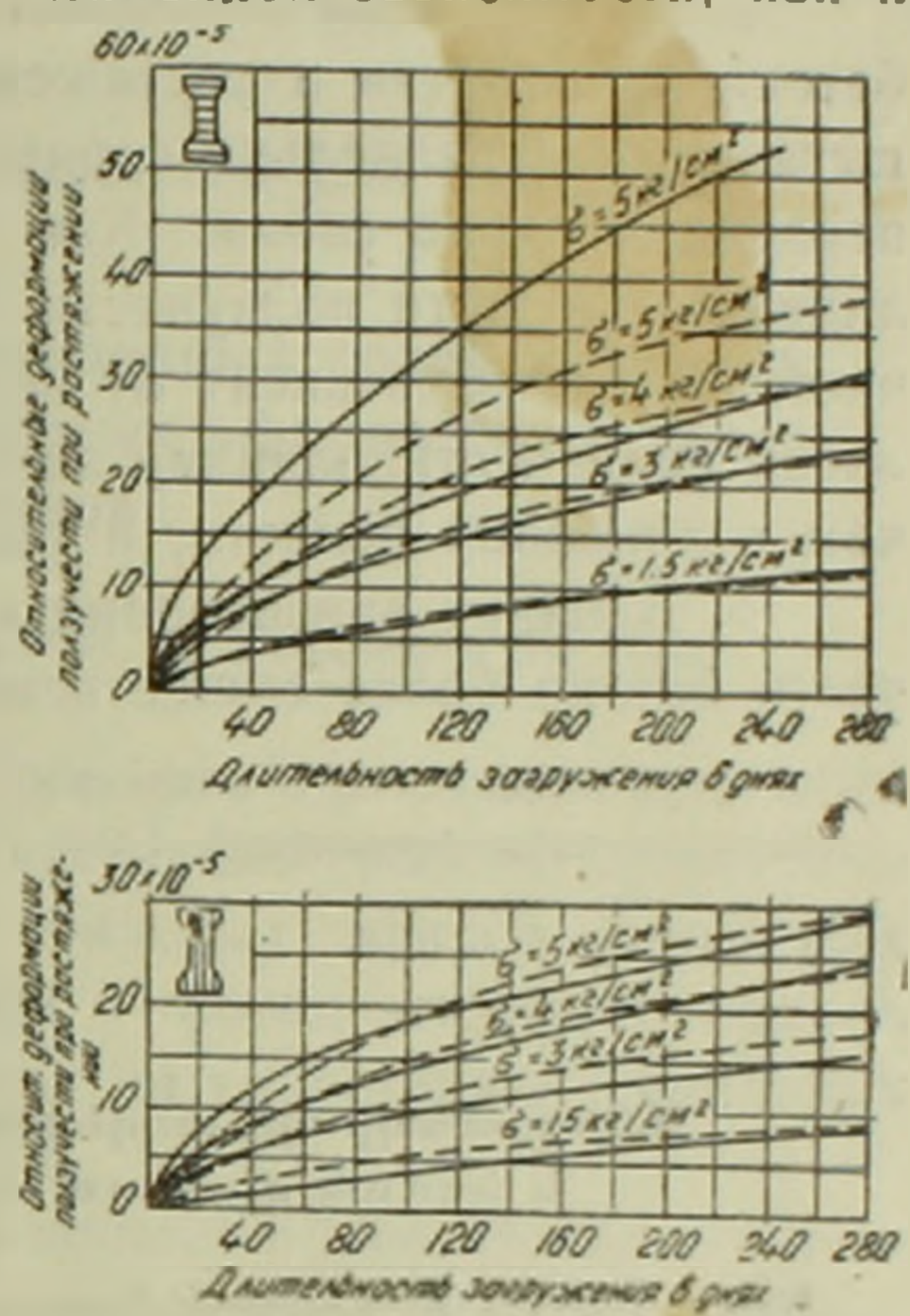
$$\varepsilon_n = 10.0\,[1 - 0.5\,(e^{-0,012t} + e^{-0,003t})] \times \sigma \times 10^{-5}; \qquad (3)$$

б) для образцов, испытанных параллельно слоям,

$$\varepsilon'_n = 7,67\,[1 - 0,5\,(e^{-0,012t} + e^{-0,003t})] \times \sigma \times 10^{-5}. \qquad (4)$$

Кривые, построенные по формулам (3) и (4), дают удовлетворительное совпадение с опытными кривыми ползучести. И в этом случае имеется заметное расхождение только между теоретическими и экспериментальными кривыми, которые соответствуют образцам, загруженным перпендикулярно слоям при напряжении 5,0 *кГ/см²*.

Таким образом и при растяжении линейная зависимость между напряжениями и деформациями ползучести после определенного напряжения нарушается. Причем нарушение линейной зависимости, как и при сжатии, сперва наступает для образцов, испытанных перпендикулярно слоям. Следует отметить, что все три образца, загруженных перпендикулярно слоям при $\sigma = 5{,}0$ *кГ/см²*, в разное время дали разрыв. Разрыв первого образца произошел на 4 день, второго — 176 день и третьего — 262 день. Очевидно, разрушение первого образца на 4 день произошло из-за какого-либо незаметного дефекта. Разрушение же остальных двух образцов на 176 и 262 день, несомненно, является следствием того, что напряжение 5 *кГ/см²* было больше предела длительной прочности бетона.



Фиг. 6. Кривые ползучести бетона при растяжении по испытаниям образцов перпендикулярно и параллельно слоям при различных напряжениях (сплошные линии — опытные кривые, пунктирные линии — теоретические кривые).

Сравнение формул (3) и (4) показывает, что они отличаются лишь значениями предельных мер ползучести бетона, отношение которых составляет 1,3.

Таким образом, в линейной области ползучести степень влияния анизотропии на ползучесть бетона при растяжении также не зависит от величины напряжения.

На основании фиг. 6 влияние анизотропии на ползучесть бетона при растяжении в нелинейной области больше, чем в линейной области, и увеличивается с увеличением напряжения. Из сравнения соответствующих опытных данных можно также заключить, что влияние анизотропии на ползучесть бетона более существенно при растяжении, чем при сжатии.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы.

1. Анизотропия оказывает существенное влияние на призменную прочность и прочность бетона на растяжение. Призменная прочность и прочность на растяжение бетона при испытании образцов параллельно слоям заметно больше, чем при испытании образцов перпендикулярно слоям. С увеличением возраста бетона влияние анизотро-

пии на призменную прочность и прочность бетона на растяжение увеличивается.

2. Анизотропия оказывает существенное влияние на модуль деформации бетона при сжатии и растяжении. Модуль деформации бетона при сжатии и растяжении в образцах, испытанных параллельно слоям, заметно больше, чем в образцах, испытанных перпендикулярно слоям. Чем больше напряжение и возраст бетона, тем больше влияние анизотропии на модуль деформации бетона.

3. Анизотропия оказывает существенное влияние на ползучесть бетона при сжатии и растяжении. Ползучесть бетона в образцах, испытанных параллельно слоям, меньше, чем в образцах, испытанных перпендикулярно слоям. Как при сжатии, так и при растяжении в линейной области ползучести степень влияния анизотропии на ползучесть бетона не зависит от величины напряжения. В нелинейной области ползучести влияние анизотропии на ползучесть бетона больше, чем в линейной области, и увеличивается с увеличением напряжения

4. Влияние анизотропии на прочность деформативность и ползучесть бетона более существенно при растяжении, чем при сжатии.

Институт математики и механики
Академии наук Армянской ССР

Կ. Ս. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Անիզոտրոպիայի ազդեցությունը բետոնի սողքի վրա սեղմման և ձգման դեպքում կախված լարման մեծությունից

Աշխատանքում հետազոտված է անիզոտրոպիայի ազդեցությունը բետոնի սողքի վրա սեղմման և ձգման դեպքում կախված լարման մեծությունից։ Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ անիզոտրոպիան սեղմման և ձգման դեպքում էապես ազդում է ինչպես բետոնի ամրության, այնպես էլ դեֆորմացիաների մոդուլի վրա։ Նմուշների շերտերին զուգահեռ փորձարկումների դեպքում ամրությունն ու դեֆորմացիաների մոդուլը զգալիորեն մեծ է, քան շերտերին ուղղահայաց փորձարկումների դեպքում։ Անիզոտրոպիայի արագությունը մեծ է, որքան մեծ է բետոնի հասակը և լարումները։

Անիզոտրոպիան էապես ազդում է նաև բետոնի սողքի վրա ինչպես ձգման, այնպես էլ սեղմման դեպքում։ Նմուշների շերտերին ուղղահայաց փորձարկումների դեպքում սողքը մեծ է շերտերին զուգահեռ փորձարկումների համեմատությամբ։ Եթե այս տարբերությունը գծային սողքի սահմաններում կախված չէ լարումներից, ապա ոչ գծային սողքի սահմաններում անիզոտրոպիայի ազդեցությունը մեծանում է լարումների մեծացման հետ։

Հետազոտությունները ցույց են տվել նաև, որ անիզոտրոպիայի ազդեցությունը բետոնի ամրության, դեֆորմատիկ հատկությունների և սողքի վրա ձգման դեպքում միշտ ավելի մեծ է քան սեղման դեպքում։

ЛИТЕРАТУРА

[1] *К. С. Карапетян*, ДАН АрмССР, т. 24, № 4 (1957). [2] *К. С. Карапетян*, Известия АН АрмССР (серия физ.-мат. наук), 10, № 6, (1957). [3] *К. С. Карапетян* Известия АН АрмССР (серия физ.-мат. наук), № 4 (1964). [4] *К. С. Карапетян*, Известия АН АрмССР (серия физ.-мат., ест. и техн. наук) 5, № 4 (1952). [5] *К. С. Карапетян*, Известия АН АрмССР (серия физ.-мат. наук), 12, № 4 (1959). [6] *П. И. Васильев*, Некоторые вопросы пластических деформаций бетона, Известия ВНИИГ, 48, 1953. [7] *Н. И. Котин*, Исследования ползучести бетона при высоких напряжениях. сборник НИИЖБ. Исследование свойств бетона и железобетонных конструкций, Госстройиздат, 1959.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ФИЗИКА

В. Г. Манусаджян, Н. П. Бажулина, Г. С. Саркисян и Я. М. Варшавский

Инфракрасные спектры хлористоводородных солей этиловых эфиров ди- и трипептидов и этиловых эфиров N-ацетил ди- и трипептидов

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Н. М. Кочаряном 3/I 1964)

Общие задачи изучения ИК-спектров коротких пептидов и их производных указаны в работе ([1]). В настоящей работе приведены результаты исследования ИК-спектров этиловых эфиров некоторых ди- и трипептидов (в виде их HCl-солей), а также этиловых эфиров их N-ацетилпептидов, которые облегчают интерпретацию некоторых пиков в спектрах исходных пептидов.

Получение этиловых эфиров ди- и трипептидов. Исходный пептид (0,1 моля) смешивали с абсолютным этиловым эфиром (1 моль). Добавляли к смеси раствор тионилхлорида (0,12 молей) в хлороформе, поддерживая температуру в пределах минус 10—15° С. Реакция продолжалась 48 часов.

Ацетилирование проводили следующим путем. Хлористоводородную соль этилового эфира (0,01 моля) нагревали до полного растворения в уксусном ангидриде (0,09 моля). Затем смесь охлаждали и образующийся осадок промывали абсолютными этанолом и эфиром.

Методика получения ИК-спектров при помощи спектрометра UR-10 описана в работе ([1]).

Фотографии получения ИК-спектров приведены на фиг. 1. Отдельные полосы поглощения приведены в табл. 1 и 2.

В спектрах хлористоводородных солей этиловых эфиров ди- и трипепитидов колебания COO^- -концевой группы исходного пептида заменяются колебаниями сложноэфирной $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-C$-группы. Карбонил этой группы поглощает при частотах выше 1700 $см^{-1}$, а частота валентных колебаний C—O—C эфирной связи лежит около 1200 $см^{-1}$. Концевая NH_3^+-группа образует водородную связь с атомом хлора. В случае этиловых эфиров N-ацетилпептидов поглощения происходят в основном за счет пептидных —CONH—, —CON—групп, а также слож-

Таблица 1

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах хлористоводородных солей этиловых эфиров ди-: $Cl^-NH_3^+CH(R_1)CONHCH(R_2)COOC_2H_5$

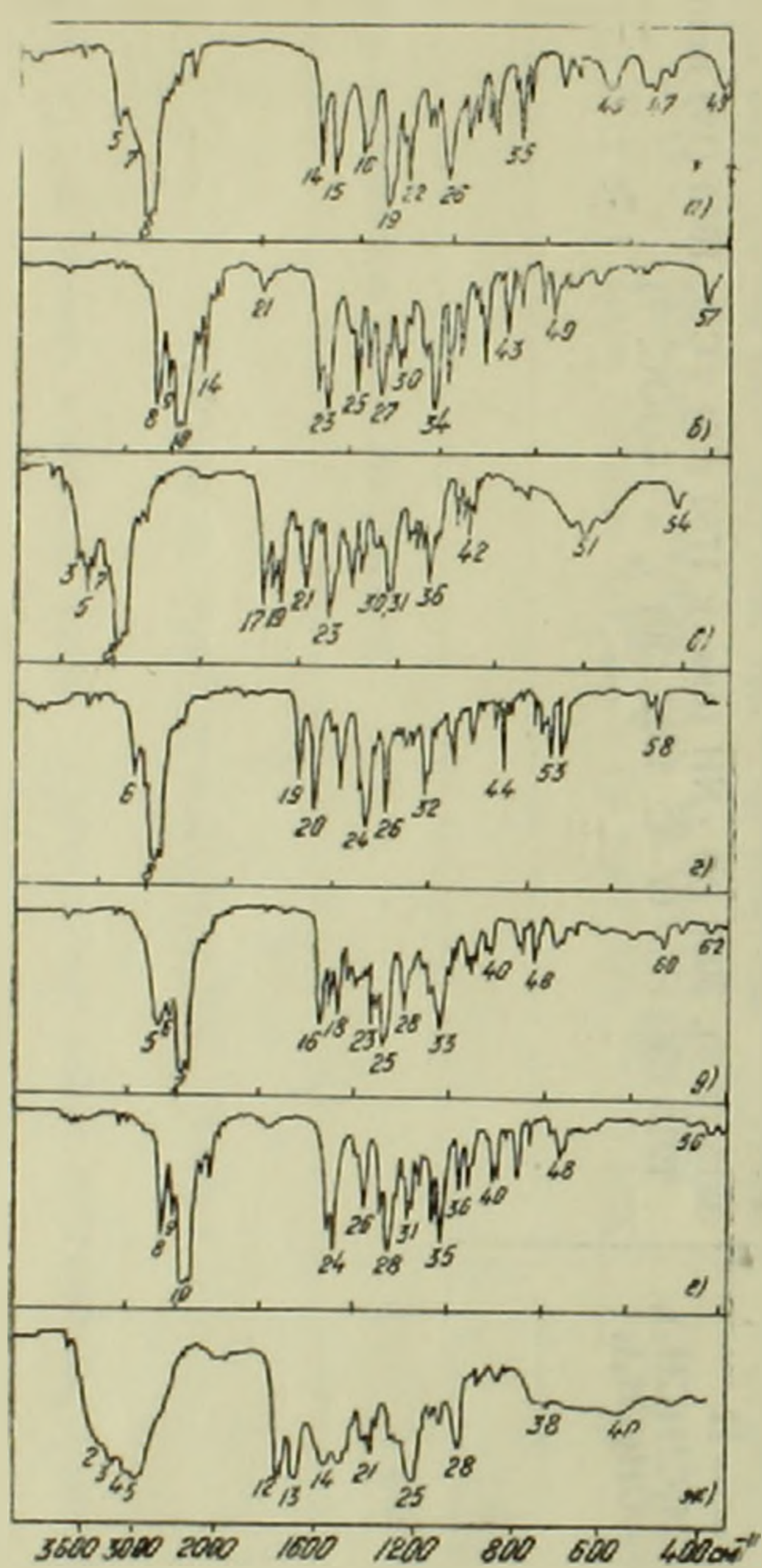
и три $Cl^-NH_3^+CH(R_1)CONHCH(R_2)CONHCH(R_3)COOC_2H_5$ пептидов

Соединения	$R_{1,2,3}$	Максимумы полос поглощения в $см^{-1}$
1	2	3
1. HCl гли-гли эт. эф.	$R_{1,2} = -H$	3300 (5) ν_{as} NH; 3260 (6) $\nu_s NH_3^+$ (?); 3080 (7) ν_sNH: 1760 (14) CO (эфир); 1700 (15) пептид I (своб.); 1580 (16, 17, 18,) δ_{as} NH_3^+, пептид II; 1215 (26) ν C—O—C
2. HCl гли-D, L--ала-эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_3$	3300 (8) ν_{as}NH; 3095 (9) ν_sNH 2600 (14) ν OH (связ.); 1970 (21) νNH_3^+; 1730 (22) νCO (эф.); 1695 (23) пептид I (своб.); 1600 (24) δNH_3^+ (?); 1570 (25), 1520 (26) пептид II (?); 1235 (34) ν C—O—C.
3. HCl гли-D, L-сер. эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_2OH$.	3430 (3), 3355 (4) νOH, νNH_3^+ (?); 3300 (5), 3100 $\nu_{as,s}$NH (связ.) 3250 (?); ~ 2000 (16) νNH_3^+; 1745 (17) νCO (эфир); 1705 (16), 1675 пептид I (своб. и связ.); ~ 1600 (20) δNH_3^+; (?) 1570 (21) пептид. II; ~ 1300 (28) δOH; ~ 1225 (30, 31) ν C—OC; 1070 (36) νC - OH.
4. HCl. гли-DL-фен-эт. эф.	$R_1 = -H$ $R_2 = -CH_2C_6H_5$	3300 (6), 3080 (7) $\nu_{as,s}$ NH (связ.); ~ 2000 (16), (17) νNH_3^+; 1745 (19) νCO (эф.); 1675 (20) пептид I (связ.); 1600 (21) δNH_3^+; 1570 (22) пептид II; 1220 (32) ν C—O—C.
5. HCl. гли-L-тир.-эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_2C_6H_4 - OH$	3300—3200 (5) ν OH, ν_{as}NH (связ.); 3100 ν_sNH; ~ 2000 (13) $\nu_s NH_3^+$; 1740 (16) ν CO; 1700 (17) 1665 (18) пептид. I (своб., связ.); 1650—1500 (19, 22, 24) δ NH_3^+; ν C=C, δ OH; 1530 (23) пептид II; 1235 (33) ν C—O—C.
6. HCl. гли-D, L-лей-эт. эф.	$R_1 = -H$, $H_2 = -CH_2CH-(CH_3)_2$	3300 (8), 3080 (9) $\nu_{as,s}$ NH, νNH_3^+; 1975 (20) ν NH_3^+; 1725 (23) νCO (связ.); 1700 (24) пептид I (своб.); 1600 (25) δ NH_3^+, δ OH (H_2O?); 1575 (26) пептид. II; 1250 (35) ν C—C—O

1	2	3
7. HCl. L-лей-гли-эт. эф.	$R_1 = -CH_2CH-(CH_3)_2$, $R_2 = -H$	3650—3250 (2) ν OH, ν NH_3^+; 3225 (3), 3095 (4) $\nu_{as,s}$ NH (связ.); ~ 2000 (10) ν NH_3^+; 1755 (12) ν CO (своб.); 1700—1670 (13) пептид. I (своб., связ.). 1580—1500 (14—16) δ NH, δ OH; 1225 (25) ν C—O—O.
8. HCl гли-L про-эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -(CH_2)_3$	3445 (3), ~ 3150 (4) ν NH_3^+, ν OH (?); ~ 2000 (13, 14) $\nu_s NH_3^+$; 1750 (15) ν CO; 1660 (16) пептид I (связ.), 1600 (17) δ NH_3^+; ~ 1500 (18) ν CN; ~ 1200 (26) ν C—O—C.
9. HCl D,L-ала-гли-гли-эт. эф.	$R_1 = -CH_3$, $R_{2,3} = -H$	3225 (7), 3075 (8) ν NH (связ.); ~2000 (16) ν NH_3^+; 1775 (18) ν CO; ≤ 1700 (19) пептид I (своб. связ.), 1570 (20) пептид. II; 1215 (26) ν C—O—C.
10. HCl. гли-L-лей-D,L-вал-эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_2CH(CH_3)_2$, $R_3 = -CH(CH_3)_2$	3215 (7, 8), 3080 (9) ν NH (связ.); 1750 (18) ν CO, 1660 (19) пептид I (связ.) 1555 (29) пептид II; 1210 (26) ν C—O—C; 1025 (30) ν_s в (COOC, ?).

ноэфирной группой —CO—O—C—. Отношение числа пептидных к числу эфирных групп в дипептидах составляет 2:1, для трипептидов 3:1. Ниже более подробно обсуждаются ИК-спектры исследованных соединений, пробная интерпретация, которых приведена в табл. 1 и 2.

HCl-*соль глицил-глицил-этилового эфира* (фиг. 1а). Пептидный карбонил свободен; NH-группа связана. Полосы 16—18 перекрыты. Идентифицировать δNH и δNH_3^+- групп затруднительно. Учитывая относительные интенсивности полос поглощения пик 16 можно отнести к колебаниям пептид II, а пик 18 к $\delta_{as} NH_3^+$. Область 1350—700 *см*$^{-1}$ хорошо выражена. Пики 35, 36 обязаны, возможно, δNH-колебаниям.



Фиг. 1.

HCl-*соль глицил*-D,L-*аланил-этилового эфира* (фиг. 1б). Довольно интенсивный пик 14, вероятно, обязан O—H...O—колебаниям кристаллизационной воды. Частота карбонила сложноэфирной группы 1730 *см*$^{-1}$ позволяет предположить, что CO-группа в эфире глицилглицина не участвует в образовании водородной связи. CO-пептидная группа свободна. Однозначная интерпретация пиков 25,26 затруднительна. Возможно, что они обязаны неэквивалентным δNH-колебаниям пептидной группы рацемата. Область 700—400 *см*$^{-1}$ слабо проявлена.

HCl-*соль глицил*-D,L-*серил-этилового эфира* (фиг. 1*в*). Пики 3, 4, 6, могут быть отнесены как к νNH_3^+, так и к νOH-колебаниям. Пики 18,19 интерпретированы как неэквивалентные колебания пептид I (связ. и своб.). Область пиков 26—29 соответствует δ OH-колебаниям.

HCl-*соль глицил*-D,L-*фенилаланил-этилового эфира* (фиг. 1*г*). Пептидный карбонил связан. Сравнивая спектры исходного дипептида (I) и эфира, можно предположить, что поглощение при 1600 *см*$^{-1}$ в пептиде происходит от ν COO^--колебаний, а пик 21 относится к колебанию пептид II. Идентификация плоскостных колебаний связи C=C фенильного кольца около 1600 и 1500 *см*$^{-1}$ затруднительна.

HCl-*соль глицил*-L-*тирозил-этилового эфира* (фиг. 1*д*). Некоторую диффузность пика 5(3300—3200 *см*$^{-1}$) следует отнести к

влиянию оксигруппы тирозина. Появление двух пиков 17, 18 объяснить трудно, так как они отсутствуют в спектре исходного дипептида (I). Пики в области 1650—1500 $см^{-1}$ интерпретировать трудно; можно предположить, что здесь проявляются в основном ν C=C—колебания кольца.

HCl-*соль глицил*-D,L-*лейцил-этилового эфира* (фиг. 1*е*). Иминная группа пептида связана; карбонильная свободна. Судя по частоте поглощения карбонила сложноэфирной группы, она участвует в образовании водородной связи. NH_3^+-группа связана. Область 700—400 $см^{-1}$ слабо выражена.

HCl-*соль* L-*лейцил-глицил-этилового-эфира* (фиг. 1*ж*). Образец гигроскопичен. Большинство пиков диффузны. Этот факт можно объяснить влиянием кристаллизационной воды. Имеется свободная CO-пептидная группа. Эфирный карбонил свободен. В область 1600—1500 $см^{-1}$ попадают δ OH-колебания.

HCl-*соль глицил*-L-*пролил-этилового-эфира* (фиг. 2*а*). Образец гигроскопичен. Пробная интерпретация пиков приведена в табл. 1.

HCl-*соль* D,L-*аланил-глицил-глицил-этилового-эфира* (фиг. 2*б*). Образец при смешивании с вазелиновым маслом образует труднорастираемую пленку, что затрудняет съемку спектра.

HCl-*соль глицил*-L-*лейцил*-DL-*валил-этилового-эфира* (фиг. 2*з*).

Пик в области 1050—1000 $см^{-1}$ средней интенсивности, присутствующий в спектрах во всех изученных этиловых эфиров, обязан своим происхождением, вероятно, колебаниям сложноэфирной группы, поскольку он отсутствует в спектрах исходных ди- и трипептидов (I).

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил-глицина* (фиг. 2*г*), NH-группы образуют неэквивалентные водородные связи (пики 7, 8, 26, 27, 28). Весьма интенсивный пик 43, наблюдающийся в спектрах всех исследованных соединений, может быть интерпретирован как колебание сложноэфирной группы.

Область скелетных колебаний 700—400 $см^{-1}$ хорошо выражена.

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-D,L-*аланина* (фиг. 2*д*). Пик 530 $см^{-1}$ (47), вероятно, соответствует пику 60 в спектре предыдущего соединения (фиг. 2*г*).

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-D,L-*серина* (фиг. 2*е*). Оксигруппа серина связана. Возможно, ей отвечает пик 3 или 4. В эту же область попадают ν NH-колебания. Валентным колебаниям νC—O отвечает одна из полос около 1300. Пик 28 интерпретируется как δOH.

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-D,L-*фенилаланина* (фиг. 3*а*) Однозначная интерпретация пиков 37, 38 затруднительна. Пики 55—58 (800—700 $см^{-1}$) лежат в области характерной для внеплоскостных δCH-колебаний монозамещенного бензольного кольца.

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-L-*тирозина* (фиг. 3*б*). Судя по пикам 4 и 5 оксигруппа не участвует в образовании водородных связях. Большинство полос имеет сложную структуру, что, вероятно,

Таблица 2

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах ацетилированных этил-эфиров ди-: $CH_3CONHCH(R_1)CONHCH(R_2)COOC_2H_5$

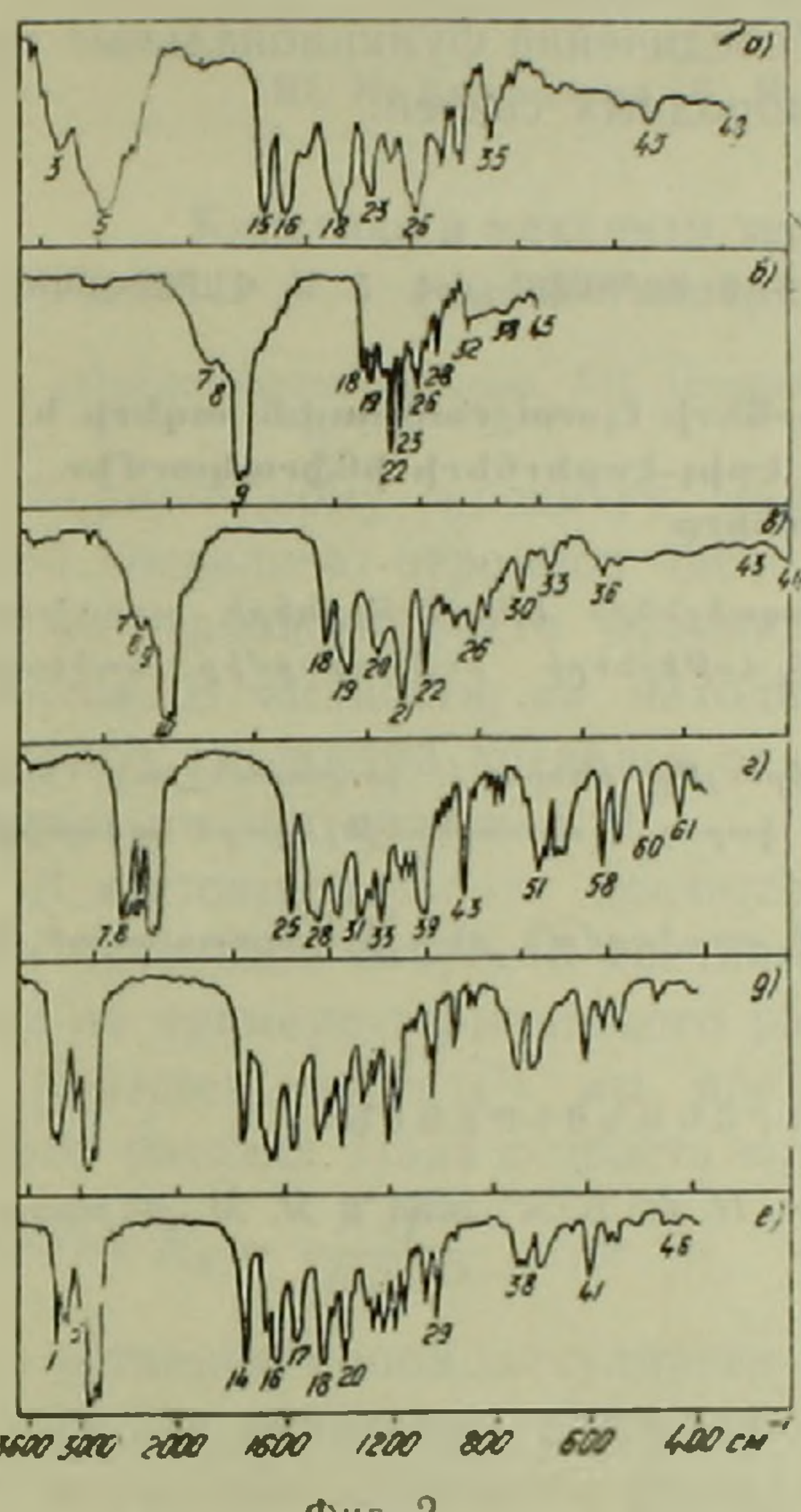
и три-: $CH_3CONHCH(R_1)CONHCH(R_2)CONHCH(R_3)COOC_2H_5$ пептидов.

Соединения	$R_{1,2,3}$	Максимумы полос поглощения $см^{-1}$
1. Ац-гли-гли-эт. эф.	$R_{1,2} = -H$	3320, 3300 (7, 8), 3090 (10) $\nu_{as,s}$ NH (связ.); 3225 (9) ν_{as} NH; 1760 (25) ν CO (своб.); 1675 (26—28) пептид I (связ.); ~ 1575 (29, 30) пептид II; 1220 (39) ν_{as} C—O—C; 1030 (43) ν_s C—OC.
2. Ац-гли-D,L-ала эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_3$.	3320, 3280 (3, 4), 3090 (5) $\nu_{as,s}$ NH (связ.); 1760 (16) ν CO; ≳ 1650 (17—19) пептид I (связ.); 1575 (20) пептид II, 1205 (27), 1035 (32) $\nu_{as,s}$ C—O—C.
3. Ац-гли-D,L-сер-эт. эф	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_2OH$.	3305 (2), 3090 (5) $\nu_{as,s}$ NH (связ.); 3255, 3215 (3, 4) ν NH, ν OH (связ.), 1755 (14) ν CO; ≳ 1650 (15, 16) пеп. I (связ.); 1575 (17) пепт. II; ~ 1300 (22, 23) C—OH (?), 1200 (25) ν_{as} C—O—C; 1075 (28) δ OH; 1035 (29) ν_s ν C—O—C (?).
4. Ац-гли-D,L-фен. эт. эф	$R_1 = -H$, $R_2 = CH_2C_6H_5$	3300, 3260 (6, 7) 3095 (8) $\nu_{as,s}$ NH; 1750 (20) ν CO; 1685 (21), 1650 (29) пеп. I (связ.); 1575 (23), 1561 (24) пеп. II; 1210 (37), 1195 (38) ν_{as} C—O—C; 1030 (44) ν_s C—O—C; 800—750 (55—58) δ CH
5. Ац-гли-L-тир.-эт-эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = -CH_2C_6H_4OH$	3650—3400 (4, 5) ν OH (своб.); 3310 (6) ν_{as} NH, 3200 (7) (?); 3070 (80) ν_s NH; 1765 (20, 21, 22) ν CO (своб.); 1675 (23—26) пеп. I (связ.) и ν C=C пл. кол.; ~ 1530 (28, 29) пеп. II и (31, 32) ν C=C (?); ~ 1200 (?) 1010 (44, 45) $\nu_{as,s}$ C—O—C, ν C—OH; 845 (48, 49) δCH внепл. кол. (?).
6. Ац-гли-D,L-лей-эт. эф.	$R_1 = -H$ $R_2 = -CH_2CH(CH_3)_2$	3300 (17), 3100 (8) $\nu_{as,s}$ NH; 1765 (18) ν CO; 1675 (19), 1640 (20) пеп. I. (связ.); 1565 (21, 22) пеп. II ~ 1200 (31) ν_{as} C—O—C; 1165 (32) ν $C(CH_3)_2$ (?); 1030 (36) ν_s C—O—C.
7. Ац-гли-L-про-эт. эф.	$R_1 = -H$, $R_2 = (CH_2)_3$—	~ 3375 (2) ν_{as} NH (своб., связ.); ν OH (связ.); 1745 (10) ν CO; ~ 1655 (11) пеп. I (связ.); 1560 (12) пеп. II; 1200 (19) ν_{as} C—O—C; 1030 (21) ν_s C—O—C.
8. Ац-DL-ала-гли-гли-эт. эф	$R_1 = -CH_3$ $R_{2,3} = -H$	3375 (8) νNH (своб.); 3270 (9) ν NH (связ.); 3090 (10) ν_s NH; 1735 (20) ν CO (связ. ?); 1700 (21), 1680, 1645 (22, 23) пеп. I (своб., связ., связ.); 1560 (24) пеп. II; 1220 (33), 1020 (40) $\nu_{as,s}$ C—O—C.
9. Ац-гли-L-лей-D,L-	$R_1 = -H$, $R_2 = -$	3300 (10), 3095 (11) $\nu_{as,s}$ NH; 1760 (20) ν CO (своб.); 1700, 1635 (23) пеп. I (своб., связ.); 1555 (24)

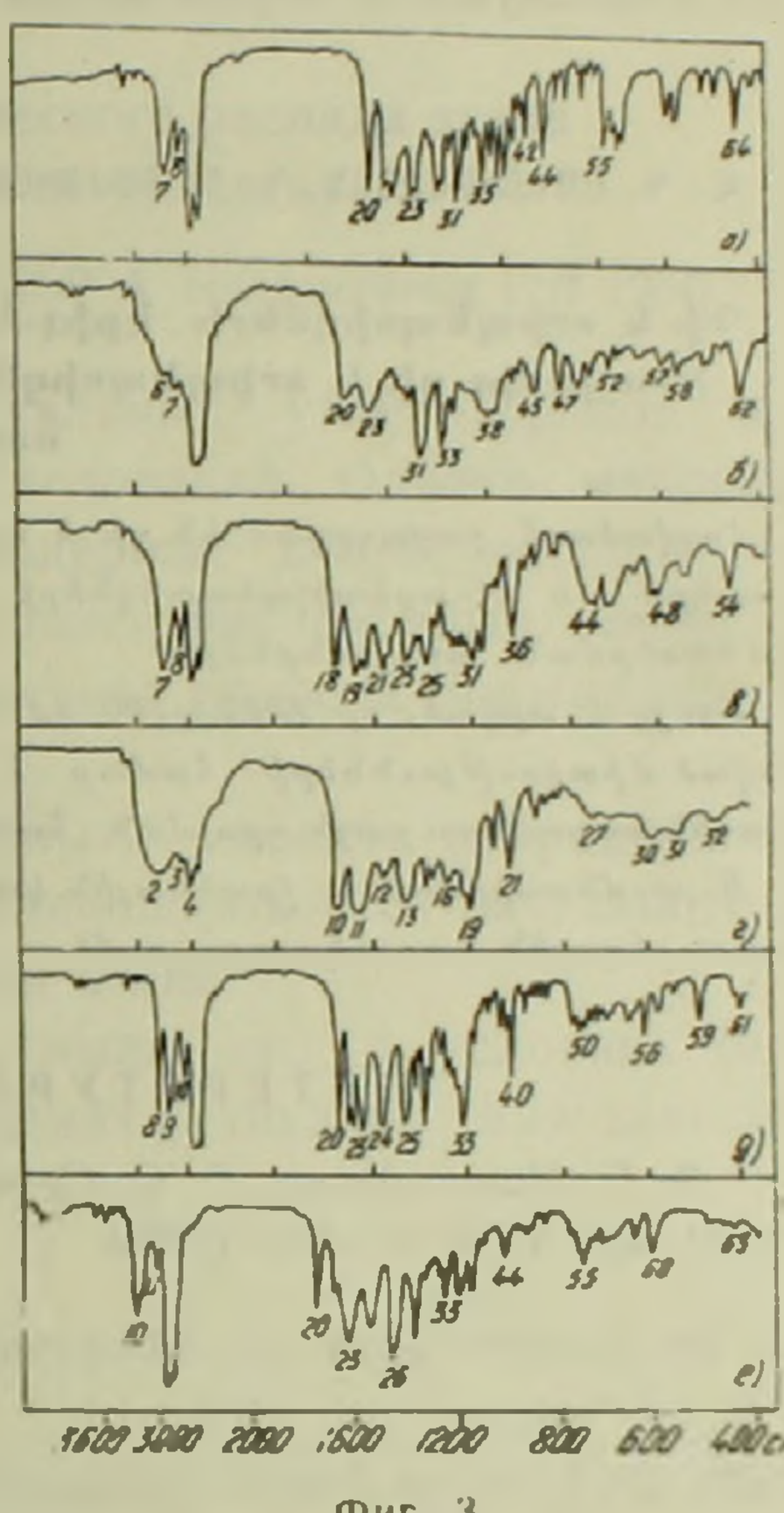
объясняется присутствием неэквивалентных однотипных функциональных групп в различных звеньях молекулы.

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-D,L-*лейцина* (фиг. 3*в*). Пробная интерпретация пиков приведена в табл. 2.

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-L-*пролина* (фиг. 3*г*). Образец очень гигроскопичен. Диффузность пика объясняется, по-видимому, влиянием кристализационной воды.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Этиловый эфир N-*ацетил*-D, L-*аланил-глицил-глицина* (фиг. 3*д*). Обнаруживается как свободная (пик 8), так и связанная (пик 9) NH-группы. Аналогичное явление наблюдается для CO-группы, приводящее к расщеплению полосы пептид I на три пика 21—23. Возможно, что неравноценность колебаний этих групп обусловлена наличием D и L-изомеров.

Этиловый эфир N-*ацетил-глицил*-L-*лейцил*-D,L-*валина* (фиг. 3*е*), (см. табл. 2).

Авторы приносят благодарность Л. М. Якушиной, П. П. Кукину, А. В. Чувилину за помощь, оказанную при синтезе препаратов.

Выводы: 1. Получены ИК-спектры хлористоводородных солей этиловых эфиров восьми ди- и двух трипептидов и проведена пробная интерпретация некоторых полос поглощения. Область 1350—700

см$^{-1}$ специфична для каждого из изученных соединений. Структура спектра в области 700—400 *см*$^{-1}$ выражена недостаточно четко.

2. Получены ИК-спектры этиловых эфиров N-ацетильных производных 7-ди- и 2-трипептидов. Проведена пробная интерпретация некоторых полос поглощения. Область 1350—700 *см*$^{-1}$ специфична для каждого из изученных соединений. Структура спектров области 700—400 *см*$^{-1}$ выражена достаточно четко.

3. В некоторых из изученных соединений функциональные группы не участвуют в образовании водородных связей.

Վ. Գ. ՄԱՆՈՒՍԱՋՅԱՆ, Ն. Պ. ԲԱԺՈՒԼԻՆԱ, Գ. Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ ԵՎ Յ. Մ. ՎԱՐՇԱՎՍԿԻ

Դի և տրիպեպտիդների էթիլ-էսթերների բլուրաջրածնային ազերի և N-ացետիլ դի և տրիպեպտիդների էթիլ-էսթերների ինֆրակարմիր սպեկտրները

Հոդվածում շարադրված են դի և տրիպեպտիդների էթիլ-էսթերների բլուրաջրածնային ազերի և N-ացետիլպեպտիդների էթիլ-էսթերների ինֆրակարմիր սպեկտրների ուսումնասիրման արդյունքները։

Ցույց է տրված, որ 1350—700 սմ$^{-1}$ տիրույթը բնորոշ է յուրաքանչյուր ուսումնասիրված միացությունների համար և այն կարող է օգտագործվել կարճ պեպտիդների սկզբնական ստրուկտուրայի որոշման համար։

Ուսումնասիրված է ջրածնային կապերի առաջացման բնույթը հետազոտված նյութերի բյուրեղային ստրուկտուրայում։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *В. Г. Манусаджян, Г. С. Саркисян, Н. П. Бажулина и Я. М. Варшавский,* ДАН АН Арм ССР 38, № 4 (1964)

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. И. Кудрявцева, В. И. Веденеев и О. М. Ниазян

Кинетика и механизм термического распада этана (высокотемпературная область)

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР А. Налбандяном 17/I 1964)

Термическому крекингу индвидуальных углеводородов и их смесей посвящено огромное число исследований. Однако макрокинетические закономерности крекинга содержат в себе много неясных моментов. В частности, не находит объяснения сложная зависимость начальных скоростей крекинга от давления, природа самоторможения, действия ингибиторов и т. д.

В настоящей работе делается попытка понять природу зависимости начальной скорости крекинга углеводородов от начального давления на примере термического распада этана.

В нашей работе ([1]) мы предположили, что в условиях термического распада этана скорость зарождения радикалов сама зависит от давления $K_0 = \frac{K_\infty p}{b + P}$, где

K_∞ — истинная мономолекулярная константа распада молекулы этана на два метильных радикала.

b — отношение константы распада активированной молекулы этана к константе скорости ее дезактивации.

Для суммарной скорости крекинга этана мы получили выражение.

$$r^2 = \frac{\frac{K_\infty K_1 K_2}{K_3} P^3}{(b + P)\left(1 + \frac{K_4}{K_3}\frac{K_2}{K_1} P\right)}, \qquad (1)$$

где K_1 — константа скорости реакции $C_2H_5 \longrightarrow C_2H_4 + H$

K_2 — константа скорости реакции $H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$

K_3 — константа скорости реакции $H + C_2H_5 \rightarrow$ обрыв

K_4 — константа скорости реакции $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow$ обрыв

В напечатанной недавно работе Пурнела и Квина ([2]) по изучению крекинга бутана авторы обнаружили, что константа скорости распада этильного радикала также зависит от давления. Учет такого распада этильного радикала приводит к следующему выражению для начальной скорости крекинга этана:

$$r^2 = \frac{\alpha P^3}{(b + b' + P)\,[1 + \gamma\beta\,(b' + P)]}, \qquad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{K_4 K_1 K_2}{K_3},$$

$$\gamma = \frac{K_4}{K_3}; \qquad \beta = \frac{K_2}{K_1}.$$

или

$$\frac{P^3}{r^2} = \frac{(b + b' + P)\,[1 + \gamma\beta\,(b' + P)]}{\alpha}. \qquad (3)$$

Задачей нашей работы было проверить гипотезу о зависимости скорости распада этана от давления. Зависимость изучалась в высокотемпературной области, где возрастает вероятность того, что член $\frac{K_2 P}{K_1}$ невелик по сравнению с единицей. Тогда в первом приближении

$$r^2 = \frac{\alpha P^3}{b + b' + P}.$$

Крекинг этана проводился в обычной статической вакуумной установке. Температура в кварцевом реакционном сосуде поддерживалась постоянной ($\pm 0{,}2^\circ$) с помощью терморегулятора ЭТ-6 и измерялась термопарой хромель-алюмель.

Исходный этан получался электролизом раствора уксуснокислого натрия, тщательно очищался от возможных примесей олефиновых углеводородов пропусканием через концентрированную H_2SO_4, бромную воду и раствор NaOH. От следов воздуха этан очищался многократным перемораживанием и откачкой.

Скорость крекинга этана определялась по изменению общего давления, которое измерялось мембранным манометром и с помощью фоторегистра записывалось на фотобумаге.

Начальная скорость относилась к 0,5% превращения.

Было изучено изменение начальных скоростей с давлением в интервале давлений 10—700 *мм* рт. ст. при температурах 622, 630, 636, 655, 670 и 680°C.

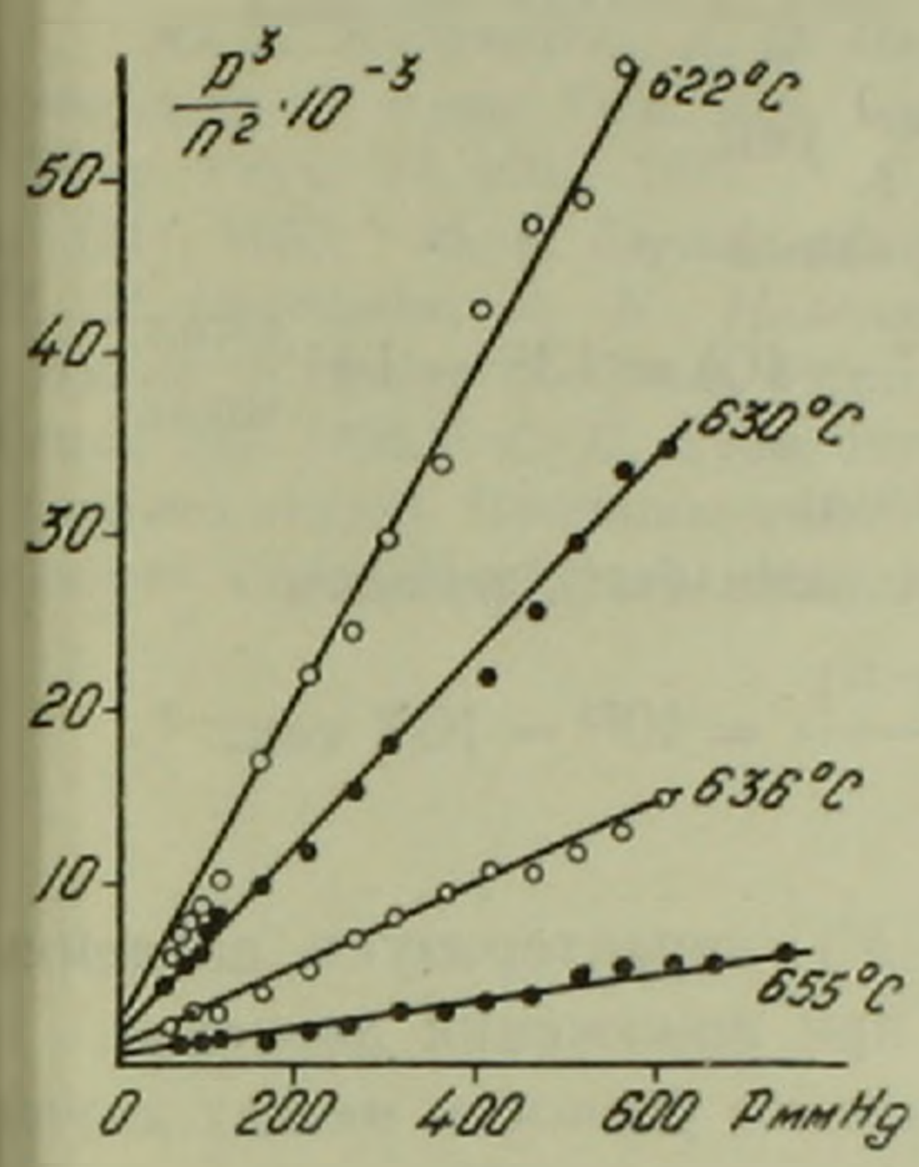
Формула (3) в координатах $\frac{P^3}{r^2}$ представляет собой параболу.

Из фиг. 1 видно, что данные по крекингу этана при температурах 622, 630, 636 и 655° укладываются на прямые линии в координатах $\frac{P^3}{r^2} - P$. Это возможно, если член $\gamma\beta = \frac{K_4}{K_3} \cdot \frac{K_2}{K_1} P$, определяющий параболическую зависимость при этих температурах, невелик по сравнению с единицей. Тогда

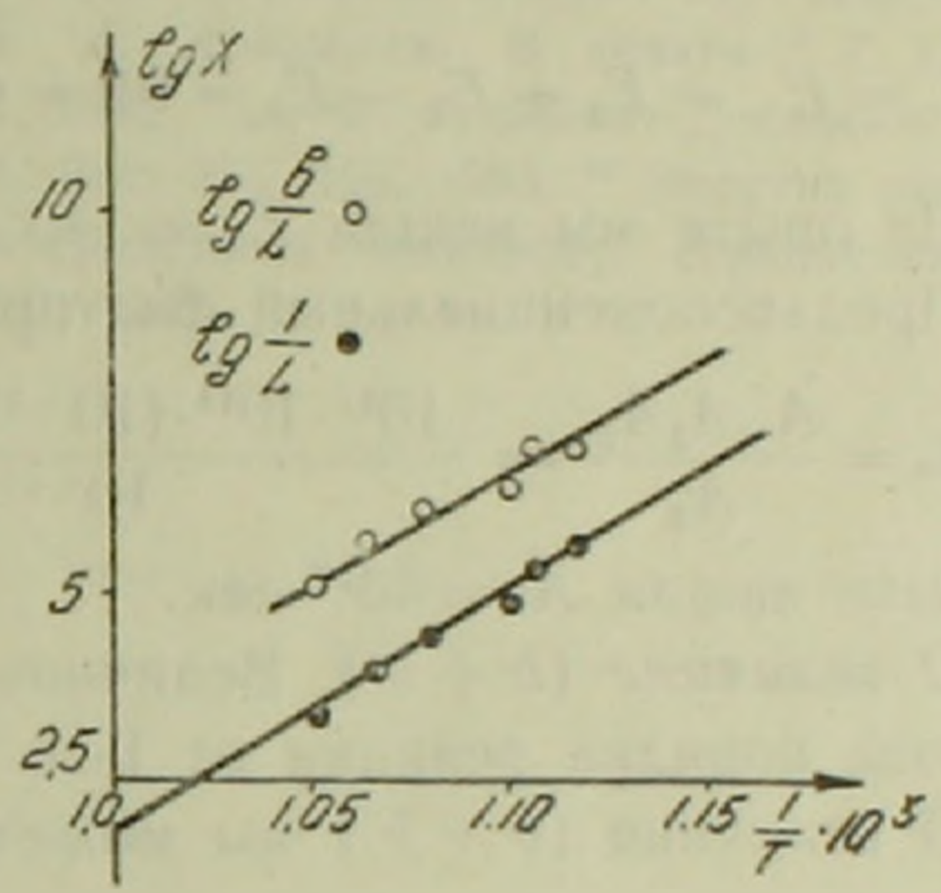
$$\frac{P^3}{r^2} = \frac{b + b' + P}{\alpha}. \qquad (4)$$

При температурах ниже 620°С параболическая зависимость становится заметной, т. е. член $\gamma\beta$ соизмеримым с единицей.

На фиг. 2 отложена логарифмическая зависимость от $\frac{1}{T}$ тангенсов угла наклона $\frac{1}{a}$ и отрезков $\frac{b+b'}{a}$, отсекаемых на оси ординат прямыми в координатах $\frac{P^3}{r^2} - P$.



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Тангенсы угла наклона и отрезки изменяются с температурой с с энергией активации $E_{\frac{1}{a}} = E_{\frac{b+b'}{a}} = 140 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$. Предэкспоненты соответственно равны: $A_{\frac{1}{a}} = 10^{-29}$ сек.$^{-2}$ $A_{\frac{b+b'}{a}} = 10^{-27,4}$ част.$^{-1}$ сек.$^{-2}$

Сравним полученные данные с литературными.

А) Энергия активации $E_{\frac{1}{a}}$.

$$a = \frac{K_{-}K_1K_2}{K_{3a}}$$

$K_1 = 10^{14} e^{-40000/RT}$ сек.$^{-1}$ ([3,4])

$K_2 = 6\cdot 10^{-12} e^{-6800/RT}$ сек.$^{-1}$ част.$^{-1}$ ([5])

$K_2' = 6\cdot 10^{-11} e^{-9400/RT}$ сек.$^{-1}$ част.$^{-1}$ ([6])

$K_3 = K_4 = 10^{-10}$ чат.$^{-1}$ сек.$^{-1}$ ([7]),

предэкспоненциальный фактор A_{-} вычисляли теоретически ([7,8]) и определяли экспериментально ([9]) $A_{-} = 10^{17}$ сек.$^{-1}$

Энергия активации E_{-} должна быть приблизительно равной энергии разрыва С—С связи в этане.

При Т = 293° $D(CH_3—CH_3) = 86$ ккал/моль ([10]). Энергия разрыва связи зависит от температуры

$$D_t - D_0 \simeq \left(\frac{n}{2} + 1\right) RT,$$

где n — увеличение поступательных и вращательных степеней свободы в реакции $C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_3$.

В области температур, при которых мы работали

$$D_{900} \simeq D_{293} + \left(\frac{6}{2} + 1\right) \times 2\,(900 - 293) = 91000 \text{ кал/мол}$$

$$\text{т. е. } K_\infty = 10^{17} e^{-91000/RT} \text{ сек.}^{-1}$$

Энергия активации α должна быть равной

$$E_\alpha = E_\infty + E_1 + E_2 - E_3 = 91 + 40 + (7 - 10) = 138 - 141 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}.$$

На опыте мы нашли $E_\alpha = 140$ ккал/моль.

Предэкспоненциальный фактор A_α должен быть равным

$$A_\alpha = \frac{A_\infty A_1 A_2}{A_3} = \frac{10^{17} \cdot 10^{14} \cdot (10^{-11} - 10^{-12})}{10^{-10}} = 10^{30} - 10^{29} \text{ сек.}^{-2}$$

На опыте нашли $A_\alpha = 10^{29}$ сек.$^{-2}$

О величине $(b + b')$. Величина $(b + b')$ характеризует давление перехода порядка реакции от 1-го к 3/2 при понижении давления.

О величине $(b + b')$ мы можем судить по разности между двумя прямыми линиями в координатах $\lg \frac{1}{\alpha} - \frac{1}{T}$ и $\lg \frac{b + b'}{\alpha} - \frac{1}{T}$. Из графика фиг. 2 видно, что прямые практически параллельны, параллельны, разность между ними равна $10^{1.6}$, т. е. $b + b' \simeq 40$ *мм* рт. ст.

Таким образом, из полученных в настоящей работе результатов следует, что в крекинге этана необходимо учитывать зависимость скорости зарождения от давления.

Выводы: 1) Изучена зависимость начальных скоростей крекинга этана от давления в интервале температур 680—620°С и давлений 10—700 *мм* рт. ст.

2) Предложена схема термического распада этана, учитывающая зависимость мономолекулярного распада от давления. Схема хорошо объясняет наблюдаемые на опыте закономерности.

Институт химической физики
Академии наук СССР

ՅՈՒ. Ի. ԿՈՒԴՐՅԱՎՑԵՎԱ, Վ. Ի. ՎԵԴԵՆԵԵՎ ԵՎ Հ. Մ. ՆԻԱԶՅԱՆ

Էթանի թերմիկ տարալուծման կինետիկան և մեխանիզմը (բարձր ջերմաստիճանային մարզ)

Ածխաջրածինների կրեկինգի մակրոկինետիկ օրինաչափությունները դեռևս բավարարիչ չպարզաբանված հարցեր են պարունակում։ Մասնավորապես չի բացատրված կրեկինգի սկզբնական արագությունների բարդ կախումը ճնշումից, ինքնաարգելակման բնույթը, ինհիբիտորների ազդեցությունը և այլն։

Ներկա աշխատանքում փորձ է արված հասկանալ կրեկինգի սկզբնական արագությունների կախումը ճնշումից՝ էթանի կրեկինգի օրինակի վրա։

Փորձերը կատարված են եղել սովորական ատատիկ վակուում սարքավորման վրա 680—820 -ում։ Ճնշումը ռեակցիոն սիստեմում փոփոխվել է 10 - 700մմ։ Այխատանքում առաջարկված է էթանի թերմիկ տարալուծման կախումը ճնշումից։ Առաջարկված սխեման լավ է բացատրում փորձնական տվյալները և դիտվող օրինաչափությունները։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Ю. И. Кудрявцева, Б. П. Павлов, В. И. Веденеев,* ЖФХ (в печати). [2] *И. Н. Парнелл, С. П. Куин,* Proc. Roy. Soc. 270, 267, 1962. [3] *С. Бивотер, Е. В. Р. Стеси,* J. Chem. Phys. 19, 326, 1951. [4] *А. Ф. Тротман-Дикенсон, И. А. Керр.* J. Chem. Soc. 1611, 1960. [5] *М. Р. Берли, Д. И. Ле-Рой,* J. Chem. Phys. 20, 200, 1952. [6] *Н. И. Парсамян, А. Б. Налбандян, Э. А. Аракелян.* В печати. [7] *Т. С. Ри, Н. Иринг, Т. Фаско,* J. Chem. Phys. 36, 281, 1962. [8] *А. Ф. Тротман-Дикенсон,* Gas kinetics, 125, 1955. [9] *С. П. Куин,* Proc. Roy. Soc. 275, 190, 1963. [10] Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, справочник под редакцией В. Н. Кондратьева, Изд. АН СССР, 1962.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян и А. Л. Самвелян

Температурная зависимость скорости реакции персульфат—триэтаноламин

(Представлено академиком АН Армянской ССР М. А. Тер-Карапетяном 6/XII 1963)

Ранее нами было установлено ([1]), что в присутствии аминов, в водных растворах и при комнатных температурах персульфат распадается с измеримой скоростью. Из изученных нами аминов особый интерес представлял триэтаноламин. В его присутствии не только скорость распада персульфата больше, но эта реакция протекает сложным механизмом, по всей вероятности из-за промежуточного образования свободных аминных радикалов и ион-радикалов SO_4^-. ([2]). Механизм этой реакции сильно зависел от температуры и от начальных концентраций реагентов.

Впервые Бартоломэ и Герренс ([3]), измеряя в эмульсии скорость полимеризации стирола инициированной системой персульфат-триэтаноламин, установили, что бимолекулярная реакция персульфат-триэтаноламин протекает примерно в 100 раз быстрее, чем мономолекулярный термический распад одного персульфата. Пользуясь данными скорости инициирования полимеризации стирола, они вычислили энергию активации реакции, протекающей между персульфатом и триэтаноламином. Она оказалась 7,7 *ккал/м*. Виду того, что это значение невероятно, упомянутые авторы вводят поправку, учитывая разность в значениях энергии активации термического, гомолитического распада персульфата, найденного ими ($E_1 = 24{,}9$ *ккал/м*), а также Кольтгофом и Миллером ($E_2 = 33{,}5$ *ккал/м*). Таким образом, они считают, что энергия активации реакции персульфат-триэтаноламин должна быть 16,3 *ккал/м* ($7{,}7 + (33{,}5 - 24{,}9)$. Данные работы ([3]) не вытекают из прямого измерения скорости реакции персульфат-триэтаноламин, поэтому они не могут быть очень надежны.

В настоящем сообщении изложены данные об энергии активации этой реакции, вычисленные на основании прямого измерения скорости реакции персульфат-триэтаноламин.

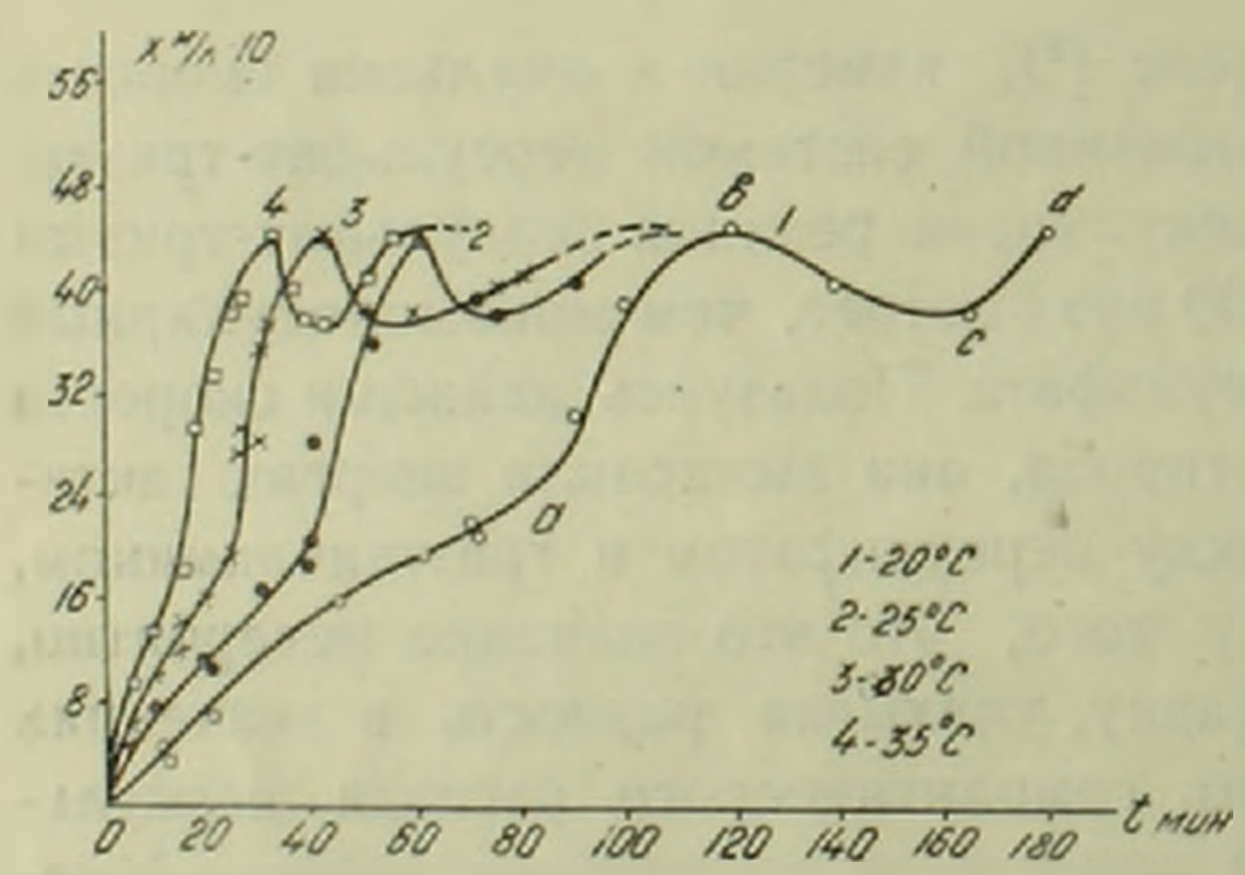
Растворы приготовлялись на бидистилляте, полученном в пирексовом аппарате. Температура термостата поддерживалась постоянной с

точностью $\pm 0{,}05°C$. В отличие от предыдущих работ персульфат был очищен пятикратной перекристаллизацией из бидистиллята. Чистота 99,98% (по иодометрическому анализу). Триэтаноламин был трижды перегнан под остаточным давлением 3 *мм* рт. ст. Чистота проверялась сравнением физико-химических констант с имеющимися в литературе данными, а также ацидиметрически (индикатор метил рот). За скоростью реакции следили, в одном случае определяя убыль концентрации персульфата иодометрически, а в другом триэтаноламина ацидиметрически. При проведении опыта в атмосфере азота, содержащего 0,05% кислорода, водные растворы персульфата и триэтаноламина замораживались сухим льдом и подвергались откачке 3—4 раза.

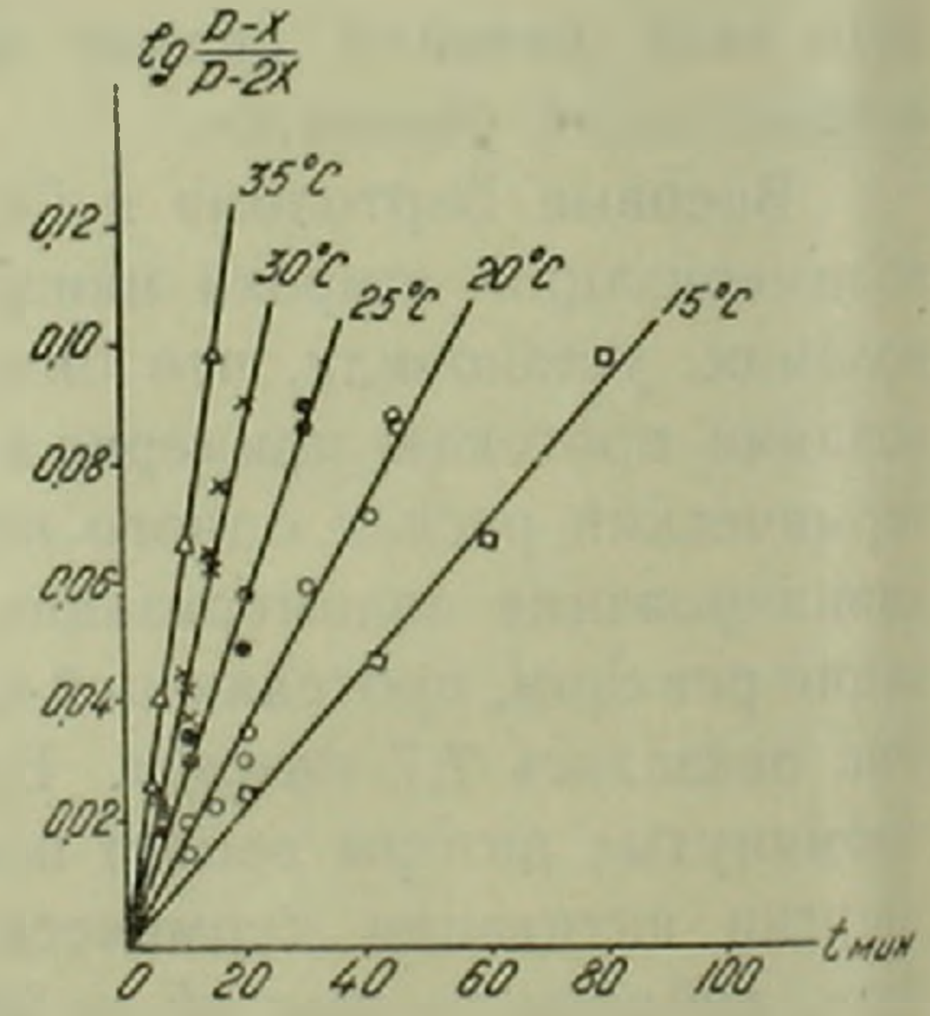
На фиг. 1 приведены кинетические кривые реакции, проведенной в присутствии воздуха при температурах 20, 25, 30 и 35°C и при начальных концентрациях реагентов: $(P)_0 = (A)_0 = 0{,}01$ M. Как видно, кинетические кривые расхода персульфата калия во времени в указанном интервале температур состоят из четырех участков: сравнительно медленного (*Oa*), самоускоряющегося (*ab*), ниспадающего (*bc*), указывающего на образование или накопление промежуточного вещества, окисляющего иодистый водород и снова восходящего (*cd*), указывающего на расходование этого промежуточного вещества.

Ввиду сложности кинетической картины реакции мы ограничились в этом сообщении исследованием только начальной части *Oa*.

Как следует из фиг. 2, эта часть описывается уравнением:



Фиг. 1.



Фиг. 2.

$$\frac{dx}{dt} = k\,(P - x)\,(A - 2x).$$

Это обычное уравнение второго порядка, общее для всех реакций, где амины взаимодействуют с перекисями (простым механизмом) по схеме Гамбаряна ([4]) и Чалтыкяна ([5]).

По данным табл. 1 вычислены энергия активации и предэкспонент начального периода реакции персульфат-триэтаноламин в водном растворе, находящемся в среде воздуха.

Таблица 1

	T°K	288	293	298	303	308
Анализ по персульфату	$k \cdot 10^3$ $\frac{л}{моль}$ мин.$^{-1}$	1,20	1,86	3,00	4,40	7,0
Анализ по триэтаноламину	$k \cdot 10^3$ $\frac{л}{моль}$ мин.$^{-1}$	—	1,79	3,00	4,80	7,5

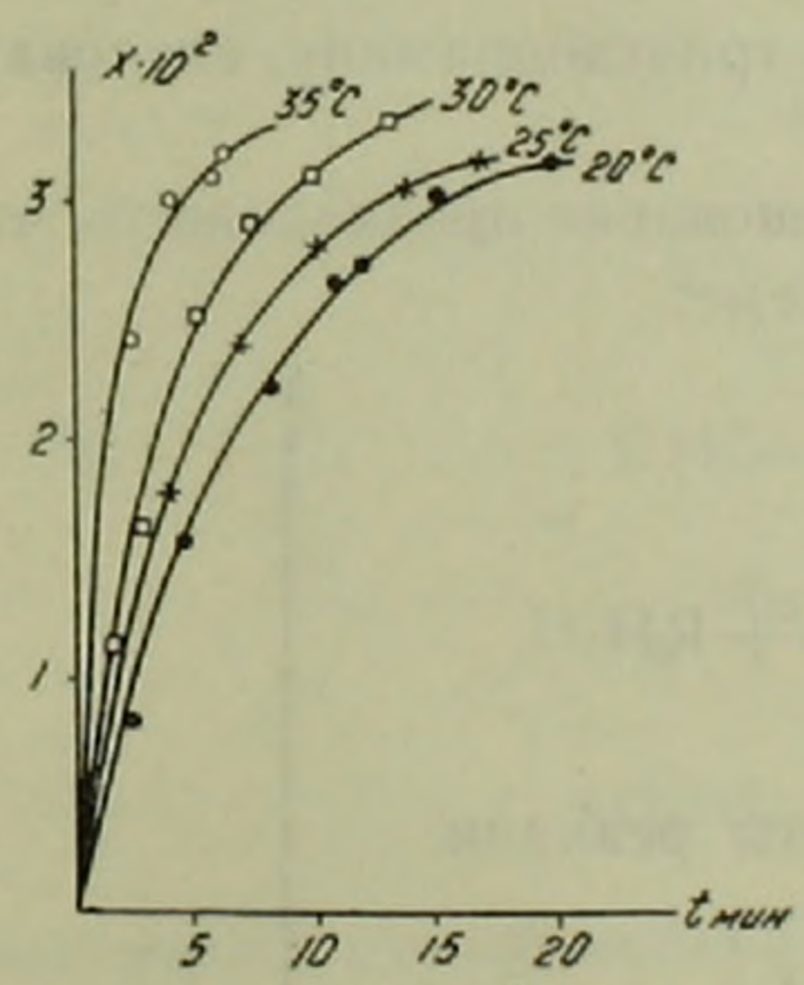
Данные эти удовлетворяют уравнению Аррениуса и

$$k = 3.55 \cdot 10^8 \exp\left(-15100/RT\right) \frac{л}{моль} \text{ мин}^{-1}.$$

Из-за сложности реакции необходимо было следить за ходом ее по убыли концентрации как персульфата, так и триэтаноламина во времени. Значения констант скорости приведены в табл. 1. Энергия активации в обоих случаях оказалась равной 15,1 ккал/моль.

Интересно было выяснить, чем обусловлено образование промежуточного вещества, по-видимому, перекисного типа. Для этой цели опыты ставились в атмосфере азота.

Как следует из фиг. 3, реакция не только значительно ускоряется (примерно в 10 раз), но и снимается область самоускорения. Кроме того, иодометрический анализ не показывает образования промежуточной пе-



Фиг. 3.

Фиг. 4.

рекиси. Не наблюдается также отклонения от второго порядка почти до полного расходования триэтаноламина или при равных начальных концентрациях 50% персульфата (фиг. 4). Отсюда можно заключить, что в акте образования промежуточной перекиси принимает участие кислород воздуха. Известно, что молекулярный кислород может образовать перекисные соединения в большинстве случаев тогда, когда в системе имеются свободные радикалы по актам:

$$A\cdot + O_2 \rightarrow AO_2\cdot$$
$$AO_2\cdot + AH \rightarrow AOOH + A\cdot,$$

причем такой процесс имеет цепной характер, часто приводящий к вырожденному разветвлению вследствие гомолитического распада АООН. Исследование скорости реакции в атмосфере азота показало, что энергия активации не меняется: 15,1 ккал/моль и увеличение скорости процесса в отсутствии кислорода обусловлено возрастанием значения предэкспонента (данные табл. 2 удовлетворяют уравнению Аррениуса).

Таблица 2

T °K	203	298	303	308
$k \cdot 10^2$ $\frac{л}{моль}$ мин.$^{-1}$	1,66	2,50	3,50	6,00

$$k_{в\ азоте} = 2{,}8 \cdot 10^9 \exp\left(-15100/RT\right) \frac{л}{моль} \text{ мин.}^{-1}$$

Реакцией динитрофенилгидразина установлено образование вещества, содержащего карбонильную группу в продуктах реакции как в азоте, так и в присутствии кислорода. Это говорит о том, что в обоих случаях первичные акты реакции одни и те же: комплексообразование между персульфатом и триэтаноламином, последующим распадом его, приводящим к образованию свободных аминных и $SO_4^- \cdot$ радикалов.

Изменением начальной концентрации триэтаноламина в интервале $(0{,}5—6{,}0) \cdot 10^{-2}$ M нами установлено, что в части Оа кинетической кривой реакция строго первого порядка по триэтаноламину, следовательно, и по персульфату.

Вышеуказанные факты дают нам основание предположить, что в атмосфере азота реакция протекает по схеме:

$$\left.\begin{array}{ll}
1) & A + P \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AP \\
 & AP \xrightarrow[H_2O]{k_2} A\cdot + R\cdot + RH \\
 & A\cdot + P \xrightarrow{k'_3} R\cdot + \text{продукты реакции} \\
 & R\cdot + A \xrightarrow{k''_3} RH + A\cdot \\
 & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
 & \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
 & A\cdot + R\cdot \xrightarrow{k_4} RH + \text{альдегид}
\end{array}\right\} \quad (A)$$

Применение условия стационарности приводит к уравнениям:

$$\frac{d(A\cdot)}{dt} = k_2(AP)(H_2O) - k'_3(A\cdot)(P) + k''_3(R\cdot)(A) - k_4(A\cdot)(R\cdot) = 0$$

$$\frac{d(R\cdot)}{dt} = k_2(AP)(H_2O) + k'_3(A\cdot)(P) - k''_3(R\cdot)(A) - k_4(A\cdot)(R\cdot) = 0$$

$$\frac{d(\mathrm{AP})}{dt} = k_1(\mathrm{A})(\mathrm{P}) - k_{-1}(\mathrm{AP}) - k_2(\mathrm{H_2O})(\mathrm{AP}) = 0.$$

Предполагая, что $k_3''(\mathrm{R}\cdot)(\mathrm{A}) \cong k_2'(\mathrm{A}\cdot)(\mathrm{P})$ и скорость реакции обусловлена актом (3′), т. е. $w = k_3'(\mathrm{A}\cdot)(\mathrm{P})$ [или актом (3″)], получаем:

$$w = k(\mathrm{A})(\mathrm{P}),$$

где

$$k = k_1 \left| \frac{k_3' \cdot k_3''(\mathrm{H_2O})}{k_4 [k_{-1} + k_2(\mathrm{H_2O})} \right|^{1/2}$$

Приведенная нами схема указывает на второй порядок реакции.

2) В присутствии кислорода: в начале повторяются акты (А), но одновременно реакция осложняется кислородом. По-видимому, действие кислорода можно объяснить актами:

$$\mathrm{AP} + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_5} \mathrm{AOO}\cdot + \mathrm{R}\cdot + \mathrm{RH}$$

$$\mathrm{A}\cdot + \mathrm{O_2} \xrightarrow{k_6} \mathrm{AOO}\cdot \qquad (\text{Б})$$

$$\mathrm{AOO}\cdot + \mathrm{AH} \xrightarrow{k_7} \mathrm{AOOH} + \mathrm{A}\cdot$$

. . . . . .

$$\mathrm{AOO}\cdot \xrightarrow[k_8]{\text{изомеризация}} \mathrm{HO}\cdot + \mathrm{HCHO} + \mathrm{RHCO}$$

$$\mathrm{AOOH} \xrightarrow[k_9]{} \mathrm{AO}\cdot + \mathrm{HO}\cdot \qquad (\text{В})$$

$$2\,\mathrm{AO}\cdot \xrightarrow{k_{10}} \mathrm{AOOA} \qquad (\text{Г})$$

$$2\,\mathrm{HO}\cdot \xrightarrow{k_{11}} \mathrm{H_2O_2}$$

$$\mathrm{H_2O_2} \xrightarrow{k_{12}} \mathrm{H_2O} + 1/2\,\mathrm{O_2} \qquad (\text{Д})$$

$$\mathrm{AOOH} \xrightarrow{k_{13}} \mathrm{A_2} + \mathrm{O_2}.$$

Приведенной схемой можно качественно объяснить наблюдаемый ход расхода перекиси.

Акты (А) общие в азоте и в воздухе. Они относятся к области *Oa*, где реакция протекает вторым порядком и с одинаковой энергией активации.

Акты (Б) показывают специфическое действие кислорода. Предполагается образование гидроперекисного радикала $\mathrm{AO_2}$, приводящего к образованию гидроперекиси AOOH. Замедление реакции в присутствии кислорода, по-видимому, обусловлено заменой аминных радикалов сравнительно малоактивными радикалами $\mathrm{AO_2}$. Ускорение реакции может быть объяснено актом (В); это область «ав». Акты (Г) вероятны потому, что они предполагают накопление перекисей в системе (область «*вс*»).

Наконец, актами (Д) расходуются все перекиси, имеющиеся в системе (область «*сд*»).

Выводы: 1) Установлено, что кислород замедляет реакцию персульфат-триэтаноламин. Он осложняет также ее механизм.

2) Энергия активации начального периода реакции не меняется при проведении реакции в присутствии кислорода и в атмосфере азота. Она равна 15,1 *ккал/м*.

3) Удельная скорость убыли концентраций как персульфата, так и триэтаноламина почти одинакова.

4) При реакции в присутствии кислорода предполагается образование промежуточного вещества перекисного типа.

5) Приведены вероятные схемы реакции, качественно объясняющие установленные факты.

Ереванский государственный
университет

Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ն. Բ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ ԵՎ Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ

Պերսուլֆատ-տրիէթանոլամին ռեակցիայի արագության կախումը ջերմաստիճանից

Նախկինում կատարած մեր հետազոտությունները բերել են այն եզրակացության, որ տրիէթանոլամինի ներկայությամբ, սենյակային ջերմաստիճանում պերսուլֆատը մեծ արագությամբ քայքայվում է առաջացնելով միջանկյալ ազատ ռադիկալներ։

Ներկա աշխատանքով պարզվեց, որ թթվածինը ոչ միայն դանդաղեցնում է, այլ նաև բարդացնում է հիշյալ ռեակցիայի ընթացքը։ Կինետիկական անալիզը ցույց է տալիս, որ ռեակցիայի ընթացքում սիստեմում առաջանում և կուտակվում է մի միացություն, որն ընդունակ է իոն առաջացնելու կալիումի իոտիտից։ Ազոտի միջավայրում այդպիսի միացության բացակայությունը հանգեցնում է այն եզրակացության, որ ռեակցիայի սկզբնական տիրույթում գոյանում է ամինային ռադիկալ, որը փոխազդելով թթվածնի հետ հիտրոպերօքսիդ է առաջացնում։

Հետաքրքիր է այն հանգամանքը, որ ռեակցիայի սկզբնական տիրույթը նկարագրվում է պարզ, երկրորդ կարգի հավասարումով անկախ այն բանից, թե ռեակցիան ընթանում է օդում թե ազոտի միջավայրում։ Այդ տիրույթի համար ակտիվացման էներգիան նույնպես նույնն է և հավասար 15,1 կկալ/մոլ։

Թթվածնի դանդաղեցնող ազդեցությունը բացատրվում է նրանով, որ ամինային ռադիկալը փոխարկվում է համեմատաբար պասսիվ AO_2 *հիտրոպերօքսիդային ռադիկալի։*

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Н. М. Бейлерян, О. А. Чалтыкян.* ДАН АрмССР, 31, 147 (1960). [2] *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян.* ДАН АрмССР 31, 73 (1960). [3] *Е. Бартоломэ,* и *Х. Герренс.* Z. Elektro. 61, 522 (1957). [4] *С. Гамбарян.* Изв. Гос. ун-та АрмССР, 1, 17 (1925). [5] *О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян.* Изв. АН АрмССР, серия 11, 153 (1958)

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ГЕОХИМИЯ

Э. А. Сагателян и Л. Н. Гриненко

Новые данные об изотопном составе серы в пиритах колчеданных месторождений Северной Армении

(Представлено академиком АН Армянской ССР С. С. Мкртчяном 7/III 1964)

Изучению изотопного состава серы в сульфидных рудах в последнее время уделяется большое внимание. Ознакомление с опубликованной литературой [1-9] показывает, что зачастую значение полученных определений умаляется в силу несистематически подобранного материала. Материал этот в лучшем случае отображает значение изотопного состава серы в сульфидных рудах различных текстур и структур и редко когда представляет собой определения изотопного состава в закономерно сменяющихся парагенезисах минералов в пределах определенных месторождений[7,8]. Нами на примере изучения колчеданных месторождений Северной Армении была сделана попытка оценить значения изотопных соотношений по стадиям минерализации и, следовательно, по закономерно сменяющимся парагенезисам.

Как известно, в пределах Северной Армении выделяются две резко разновозрастные группы колчеданных месторождений юрского (Алаверди, Шамлуг, Ахтала) и среднеэоценового (Тандзут, Чибухлы) возрастов.

Указанные месторождения пространственно и генетически связаны с одновозрастными эффузивно-интрузивными комагматическими комплексами.

Для колчеданной минерализации в целом характерно проявление следующих трех стадий минерализации: серноколчеданной, медной и полиметаллической. В зависимости от месторождения на них бывают проявлены те или иные стадии. Для начала на определение изотопов серы были отобраны пириты с разных месторождений, приуроченные к разным стадиям минерализации. Определение изотопного состава серы производилось в ГЕОХИ АН СССР. Точность определения δS^{34} колеблется в пределах $\pm 0{,}5\%$. Отношение S^{32}/S^{34} рассчитано по формуле

$$(S^{32}/S^{34}_{\text{обр}}) = (S^{32}/S^{35})_{\text{ст}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{\delta S^{32}}{1000}}.$$

За стандартные отношения S^{32}/S^{34} принято $S^{32}/S^{34}_{\text{ст}} = 22{,}22$.

Международным стандартом принят изотопный состав троилитной серы метеоритов, для которой $\delta S^{34} = 0{,}000$ и $S^{32}/S^{34} = 22{,}22$.

Сравнительная характеристика изотопных соотношений по пиритам разных месторождений приведена в таблице.

Изотопный состав серы пиритов колчеданных месторождений Северной Армении

Название месторождения	Возраст оруденения	Стадии минерализации					
		Серноколчеданная		Медная		Полиметаллическая	
		δS^{34}	S^{32}/S^{34}	δS^{34}	S^{32}/S^{34}	δS^{34}	S^{32}/S^{34}
Шамлуг	Верхняя юра	—	—	+2,0	22,18	—	—
Ахтала	»	+0,8	22,20	—	—	+3,2	2,15
Тандзут	Сред. эоцен	+0,2	22,22	—	—	—	—
Чибухлы	»	—0,7	22,23	+2,4	22,17	—	—

Как видно из приведенной таблицы, наблюдается определенная закономерность в фракционировании серы в сторону увеличения тяжелого изотопа S^{34} в пиритах более поздних стадий рудного процесса δS^{34} — 0,8 — 2,0 — 3,2. S^{32}/S^{34} — 22,20 — 22,18 — 22,15.

Фракционирование это является первичным, обусловленным физико-химическими условиями отложения руд, и дальнейшим возрастным изменениям не подлежит. Об этом явно свидетельствуют сходство изотопных соотношений S^{32}/S^{34}, соответствующих гечераций пирита, приуроченных к резко разновозрастным месторождениям. 22,20 (Ахтала)—22,22 (Чибухлы); 22,18 (Шамлуг)—22,17 (Чибухлы). Обусловлено ли фракционирование серы неоднородностью магматических очагов (на разных глубинах которых могла концентрироваться сера неодинакового изотопного состава) или оно является результатом изменения окислительно-восстановительного потенциала среды по мере развития рудного процесса, покажут дальнейшие исследования, начатые нами по изучению изотопного состава серы рудных месторождений Армении.

Институт геологических наук
Академии наук Армянской ССР

Է. Ա. ՍԱՂԱԹԵԼՅԱՆ ԵՎ Լ. Ն. ԳՐԻՆԵՆԿՈ

Նոր տվյալներ Հյուսիսային Հայաստանի կոլչեդանային հանքավայրերի պիրիտների ծծմբի իզոտոպային կազմի վերաբերյալ

Տարբեր հանքավայրերի տարբեր ստադիաների պիրիտների ծծմբի իզոտոպային հարաբերության ուսումնասիրությունը ցույց է տվել, որ դիտվում է ծծմբի իզոտոպների թորդատման որոշակի օրինաչափություն, այն է՝ S^{34} ծանր իզոտոպի քանակության հանքա-առաջացման պրոցեսի ուշ ստադիաներում ավելանում է (δS^{34} — 0,8—2,0—3,2 S^{32}/S^{34}—22,20—18,22—22,15)։ Այդ թորդատումն ունի առաջնային բնույթ և պայմանավորված է հանքանյութերի ձևավորման ֆիզիկա-քիմիական պայմաններով, որից հետ

ժամանակի ընթացքում փոփոխման չի ենթարկվում։ Այդ մասին վկայում է S^{32}/S^{34} հարաբերակցությունը տարբեր հասակի հանքավայրերի պիրիտների համապատասխան գենեբացիաների համար՝ 22,20 (Ախթալա) և 22,22 (Զիրուխլի), 22.18 (Շամլուգ) և 22,17 (Զիրուխլի)։

Պայմանավորված է արդյոք ծծմրի նման թորդատումը մագմատիկ օջախի անհամասեռությամբ, թե միջավայրի օքսիդացման-վերականգնման պոտենցիալի փոփոխությամբ հանքային պրոցեսի զարգացման ընթացքում, ցույց կտան հետագա ուսումնասիրությունները։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. П. Виноградов, М. С. Чупахин, Б. А. Гриненко*, „Геохимия", № 4, 1956. [2] *А. П. Виноградов, М. С. Чупахин, В. А. Гриненко*, „Геохимия", № 3, 1957. [3] *Уэйн Ю. Олт*, Изотопное фракционирование серы в геохимических процессах. Сб.: Геохимич. исследования, Изд. ИЛ, М., 1961. [4] *Дж. Л. Калп, У. Ю. Олт, Х. У. Фили*, Относительное содержание изотопов серы в сульфидных минералах. Сб.: Проблемы эндогенных месторождений, Изд. ИЛ, М., 1960. [5] *М. Л. Иенсен*, Изотопы серы и парагенезис минералов. Сб.: Проблемы эндогенных месторождений, Изд ИЛ, М., 1960. [6] *М. Л. Иенсен*, Изотопы серы и месторождения гидротермальных минералов, Изд. ИЛ, М., 1960. [7] *Н. В. Петровская, Л. Н. Гриненко, М С. Чупахин*, „Геохимия", № 8, 1958. [8] *Н. В. Петровская*, „Геология рудных месторождений", № 2, 1958. [9] *Н. В. Петровская, Л. Н. Гриненко*, „Геология рудных месторождений", № 2, 1962.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ТЕКТОНИКА

С. К. Арзуманян и Г. П. Симонян

О новейшей тектонике Приараксинского соленосного бассейна

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР А. А. Габриеляном 16/I 1964)

Приараксинский соленосный бассейн является одной из наложенных структурных депрессий, возникших в миоценовое время в пределах Среднеанатолийской цепи срединных массивов.

В пределах Араксинской области срединного массива, охватывающего Карское и Ленинаканское плато, а также Араратскую и Нахичеванскую низменности и сопредельные с ними районы, имеется несколько наложенных мульд (Ереванская, Приараксинская, Нахичеванская, Хойская, Карская, Ленинаканская, Эрзрумская, Олтинская, Гасанкалинская), возникших в миоцене и заполненных мощными молассовыми отложениями аквитанского яруса и гипсоносно-соленосными образованиями среднего-верхнего миоцена и несогласно перекрывающими их озерно-речными и вулканогенными образованиями плиоцена и антропогена.

Армянский блок срединного массива наподобие центральных массивов Анатолии (Эгейского и Галатского) и Ирана представляет собой область возвышенных плато, имеющую свою собственную историю геологического развития, которая сводится в основном к колеблению, разломам и складкообразованию в окаймляющих зонах опусканий и морских трансгрессий. Армянский срединный массив контролировал направление горных сооружений Малого Кавказа.

Приараксинский соленосный бассейн отделяется от одновозрастного Ереванского соленосного бассейна Паракар-Енгиджинским погребенным горстовым поднятием ([1,2]), а от Нахичеванского прогиба Арарат-Хорвирабским палеозойским выступом. С юга он ограничивается хребтом Армянский пар, по северному борту которого, по данным Г. Абиха ([3]), проходит региональное тектоническое нарушение с опущенным северным крылом.

В северо-западном направлении (в направлении г. Кульп) мощная толща среднемиоценовых соленосных пород центральной части Араратской долины посредством разрыва смыкается с мощной песчано-глинистой толщей верхнего миоцена, которая перекрывается маломощной толщей (250 *м*) каменной соли, завершающей разрез верхного миоцена.

Таким образом, Приараксинский соленосный бассейн с севера и юга окаймлен крупными тектоническими нарушениями и представляет собой грабен-синклинорий, заполненный олигоцен-миоценовыми терригенными, молассовыми и гипсоносно-соленосными образованиями с суммарной мощностью 3500—4000 *м*. Субстратом этого мощного молассового комплекса являются сильно складчатые разновозрастные образования морского среднего и нижнего олигоцена, нижнего палеогена, верхнего мела, верхнего триаса, верхнего палеозоя, а в отдельных случаях также метаморфические сланцы эопалеозоя.

В последние годы в пределах Приараксинского района пробурено большое количество скважин, которые дали ценный материал, позволяющий судить о неотектонических движениях этого района.

В морфологическом отношении наиболее глубоко опущенная часть района приурочена к руслу реки Аракс, однако по данным бурения глубоко прогнутая часть фундамента долины не всегда соответствует руслу реки.

Так, например, мощность плиоценовых и антропогеновых образований в разразе скважины, пробуренной у станции Масис на расстоянии 2—3 *км* севернее реки Аракс, составляет 234 *м*, в разрезе скважины у сел. Зейва их мощность достигает 341 *м*, в разрезе Кархунской скважины —283 *м*, в Аразапе—253 *м*.

Сопоставление приведенных данных показывает, что мощность плиоценовых и антропогеновых образований возрастает не в сторону реки Аракс, а наоборот, их мощность увеличивается к северу от реки — между селениями Масис, Хатунарх и Зайва. Севернее этого района снова наблюдается уменьшение мощностей отложений, причем не только плиоценовых и антропогеновых, но и более древних—палеогеновых и неогеновых. Здесь, в ряде случаев, выпадают из разреза даже целые стратиграфические единицы.

Так, если мощность гипсоносно-соленосных образований в разрезе скважины у станции Масис достигает 1300 *м*, то она полностью выпадает из разреза Тазагюхской скважины. Аналогичная картина наблюдается и с образованиями верхного миоцена, мощность которых в Масисской и Зейвинской скважинах достигает 300 *м* и более, а в скважинах Звартноца, Паракара, Арбата, Енигиджи, Тазагюха и др. они полностью выпадают из разреза. Уменьшение мощностей отложений и выпадание из разреза некоторых стратиграфических единиц свидетельствует о горстовом характере этой зоны, что подтверждается также данными грави-магнитной и сейсмо-разведочных работ.

Бурением установлено, что эопалеозойский субстрат залегает здесь на глубине 500—1000 *м*. Кроме того, грави-магнитной разведкой установлено, что по южному и северному бортам этого приподнятого района проходят разломы глубокого заложения, которые возникли в начале верхнего мела и придали поднятию горстовый характер.

Как уже отмечалось, севернее района селений Масис, Хатунарх и Зейва в пределах горстового поднятия снова наблюдается уменьшение мощности плиоценовых и антропогеновых образований.

В разрезе Тазагюхской скважины мощность указанных образований составляет 30 *м*, в Арбате—108 *м*, в Паракаре—40 *м*. Следовательно, в плиоцен-постплиоценовое время зона наибольшего погружения располагалась в районе Масис, Хатунарх и Зейва.

Результаты бурения подтверждаются морфометрическими данными. Так, р. Аракс в пределах описываемого района протекает по южной части Араратской долины. Если следить за палеоруслом р. Аракс, то можно заметить, что в недавние времена она протекала несколько севернее, через районы древней столицы Армении—Армавир и селения Ерасхаун и Аракс. Эти данные также свидетельствуют о том, что центральная часть района испытывала погружения.

Река Раздан до южной окраины сел. Арбат протекает с севера на юг. При этом, до развалины Урартской крепости Кармир-Блур, она протекает по узкому каньону, а южнее, в пределах Паракар-Енгиджинского горстового поднятия, она также протекает с севера на юг, но уже не по каньону, а по корытообразному руслу параллельно р. Аракс. Это обстоятельство также подтверждает тенденцию воздымания в настоящее время Паракар-Енгиджинского поднятия. Об этом же свидетельствуют погружающиеся в южном направлении молодые террасовые образования, распространенные на южном борту этого горста.

Аналогичную картину обнаруживает р. Касах.

Река Сев-джур в своем верхнем течении протекает параллельно р. Аракс, а у сел. Хатунарх круто поворачивает на юг и спускается до сел. Мецамор, которое расположено у р. Аракс и здесь, у устья р. Сев-джур, последняя поворачивает на восток и опять течет параллельно рр. Аракс и Раздан.

Параллельное течение с частыми крутыми поворотами и блуждание русел рек Аракс, Сев-джур и Раздан в районе сс. Хатунарх, Масис, Ранчпар и др., по всей вероятности, является результатом воздымания толщи каменой соли, мощность которой здесь колеблется от 900 до 1300 *м*.

Наличие соляной тектоники фиксируется также в сильных колебаниях отметок кровли гипсоносно-соленосной толщи, которая по данным буровых скважин, достигает 300 *м*, а также в частых изменениях угла падения пород соленосных и вышележащих образований в пределах от 1 до 15°. Весь приведенный материал свидетельствует о наличии соляной тектоники в Приараксинском бассейне, активно проявляющейся также в современную эпоху.

На зачаточное состояние развития соляных структур Приараксинского бассейна указывают также данные сейсморазведки, согласно которым гипсоносно-соленосные и вышележащие слои гофрированы очень слабо.

На основании морфологических данных можно предполагать, что соляные структуры района имеют антиклинальное строение, протяженность которых колеблется в пределах 4—10 *км*, а ширина 2—3 *км*.

Соляные структуры района имеют северо-восточное или близширотное простирание.

Отметим, что Приараксинский соленосный бассейн достаточно четко обосабливается на картах аномалий силы тяжести ([1]).

Сейсмические толчки силой от 2—3 и до 7—8 баллов, имевшие место за исторический период как в Приараксинском районе, так и во всей Араратской котловине следует ставить в прямую связь с дифференциальными глыбовыми движениями субстрата рассматриваемого срединного массива и осложняющих их сбросовых нарушений.

Следует отметить, что мощность надсолевого комплекса верхнемиоценовых и плиоплейстоценовых отложений достигает во многих случаях 700—1000 *м*, чем и обеспечивается возможность перетекания и экструзии каменной соли на участках нарушения сплошности перекрывающих свит.

Управление геологии и охраны надр
при Совете Министров Армянской ССР
Ереванский государственный университет

Ս. Կ. ԱՐԶՈՒՄԱՆՅԱՆ ԵՎ Գ. Պ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ

Մերձարաքսյան ավազանի նորագույն տեկտոնիկայի մասին

Մերձարաքսյան ավազանը հանդիսանում է Անտիկովկասի և Հայկական պարլեռնաշղթայի միջև գտնվող միջանկյալ մասսիվի վրա տեղավորված ստրուկտուրային էլեմենտներից մեկը, որը շրջափակված է տեկտոնական խախտման գծերով և ներկայացնում է իրենից գրաբեն սինկլինոր, լցված դատ-պալեոցենյան, օլիգոցենի, միոցենի մոլասային ավազաններ նստվածքներով, որոնց ընդհանուր հզորությունը կազմում է 3500—4000 մետր։

Մորֆոլոգիական տեսակետից շրջանի համեմատաբար իջեցված մասը համընկնում է Արաքս գետի հունի հետ։ Սակայն փորված հորատանցքերը ցույց են տալիս, որ պլիոցենի և անտրոպոգենի նստվածքների հզորությունը աճում է ոչ թե դեպի Արաքս գետը, այլ ընդհակառակը՝ նրանից դեպի հյուսիս։ Այսպես, օրինակ, հորատանցքերից ստացված տվյալները հաստատում են այն մասին, որ պլիոցենի և անտրոպոգենի ժամանակ շրջանի խորասուզված մասը տեղավորված է եղել Մասիս, Խաթունարխ և Զնյվա գյուղերի միջև։ Պլիոցենսպոտպլիոցենյան և սարմատի հասակի նստվածքների ծանրության աղդեցության տակ միջին միոցենի ավազաբեր շերտերը սկսում են վեր բարձրանալ առաջացնելով ավազային անտիկլինալներ։

Հորատանցքերի տվյալները հաստատվում են նաև գեոֆիզիկական ուսումնասիրություններով։ Նոր ավազային ստրուկտուրաներ հայտնաբերելու ու նրանց ուսումնասիրման գործում երկրաբանական ու գեոֆիզիկական մեթոդների հետ մեկտեղ վճռական դեր կարող են խաղալ նաև գեոմորֆոլոգիական կրիտերիաներ։ Կարելի է ենթադրել, որ ինչպես մերձարաքսյան, այնպես էլ մերձերևանյան ճեղքվածքներում պատմական ժամանակաշրջանում տեղի ունեցած երկրաշարժերը (2—8 բալային) գենետիկորեն կապված են նրա կոնսոլիդացված հիմքի բեկորային շարժումների և ավազային ստրուկտուրաների կազմավորման պրոցեսների հետ, որոնք մինչև այժմ էլ շարունակվում են։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *А. Т. Асланян*, Региональная геология Армении, Ереван, 1958. [2] *А. А. Габриелян*, Основные вопросы тектоники Армении, Ереван, 1959. [3] *Г. Абих*, Геология Армянского нагорья, западная часть, Записки Кавк. отд. Имп. русск. геогр. общ. XI (1958), 1859. [4] *Ш. С Оганесян*, Известия АН АрмССР (серя геол. и геогр.), № 1, кн. XXI.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

МИКРОБИОЛОГИЯ

А. П. Петросян и Е. Н. Аввакумова

О цитологических и цитохимических изменениях клубеньковых бактерий в клубеньках

(Представлено академиком АН Армянской ССР В. О. Гулканяном 27/II 1964)

Симбиотическая азотфиксация в клубеньках бобового растения органически связана с состоянием клубеньковых бактерий в клубеньке, с обменом веществ, который в них происходит, а также с биохимическими процессами в бобовом растении-хозяине.

По цитологии и цитохимии клубеньковых бактерий в литературе данных мало. Так, имеются работы ([1-5]), посвященные ядерному веществу у клубеньковых бактерий, сообщается о некоторых различиях в строении и биохимии бактероидных и палочковидных клеток ([6-8]), а также о строении бактероидных клеток в активных и неактивных клубеньках ([9]). Некоторыми авторами ([5, 10, 11]) были сделаны попытки связать строение клубеньковых бактерий в клубеньке с их способностью к азотфиксации. Кроме того, замечено ([12, 13]), что наиболее интенсивная азотфиксация в фазы бутонизации и цветения связана с наличием наибольшего количества бактероидов в эти периоды.

Изучение строения и обмена веществ клубеньковых бактерий в клубеньках бобовых растений, особенно в различные фазы развития растения, может дать возможность установить связь между состоянием клубеньковых бактерий в клубеньке и интенсивностью азотфиксации и попытаться выяснить некоторые вопросы, связанные с природой симбиотической азотфиксации.

В настоящем сообщении излагаются результаты цитологического и цитохимического анализа клубеньковых бактерий в клубеньках в связи с фазами развития растения-хозяина.

Исследовались клубеньковые бактерии в клубеньках люцерны и фасоли, выращенных в вегетационных сосудах и в полевых условиях. Анализы проводились 1 раз в течение 10 дней в период всего вегетационного сезона. Делались отпечатки срезов клубеньков (с верхней, средней и нижней частей клубенька) и производились соответствующие анализы и окраски. Окраска ядерных элементов по Романовскому—Гимза и по Фёльгену, волютина—по Мейеру, липопротеидов—по Имшенецкому, оболочки—по Гутштейну ([11]), реакция Шифф-йодная кислота

(ШИК) на наличие полисахаридов, метахроматическое окрашивание толуидиновым синим или тионином мукополисахаридов, йодная реакция на гликоген, окраска липидов суданом черным ([15]).

В результате проведенных в 1961—1962 гг. исследований были выяснены некоторые изменения в цитологии и цитохимии клубеньковых бактерий в клубеньках люцерны и фасоли.

В клубеньке люцерны клубеньковые бактерии неоднородны. В верхней части клубенька в основном мелкие палочковидные («нормальные») клетки, в середине клубенька — крупные бактероидные клетки и редко мелкие палочковидные; в основании клубенька также бактероидные клетки, но более старые раздутые и разрушающиеся к концу вегетации.

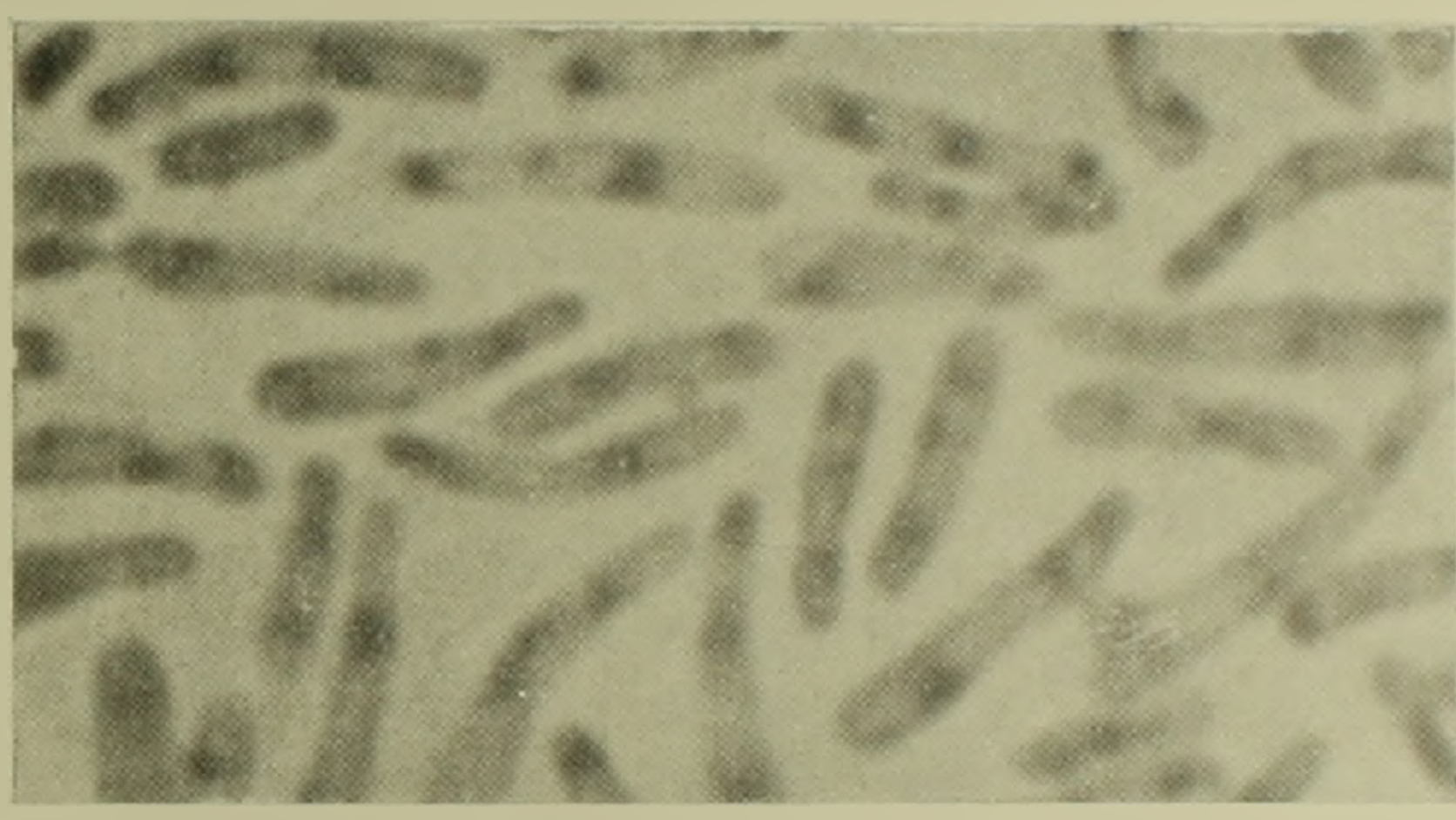
Палочковидные и бактероидные клетки в клубеньках по строению сходные: они имеют оболочку и капсулу (фиг. 1), нуклеоиды (фиг. 2), волютиновые зерна (фиг. 3), липопротеиновые тельца. Количество же тех или иных включений неодинаковое у палочковидных «нормальных» и бактероидных клеток.

На фиг. 1—3 приведены микрофотографии клубеньковых бактерий люцерны (ув. 4000х), на которых видны некоторые цитологические особенности.

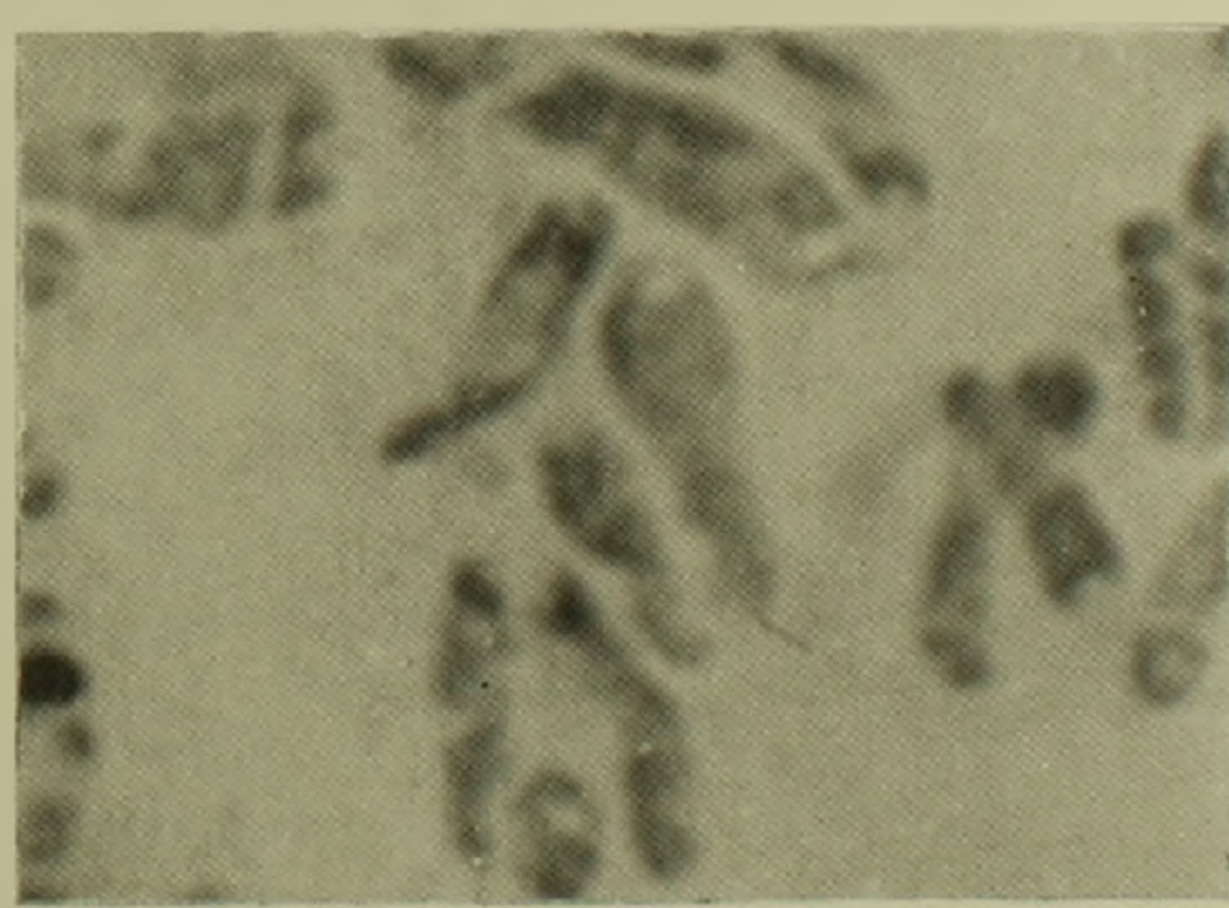
По мере развития растения-хозяина происходят изменения и внутри бактериальных клеток клубенька. Нуклеоиды в клетках бактерий наблюдались во все фазы развития растения, но после цветения, к концу вегетации, в некоторых клетках отсутствовали и в старых бактероидных клетках плохо окрашивались. Количество гранул волютина возрастает до фазы цветения, затем постепенно уменьшается. Меняется также и соотношение рибонуклеиновой кислоты (РНК) и полифосфатов волютина, о чем говорит метахроматическое окрашивание гранул. Наибольшая метахромазия наблюдалась в период цветения, что обозначает большее содержание полифосфатов и меньшее РНК в волютиновых зернах в это время. Количество же липопротеиновых телец наибольшее в ранние фазы развития растения и постепенно снижается к концу вегетации.

В 1962 г. начаты также исследования по цитохимии углеводов клубеньковых бактерий в клубеньках. Клубеньковые бактерии в клубеньках дали положительную реакцию ШИК, в розовый цвет окрасились оболочка, иногда капсула и гранулы, что говорит о наличии углеводных соединений в этих частях бактериальной клетки. После экстракции липидов реакция ШИК оказалась слабее, а в некоторых случаях совсем отсутствовала; поэтому можно считать, что положительная реакция ШИК частично проходила за счет липидов. Наличие липидов подтверждается окраской их суданом черным. Метахроматическое окрашивание тионином или толуидиновым синим дает возможность предположить наличие кислых мукополисахаридов, которые были обнаружены только в некоторых клетках клубеньковых бактерий и не во все периоды вегетации растения-хозяина. Метахромазия наблюдалась чаще всего в капсулах клеток верхней части клубенька. После сульфатации также наблюда-

Фиг. 1. Оболочка и капсула у нормальных и бактероидных клеток (окраска по Гутштейну).



Фиг. 2. Нуклеоиды (окраска по Романовскому—Гимза).



Фиг. 3. Волютин (окраска по Мейру, после растворения волютина в K_2CO_3).

лось метахроматическое окрашивание капсулы или оболочки у части клеток, что может свидетельствовать о наличии нейтральных мукополисахаридов у клубеньковых бактерий. Гликоген (йодная реакция) также был обнаружен у клубеньковых бактерий, но не во всех клетках.

«Нормальные» палочковидные клетки и бактероидные несколько различались между собой по интенсивности окраски полисахаридов, по наличию их в тех или иных частях бактериальной клетки, по составу углеводов, но эти различия были тем меньше заметны, чем моложе были бактероиды.

Так, кислые и нейтральные мукополисахариды чаще встречались в палочковидных клетках, чем в бактероидных.

Нормальные клетки более интенсивно окрашивались при реакции ШИК. Гликоген накапливался в основном в старых бактероидах к концу вегетации, хотя и палочковидные, мелкие клетки иногда также содержали гликоген.

Изменения углеводов в клубеньковых бактериях по фазам развития растения-хозяина происходят беспрерывно. Наибольшее количество углеводов наблюдалось в фазах бутонизации и цветения. Количество же гранул гликогена возрастало по мере старения растения, но в фазе цветения, когда происходила наиболее интенсивная азотфиксация, гранулы из клеток бактерий исчезли.

Изменения в цитологии и цитохимии у клубеньковых бактерий фасоли в общих чертах сходны с изменениями у люцерны, однако наблюдаются и некоторые различия между ними. Углеводы (реакция ШИК) у клубеньковых бактерий фасоли чаще обнаруживались в оболочке и в капсуле, в то время как у люцерны капсула бактерий окрашивалась редко. Метахромазия у клубеньковых бактерий фасоли также наблюдалась чаще, чем у клубеньковых бактерий люцерны.

Клубеньковые бактерии в клубеньках фасоли содержали также и большее количество липидов, особенно в ранние периоды развития растения.

На основании проведенных на данном этапе исследований можно сделать некоторые предварительные выводы.

1. Бактероидные формы клубеньковых бактерий люцерны и фасоли содержат такие же внутриклеточные включения, как и палочковидные, «нормальные» клетки, количество которых меняется в связи с фазами развития растения-хозяина.

2. Клубеньковые бактерии в клубеньках люцерны и фасоли из углеводов в своем составе имеют: гликоген и мукополисахариды (кислые и нейтральные).

3. Состав и соотношение углеводов у клубеньковых бактерий меняется от верхушки к основанию клубенька, у «нормальных и бактероидных клеток, а также по фазам развития растения.

4. Биохимические изменения, происходящие в бактероидных клетках, в связи с фазами развития растений, дают возможность предполо-

жить, что молодые бактероиды должны быть тесно связаны с процессами симбиотической азотфиксации.

Институт микробиологии
Академии наук Армянской ССР

Ս. Մ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ ԵՎ Ե. Ն. ԱՎՎԱԿՈՒՄՈՎԱ

Պալարաբակտերիաների բջջաբանական և բջջաքիմիական փոփոխությունները պալարիկներում

Մթնոլորտի գազային ազոտի ֆիքսման ինտենսիվությունը պալարաբակտերիաների և թիթեռնածաղկավոր բույսերի համակեցության պայմաններում, սերտ կապված է պալարաբակտերիաների կենսունակությունից, նրանց նյութափոխանակությունից և թիթեռնածաղկավոր բույսերի մեջ տեղի ունեցող բիոքիմիական պրոցեսների հետ։

Պալարաբակտերիաների բջջաբանական և բջջաքիմիական ուսումնասիրություններն առնասարակ քիչ են կատարված, եղածն էլ հիմնականում վերաբերվում է պալարաբակտերիաների մաքուր կուլտուրաներին։

Պալարաբակտերիաների կառուցվածքի և նյութափոխանակության ուսումնասիրությունները թիթեռնածաղկավոր բույսերի պալարիկներում, կապված բույսերի զարգացման փուլերի հետ, գուցե հնարավորություն տա պարզելու մթնոլորտի ազոտի ֆիքսման էության որոշ հարցեր։

Այդ նպատակով ուսումնասիրվել է առվույտի և լորու պալարաբակտերիաների բջջաբանական և բջջաքիմիական փոփոխությունները վեգետացիայի ընթացքում, 10 օրը մեկ անգամ։ Պալարիկներից պատրաստված են կտրվածքներ վերին երիտասարդ, միջին ամենաակտիվ և ներքին, համեմատաբար ծերացած մասերից։

1961—62 թթ. կատարված հետազոտություններից կարելի է անել հետևյալ նախնական եզրակացությունները՝

1. Առվույտի և լորու պալարաբակտերիաների բակտերիոիդ ձևերի «նորմալ», ձողաձև բջիջների ներքին կառուցվածքում առանձին տարբերություն չի հայտնաբերվել.

2. Նշված պալարաբակտերիաները պալարիկներում, իրենց կառուցվածքում ունենում են ածխաջրատներից գլիկոգեն և մուկոպոլիսախարիդներ (թթու և չեզոք)։

3. Պալարաբակտերիաների բակտերիոիդ ձևերի և ձողաձև բջիջների շաքարների կազմը և հարաբերությունը փոփոխվում է ըստ պալարիկների տարբեր մասերի (ծայրից դեպի հիմքը) և այդ բույսերի զարգացման փուլերի։

4. Բակտերիոիդ բջիջներում տեղի ունեցող բիոքիմիական փոփոխությունները, կապված բույսերի զարգացման փուլերի հետ, թույլ են տալիս ենթադրելու, որ պալարաբակտերիաների երիտասարդ բակտերիոիդ ձևերը պետք է սերտ կապված լինեին մթնոլորտի ազոտի յուրացման պրոցեսի հետ։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Миловидов*, 1935, Arch. Mikrobiol., 6, 475. [2] *Байлор, Аппленан, Сёрс, Клар*, J. Bact., 50, 249, 1945. [3] *Boemc*, Mededel Landbouwhog en Opzoekingsstas, 14, 1949. [4] *Бизет*, J. gen Microbiol., 7, 233, 1952. [5] *Г. Я. Чижик*, Микробиология, т. XXVIII, в. 1, 1959. [6] *З. М. Яковлева*, Изв. АН СССР, серия биологич. № 2, 1959. [7] *З. М. Яковлева*, Изв. АН СССР, серия биологич. № 4, 1959. [8] *Голэмбевская*, Bkr. Z. badan. nad roslinami postewnymi. Warszawa, 1960. [9] *Берджерсен*, J. Gen. Microbiol., 13, № 3, 1955. [10] *М. В. Федоров, С. В. Егорова*, Изв. Тимирязевской академии, № 2, 1957. [11] *З. Г. Разумовская, Фань-юн-лю*, Тр. Ин-та. микробиологии АН СССР, вып. XI, 1961. [12] *М. Н. Корсакова, Г. В. Лопатина*, Микробиология, т. III, вып. 2, 1934. [13] *А. П. Петросян*, Эклогические особенности клубеньковых бактерий, Сельхозгиз, Ереван, 1959. [14] *М. А. Пешков*, Цитология бактерий. М., 1955. [15] *Э. Пирс*, Гистохимия, Изд. иностр. лит., 1962.

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

М. М. Саркисова

Влияние ростовых препаратов на корнеобразование черенков винограда

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР М. Х. Чайлахяном 30/I 1961)

Влияние ауксинов и синтетических ростовых препаратов на рост и формообразование растений уже давно являлось не только предметом научных исследований, но и стало широко использоваться в практике различных отраслей растениеводства. Одной из таких отраслей явилось вегетативное размножение растений, где началось широкое применение синтетических ростовых препаратов или стимуляторов роста для стимуляции корнеобразования у черенков многих растений ([1-4]);

Применение стимуляторов роста при черенковании растений открыло большие перспективы ускоренного вегетативного размножения для целого ряда ценных сельскохозяйственных культур, как для стимуляции корнеобразования средне- и трудноукореняемых пород, так и для ускорения корнеобразования у растений, легко укореняемых. К числу последних относится и виноградная лоза, которая обычно размножается вегетативным путем: черенками, отводками, и прививкой.

Изучение влияния ростовых препаратов на корнеобразование черенков винограда проводили многие авторы в различных естественноисторических условиях и во всех случаях было установлено стимулирующее влияние гетероауксуна, альфа-нафтилуксусной кислоты и других ростовых веществ на ускорение образования корней и повышение процента укоренившихся черенков ([5-9]). Недавно выяснилось, что ауксины, содержащиеся в выделениях патогенных бактерий, вызывающих образование растительных опухолей, также стимулируют образование корней у черенков винограда ([10]).

В положительном действии ростовых препаратов весьма существенным является ускорение образования корней, так как при обычном укоренении черенков винограда, без применения препаратов, запасные питательные вещества в первую очередь расходуются на рост побегов, а в связи с этим образование корней задерживается и они возникают в небольшом количестве.

В целях дальнейшего изучения влияния стимуляторов не только на корнеобразование черенков винограда, но и на их приживаемость и дальнейшее развитие в течение 1961 и 1963 гг. лабораторией физиологии растений Института виноградарства, виноделия и плодоводства Армянской ССР, под руководством чл.-корр. АН Армянской ССР М. Х. Чайлахяна проводились опыты по испытанию ряда синтетических ростовых препаратов.

Для опыта были использованы обычные чубуки сортов Воскеат, Спитак Араксени, Саперави, Арарати, Кахет, Адиси, Неркени. Заготовка черенков производилась весною; чубуки нарезались на отдельные черенки длиною в 7—12 *см*, в зависимости от длины междоузлия. Верхний срез черенка производился на некотором расстоянии от почки, чтобы неизбежное отсыхание верхушки черенка не коснулось прорастающей почки. Черенки нарезались непосредственно перед обработкой их ростовыми препаратами. Нарезанные черенки складывались в небольшие партии, по 50—60 черенков, таким образом, чтобы их нижние срезанные поверхности находились на одном уровне, неплотно перевязывались шпагатом и погружались нижними концами в водные растворы стимуляторов роста на глубину 3—4 *см*.

Испытывались следующие синтетические ростовые препараты: 1) гетероауксин или бета-индолилуксусная кислота (ИУК)—0,02%; 2) гетероауксин в смеси с аскорбиновой кислотой (вит. С)—0,02% (ИУК)+0,2% вит. С; 3) бета-индолилмасляная кислота (ИМК)—0,01%; 4) бета-индолилмасляная кислота в смеси с аскорбиновой кислотой—0,01% ИМК+0,2% вит. С; 5) альфа-нафтилуксусная кислота (АНУ)—0,005%.

Растворы указанных препаратов приготовлялись на обычной водопроводной воде, в которой выдерживались контрольные черенки. Продолжительность обработки черенков равнялась от 18—24 часам. После обработки, черенки высаживались в теплице на стеллажи с влажным песком и постоянно поддерживалась необходимая влажность субстрата и окружающего воздуха и соответствующая температура. Посадка черенков производилась 12 и 13 апреля, выкопка черенков—14 и 15 мая.

Систематические 2-летние наблюдения за высаженными черенками дали нам возможность установить следующие особенности их укоренении и росте. Распускание почек и появление первых побегов на черенках контрольных и обработанных ростовыми препаратами происходило не одновременно. На контрольных черенках распускание почек происходило на восьмой день после посадки, и при раскопке их в этот день корней на них еще не было. Одновременная же раскопка обработанных черенков показала, что на них имеются по 4—5 корней длиною в 5—6 *см*. Однако почки на этих опытных черенках распускались значительно позже—на 16—17 день после посадки. На каждом черенке и в контроле во всех опытных вариантах вырастал один побег.

Таблица 1

Влияние синтетических ростовых препаратов на корнеобразование черенков различных сортов винограда

Вариант опыта	Число укоренившихся черенков (из 50)	% окоренения	Число корней на черенке	Длина средних корней (см)	Длина побегов (см)
		Саперави			
Контроль	21	48	7	3,0	5,5
ИУК	30	60	14	7,0	7,0
ИМК	44	88	19	10,1	6,3
ИМК+ВИТС	47	94	35	7,8	7,1
АНУ	42	84	16	6,9	8,2
		Воскеат			
Контроль	28	56	5	2,7	5,0
ИУК	49	98	20	5,4	7,4
ИМК	46	92	37	7,5	9,5
ИМК+ВИТС	50	100	48	8,5	9,3
АНУ	46	90	20	8,6	8,7
		Спитак Араксени			
Контроль	40	80	4	7,1	4,3
ИУК	40	80	18	6,8	7,5
ИМК	45	90	20	7,8	7,8
ИМК+ВИТС	42	84	25	9,7	7,6
АНУ	50	100	16	9,5	6,8
		Арарати			
Контроль	38	76	4	3,8	5,7
ИУК	50	100	24	11,0	9,6
ИМК	50	100	29	12,8	7,[illegible]
ИМК+ВИТС	50	100	31	14,8	7,9
АНУ	38	76	19	5,2	5,[illegible]
		Кахет			
Контроль	34	68	5	4,0	7,4
ИУК	50	100	15	11,0	9,0
ИМК	50	100	29	9,3	8,4
ИМК+ВИТС	50	100	31	12,7	9,3
АНУ	34	68	34	10,5	7,8
		Адиси			
Контроль	23	46	6	5,7	7,5
ИУК	50	100	25	10,1	7,8
ИМК	50	100	12	36,9	9,5
ИМК+ВИТС	50	100	38	17,8	9,5
АНУ	49	98	32	13,3	10,0
		Неркени			
Контроль	37	74	4	4,9	5,4
ИУК	49	98	19	9,5	7,8
ИМК	50	100	29	11,1	8,8
ИМК+ВИТС	50	100	34	13,4	9,3
АНУ	49	98	21	9,4	7,5

Общий учет опытов производился через месяц после пасадки черенков. При этом производился подсчет процентов укоренившихся черенков, число корней на каждом черенке и измерение длины корней и побегов, выросших на черенках. Результаты учета приводятся в табл 1, где выведены средние 2-летних опытов.

Данные таблицы показывают, что синтетические ростовые препараты действительно оказывают стимулирующее влияние на корнеобразование черенков винограда, ускоряя появление и усиливая рост корней, увеличивая количество корней и процент укоренившихся черенков. Как видно из таблицы, черенки не всех сортов винограда одинаково реагируют на воздействие тем или иным ростовым препаратом. Тем не менее, все испытанные ростовые препараты способствовали лучшему укоренению черенков по сравнению с черенками контрольными. Исключения составляют варианты с воздействием АНУ на черенки сортов Арарати и Кахет и с воздействием ИУК на черенки сорта Спитак Араксени, в которых число корней было больше и рост корней и побегов шел значительно более интенсивно, чем в контрольном варианте, но процент окоренения не повысился. Лучшими стимуляторами корнеобразования в наших опытах оказались бета-индолилмасляная кислота (ИМК) и гетероауксин (ИУК); слабее действовала альфа-нафтилуксусная кислота (АНУ).

Применение этих препаратов в чистом виде и в смеси с раствором витамина С или аскорбиновой кислоты давало одинаково хорошие результаты при укоренении черенков винограда. В связи с этим для винограда отпадает необходимость добавления к препаратам витамина С, что дает хорошие результаты при корнеобразовании некоторых трудноукореняемых культур.

Как уже указывалось выше, распускание почек на обработанных черенках вначале значительно отстает от контрольных — на 8—9 дней. Но в скором времени в связи с различием в развитии корней рост образовавшихся побегов на контрольных черенках начинает отставать от роста побегов, возникших на обработанных черенках. К концу опыта, т. е. через месяц после посадки, рост побегов у обработанных черенков значительно выше, чем у контрольных. О состоянии контрольных и опытных черенков в концу опыта можно судить по фиг. 1, 2 и 3, где сфотографированы черенки сортов Арарати, Кахет и Адиси, у других сортов картина была такая же.

Это происходит, вероятно, в результате того, что при обработке оснований черенков стимуляторами роста в них происходит перераспределение запасных питательных веществ—сахара и аминокислоты оттекают к нижним концам черенков и быстро расходуются на образование каллюса и многочисленных корешков; когда же появляются корешки, то заметно активируются ростовые процессы в верхних частях обработанных черенков и усиливается рост побегов.

Фиг 1. Влияние ростовых препаратов на образование корней и побегов у черенков винограда сорта Арарати. Слева направо: черенки контрольные, обработанные альфа-нафтилуксусной кислотой (АНУ) и (ИУК) (Фото/VI 1962).

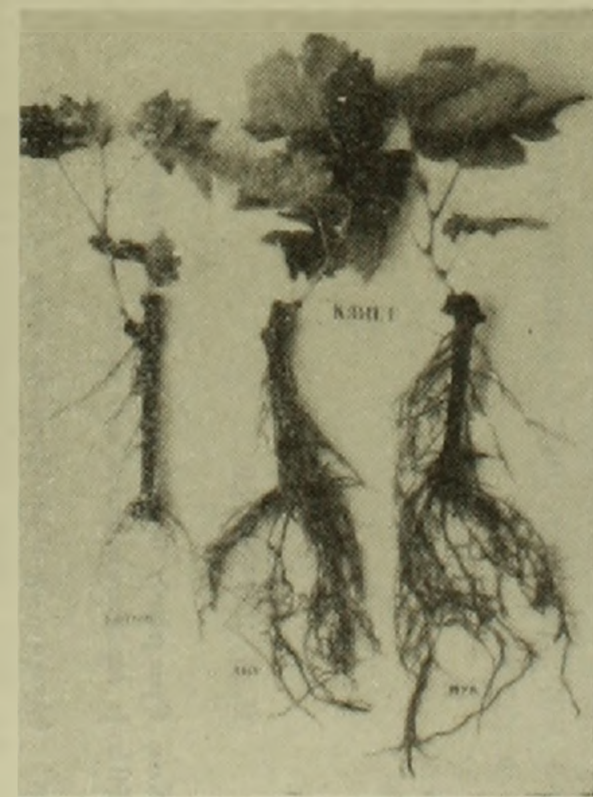


Фото 2. Влияние ростовых препаратов на образование корней и побегов у черенков винограда сорта Кахет. Обозначения те же, что на фиг. 1

Фиг. 3. Влияние ростовых препаратов на образование корней и побегов у черенков винограда сорта Адиси. Обозначения те же, что на фиг. 1.

Применение ростовых препаратов никаких формативных изменений и уродств у черенков и развивающихся на них молодых побегах не вызывает и вместе с тем дает возможность за короткий промежуток времени получить черенки с такими сильно развитыми корнями, что становится возможным производить их пересадку из теплицы непосредственно в открытый грунт.

Опытные черенки с сильными корнями, пересаженные нами в открытый грунт 20 мая 1962 года, дали 100% приживаемость в почве и до настоящего времени нормально произрастают на месте пересадки. Контрольные черенки с более слабыми корнями после пересадки в открытый грунт в это же время ни в одном случае в почве не прижились.

Суммируя результаты двухлетних опытов, можно заключить, что стимуляторы роста целесообразно применять не только при размножении трудноукореняющихся культур, но и при размножении таких легкоукореняющихся культур, как виноград.

Обработка черенков винограда ростовыми препаратами, особенно бета-индолилмасляной кислотой (ИМК), способствует ускорению образования большого числа корней, которые благоприятствуют лучшей приживаемости черенков в почве.

Институт виноградарства,
виноделия и плодоводства
Армянской ССР

Մ. Մ. ՍԱՐԳԻՍՈՎԱ

Աճմանը խթանող նյութերի ազդեցությունը խաղողի կտրոնների արմատակալման վրա

Աճմանը խթանող նյութերի կիրառումը մեծ հեռանկարներ է բացում ոչ միայն միջակ ու դժվար արմատակալող, այլ նաև հեշտ արմատակալող բույսերի վեգետատիվ ճանապարհով արագորեն բազմացնելու ընդգծումով։

Նրանց կիրառումը մեծ արժեք կարող է ներկայացնել նաև խաղողի բազմացման գործում։

Այդ նյութերի ներգործության դրական կողմը կայանում է նրանում, որ արագացնում է արմատառաջացման պրոցեսը։ Սովորական եղանակով խաղողի կտրոնների արմատակալեցման դեպքում կտրոնում պահեստված սննդարար նյութերը առաջին հերթին ծախսվում են շվերի աճման վրա, որի հետևանքով արմատների առաջացումն ու աճը զգալիորեն դանդաղում է։

Հետազոտման համար վերցրել ենք Ոսկեհատ, Սպիտակ Արարատի, Արարատի, Կախեթ, Հաղիսի և Ներկենի սորտերի 7—12 սմ երկարությամբ կտրոններ։

Կտրոնները մշակել ենք հետևյալ նյութերով.

1) հետերոաուքսինի կամ բետա-ինդոլիլքացախաթթվի 0,02% լուծույթով, 2) հետերոաուքսինի (0,02%) և ասկորբինաթթվի (վիտամինի) 0,2% լուծույթի խառնուրդով, 3) բետա-ինդոլիլյուզաթթվի 0,01% լուծույթով, 4) բետա-ինդոլիլյուզաթթվի (0,1%) և ասկորբինաթթվի 0,2% լուծույթի խառնուրդով, 5) ալֆա-նաֆթիլքացախաթթվի 0,003% լուծույթով։

Կտրոնները վերոհիշյալ լուծույթներում մշակել ենք 18—24 ժամ տևողությամբ։ Փորձերի արդյունքները դրանցել ենք կտրոնների անկումից մեկ ամիս հետո։

Ուճմանը խթանող նյութերի օգտագործումը խաղողի կտրոնների վրա մորֆոլոգիական բնույթի փոփոխություն կամ այլասեռում առաջ չի բերել։ Ընդհակառակը, այդ միջոցառումը հնարավորություն է տալիս համեմատաբար կարճ ժամանակաշրջանում աճեցնել հզոր արմատային սիստեմ ունեցող արմատակալներ, որոնք լրիվ պիտանի են նույն վեգետացիայում մշտական տեղը՝ այդի տեղափոխելու համար։

Մեր փորձերում առավել լավ արդյունք են տվել բետա-ինդոլիլյուզաթթուն և հետերոաուքսինը ասկորբինյան թթվի խառնուրդում։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Н. А. Максимов*, Активаторы роста растений, Вест. АН СССР, 1941, 11—22, стр. 54—70. [2] *М. Х. Чайлахян*, Гормоны роста и их значение в сельском хозяйстве, Тр. Ереванского гос. унив., т. 22, стр. 5—35, 1943. [3] *М. Х. Чайлахян, Р. Х. Турецкая*, Краткие методические указания по применению синтетических ростовых веществ при укоренении черенков, Изд. АН СССР, М., 1942. [4] *М. Т. Тарасенко*, Выращивание плодово-ягодного посадочного материла с применением ростовых веществ (зеленое черенкование), Изд. „Московский рабочий", 1947. [5] *М. Н. Чрелашвили*, Сообщ. АН СССР, т. 4, № 1, стр. 57—63, 1943. [6] *С. Ф. Серпуховитина*, Виноделие и виноградарство СССР, 12, стр. 24—25, 1947. [7] *В. Ф. Портянко*, ДАН СССР, т. 58, стр. 1124—1221 (1949). [8] *И. Н. Кондо, Л. В. Ковалева*, Изв. АН Узб. ССР 2, стр. 28—36, 1952. [9] *Г. О. Нацвлишвили*, Автореферат диссертации. Инст. ботаники АН ГССР, 1954. [10] *М. Х. Чайлахян, Р. М. Галачьян, М. М. Саркисова*, ДАН СССР, т. 146, № 5, стр. 1227—1230 (1962).

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XXXIX 1964 1

ЭНТОМОЛОГИЯ

С. М. Яблоков-Хнзорян

Новый навозник из Армянской ССР *(Coleoptera, Scarabaeidae)*

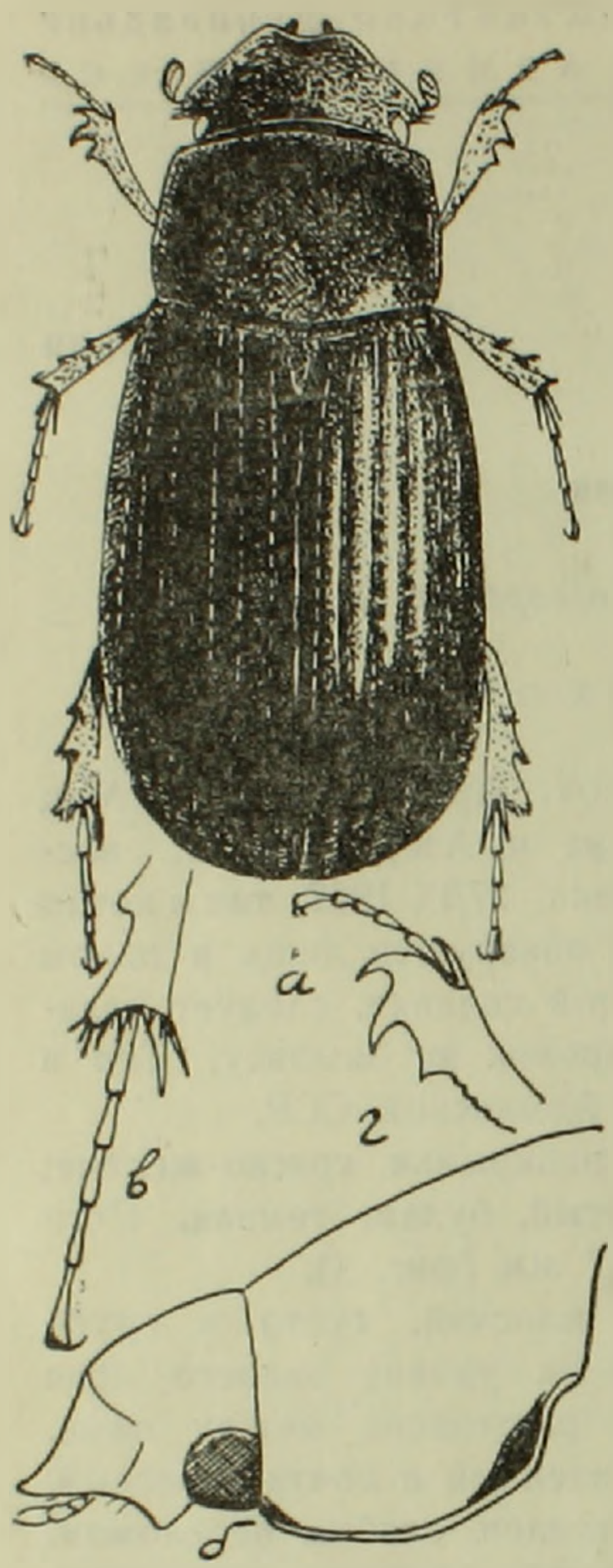
(Представлено академиком АН Армянской ССР В. О. Гулканяном 2/I 1964)

Aphodius avetissiani Khnzorian sp. nov. Армянская ССР: Мец Ишхансар, на границе Горисского района и Азербайджана, восточный склон, в гнезде обыкновенной полевки, 27/IX 1962, тип и котип (сборы Г. А. Аветисяна). Так как этот вид обнаружен лишь в одном из многочисленных просмотренных гнезд этой полевки, следует полагать, что он с ней не связан, а в гнездо проник на зимовку. Тип в коллекциях Зоологического института АН Армянской ССР.

Тело черно-бурое, одноцветное, или надкрылья красно-желтые; рот и щупики желтые, жгутик усиков желтый, булава темная. Ноги желто-бурые, лапки желтые. Длина 3,6—3,7 *мм* (фиг. 1).

Верх голый. Голова поперечная, лоб плоский, густо и грубо точечный, с тонкой поперечной бороздкой на уровне заднего края глаз, без бугорков. Точки слегка меньше расстояния между ними. Наличник покатый и неровный, спереди вдавленный и почти отвесный, покрыт точками и морщинками, от лба отделен слабым переломом. Передний край заметно, но плавно вырезанный, вырезка ограничена двумя закругленными лопастями, боковой край перед глазами с закругленно выступающей лопастью, сильно загнутой вниз, и пучком щетинок.

Переднеспинка поперечная, равно и слабо сужена кпереди и кзади, ее передний край почти прямолинейный, без каймы, боковые края слабо закруглены, с резкой боковой каймой. Передние углы тупо закругленные, узко загнуты вниз, кайма бокового края охватывает этот загиб, но не продолжена дальше по переднему краю, кзади охватывает тупые задние углы и продолжается вдоль вырезки, отделяющей эти углы от основания. Вдоль этой вырезки край переднеспинки резко вдавлен (фиг. 1, *б*). Само основание без каймы. Диск блестящий с густой двойной точечностью, в задней половине с срединным продольным зеркальцем. Крупные точки едва уже расстояния между ними, много крупнее мелких, фон гладкий. Бока переднеспинки без ресничек. Щиток узкий, гладкий, его боковые края



Фиг. 1. *а*—вид сверху (× 20); *б*—голова и переднеспинка сбоку (× 40); *в*—конец левой задней голени и лапки сверху (× 40); *г*—конец левой передней голени и лапки сверху (× 40); *д*—вершина левого надкрылья косо сзади.

спереди параллельные, затем закруглены и сходятся под острым углом. Надкрылья выпуклые, с глубокими цельными бороздками и выпуклыми промежутками. Бороздки широкие, с круглыми точками, диаметр которых равен ширине бороздки и в два раза меньше промежутков между точками. Промежутки бороздок шагренированы с рядом мелких точек вдоль каждой бороздки, которые исчезают у вершины надкрылий. Восьмая и девятая бороздки начинаются прямолинейно за гладким плечевым бугорком. Четыре первые бороздки почти достигают вершины надкрылий, пятая и шестая слегка укорочены и соединены вместе, седьмой промежуток у вершины приподнят килевидно, восьмой вдавленный, девятый приподнятый и соединен сзади с седьмым, десятый промежуток широкий и вдавленный (фиг. 1, *д*). Вершинный край надкрылий загибается к шву, окаймляя боковую лопасть с последующим глубоким загибом, кончающимся шипом, образованным продолжением шовной каймы. Низ мелко точечный, среднегрудь по середине с поперечной штриховкой, без иной скульптуры, заднегрудь выпуклая, блестящая, мелкоточечная, с тонкой срединной бороздкой, без углощения. Передние голени с тремя зубцами, резко отогнутыми назад (фиг. 1, *г*) и несколькими зазубринами в основной половине, их остроконечная большая шпора не достигает вершины первого членика лапок. Этот членик узкий, не короче второго. Задние голени у вершины с немногими неравными щетинками, разной длины и толщины (фиг. 1, *в*). Их толстая большая шпора и первый членик задних лапок равной длины. Этот членик по длине равен второму и третьему, вместе взятыми. Все членики лапок цилиндрические.

Изгиб у вершины надкрылий и шипообразный пришовной угол отличают

этот вид от всех прочих известных представителей рода. Поэтому мы выделяем его в новой подрод *Eccoptaphodius* subg. nov., диагноз которого следующий.

Вершинный край надкрылий загибается к шву, пришовный угол шипообразный; переднеспинка сзади с зеркальцем, ее задние углы вогнутые; большая шпора передних голеней не достигает вершины первого членика передних лапок.

Зоологический институт
Академии наук Армянской ССР

Ս. Մ. ՅԱԲԼՈԿՈՎ-ԽՆԶՈՐՅԱՆ

Նոր կվարգեզ *(Coleoptera, Scarabaeidae)* Հայկական ՍՍՌ-ից

Հոդվածում նկարագրվում է Գ. Ա. Ավետիսյանի կողմից 27.9.1962 Գորիսի շրջանի Մեծ Իշխան սարի վրա սովորական գաշտամկան բնից հայտնաբերված 2 հատանմուշով նոր տեսակը, որպես Ավետիսյանի կվարգեզ Aphodius avetissiani sp. nov. *Այդ բզեզներն ըստ երևույթին թափանցել են բնի մեջ ձմեռելու։*

Այս տեսակը, որոշ չափով առանձնացվում է, քանի որ նա տարբերվում է սեռի մյուս բոլոր տեսակներից մի շարք առանձնահատկություններով, ինչպես օրինակ վերնաթևերի գագաթի կտրվածքով, նախակրծքի վահանի հետին մասի վրա գտնվող հայելիով, ասջևի սրունքների ուժեղ ծռված ատամիկներով, որի պատճառով նա առանձնացված է Eccoptaphodius նոր ենթասեռ։

ՀԱՅԿ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
ՄԱՏԵՆԱՇԱՐԱՆ
ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ԱԿԱԴԵՄԻԱ