

Г. А. Атанасян

Физика вольтовой дуги¹

Часть I

Основной промышленной нагрузкой ряда высоковольтных сетей является электродуговая нагрузка химической промышленности. Это обстоятельство сделало необходимым более тщательное изучение работы электродуговых плавильных печей в системе. В качестве первой ступени этого комплекса работ было проведено изучение современного состояния физических исследований лабораторной вольтовой дуги.

Вопреки общераспространенному способу изложения явлений электрического разряда в газах, рассматривающему их во временной последовательности, т. е. по мере того, как эти явления развиваются в целом разрядном промежутке во времени от так называемого темного разряда через тлеющий разряд к вольтовой дуге, мы исследуем эти физические феномены в пространственном аспекте, т. е. раздельно у катода, в межэлектродном пространстве, и у анода в течение всего времени развития исследуемых явлений. Принятый метод изложения способствует более четкому выяснению роли отдельных элементов разрядного пространства в происходящих сложнейших физических процессах.

В основной работе подробно изложены и систематизированы возникающие в разрядном промежутке и на электродах ионизационные процессы: поверхностная и объемная ионизации, различающиеся в зависимости от первовозбудителей энергетического характера. Все известные нам виды энергии могут принимать и действительно принимают участие в ионизации. Степень этого участия и его значение в явлениях разряда весьма различны в зависимости от конкретных материальных условий, в которых эксперимент производится по воле экспериментатора. Критерием при количественном анализе и вообще при расчетах с ионизированными частицами принимается количество (число) заряженных частиц, образуемых тем или иным иониза-

¹ Сокращенное изложение доклада, зачитанного на научной сессии Армянского филиала Академии Наук СССР 15-го ноября 1942 г.

тором на единице площади (соответственно объема) объекта ионизации.

Явления на катоде

Катод играет основную и решающую роль в явлениях электрического разряда в газах, которые будут рассматриваться в дальнейшем. Среди многочисленных ионизационных факторов, вызывающих ионизацию на катоде, особенно большое значение имеют термическая, электрическая и механическая энергии.

1. Термическая энергия

Термическая энергия является возбудителем (первопричиной) термоионной эмиссии, зависящей как от температуры накаливаемого катода, так и от давления окружающего газа. Как известно, при относительно низких температурах и больших давлениях эмиссия положительна, а при высоких температурах и относительно малых давлениях она имеет отрицательный характер (т. е. эмитируют только электроны).

В течение более чем 20 лет при вычислениях тока термоионной эмиссии применялась формула Ричардсона:

$$i = a T^{1/2} e^{-\frac{c}{kT}},$$

$$a = N e \sqrt{\frac{k}{2\pi m}}, \quad (1)$$

где T — абсолютная температура, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, N — число эмитирующих электронов, m — масса электрона.

На основании термодинамических рассуждений, учитывающих эффект Томсона, Ричардсон и Томсон пришли к следующей формуле эмиссии:

$$i = A T^2 e^{-i_0/RT}, \quad (2)$$

где A — эмиссионная постоянная,

i_0 — скрытая теплота, потребляемая при испарении электронов,

R — газовая постоянная.

Встречающееся при расчетах ионизационных процессов понятие работы выхода можно на основании рассуждений, приведших к формуле (2), уточнить следующим образом:

При испарении электронов потребляется известное количество т. н. скрытой теплоты, которую можно разделить на три части соответственно трем различным функциям, выполняемым ею:

1. Часть скрытой теплоты испарения электронов, потребляющаяся на сообщение электронам кинетической энергии.

2. Часть, потребляющаяся на работу расширения электронного газа.

3. Часть, идущая на работу выхода.

Учитывая, что C_p ничтожно мало по сравнению с R , пишем $\frac{I_0}{R} = \frac{X}{K}$, так что, подставляя полученное для $\frac{I_0}{R}$ выражение в формулу (2), получим $i = AT^2 e^{-X/KT}$ (3),

где X — работа выхода,
 K — постоянная Больцманна,

A и X всецело зависят от термоионных свойств материала катода.

Трудность достижения действительно чистых поверхностей препятствовала до последнего времени получению надежных данных для A и X . В общем, можно сказать, что работа выхода возрастает для отдельных элементов при перемещении при периодической системе снизу вверх и слева направо.

Результаты исследований термоионных свойств металлов приводятся в таблицах основной работы.

Практически полученные значения постоянной A близки к теоретическому ее значению: $A = 120 \text{ амп/см}^2 \text{ град}^2$.

Электроны внутри металла обладают кинетической энергией. Препятствием к вылетанию их из металла служит т. н. потенциальный барьер, возникающий от объединенного действия сил поляризации и зеркального отражения.

Для объяснения поведения электронов внутри металла раньше применялась классическая теория Томсона, Рикке и Друде. Однако она была отвергнута современной физикой, т. к. не смогла объяснить значительных противоречий между результатами теоретических вычислений и данными экспериментальной практики. В данной работе, при рассуждениях, касающихся металлов, принята точка зрения, определяемая формулой распределения скоростей Ферми-Дирака и теорией Блоха, основанной на волново-механических взглядах Луи де Бройля.

В электрическом поле к действию термической энергии прибавляется влияние электрической энергии, снижающей потенциальный барьер, т. е. уменьшающей работу выхода. Это явление, известное под названием эффекта Шоттки, зависит от температуры и выражается формулой $-\Delta X = e^{3/2} E^{1/2}$, так что действительный ток эмиссии с учетом эффекта Шоттки дан формулой

$$i = AT^2 e^{-\frac{X - \Delta X}{KT}} \quad (4)$$

2. Авто-электронная эмиссия

Вторым важным ионообразующим фактором в электрическом разряде является, как отмечено выше, энергия электрического поля. Характер этой зависимости авто-электронной эмиссии от силы электрического поля еще не выяснен с той степенью точности, как у термоионной эмиссии.

Можно с определенностью сказать только, что авто-электронная эмиссия практически не зависит от температуры и, возникая под действием электрического поля, представляет из себя лавину с огромной концентрацией заряженных частиц. Естественно, что при такой концентрации максвеловское распределение скоростей не может иметь места.

В настоящее время авто-электронную эмиссию объясняют с точки зрения волновой механики проникновением электронных волн де Бройля сквозь вершину остаточного потенциального барьера. По мере увеличения напряженности внешнего поля потенциальный барьер становится ниже и уже, так что авто-электронный ток возрастает. Величина этого тока определяется по формулам типа

$$i = i(E) e^{-\frac{B}{E}}, \quad (5)$$

где E — напряженность электрического поля,
 B — постоянная.

Исследования, предпринятые в последнее время китайским физиком Су-Юн-Фаном, привели его к следующим выводам относительно перехода от тлеющего разряда к дуговому.

Вычисление распределения температуры в материале катода, принимающее во внимание усиленное охлаждение задней поверхности, показывает, что поверхность катода не может достичь температуры, необходимой для сколько-нибудь значительной термоионной эмиссии.

Так как в таком случае наиболее вероятным источником электронов, исходящих от катода, является электрическая эмиссия в период, когда тихий разряд переходит в дугу, то в исследованных Су-Юн-Фаном разрядах были вычислены силы поля. Найденные значения этой силы лежат между 10^5 – 10^6 В/см. Таким образом, здесь можно ожидать электрической эмиссии из небольших неровностей поверхности. С возрастающим током следует ожидать увеличения частоты возмущений, т. к. возрастающий ток распространяет разряд по большей площади и тем самым увеличивает вероятность включения в эту площадь дальнейших микроскопических неровностей.

В первоначальной стадии происходит распыление катода, проявляющееся в обнаружении и обнажении острий и граней на границах кристаллов. Это опять-таки имеет следствием возникновение больших сил электрического поля на поверхности катода, т. е. дальнейшее облегчение авто-электронной эмиссии.

Наблюдавшаяся зависимость частоты возмущений от времени и различия в поведении разряда при изменении рода газа дают основание предполагать существование на катоде химических процессов, уменьшающих работу выхода или же вызывающих испарение. Оба эти процесса облегчают авто-электронную эмиссию.

В связи с этим факультативным химическим эффектом интерес-

но отметить теорию газовых вспышек, выдвинутую Максфилдом и Фредендолом. По этой теории, причиной, обуславливающей усиление ионизации при возникновении дугового разряда, является неоднородная эмиссия адсорбированных на катоде газов. Опыты с дегазацией поверхности катода показали, что вероятность и частота перехода в дугу уменьшались по мере избавления поверхности катода от газов.

Считаем нелишним привести критические замечания по поводу двух последних упомянутых теорий (т. е. Су-Юн-Фана и Максфилда и Фредендола). Утверждения Су-Юн-Фана не заключают в себе ничего нового, так как изолирование какого-либо явления (в данном случае исключение термоионной эмиссии с помощью усиленного охлаждения задней поверхности катода) не может служить доказательством ведущей роли этого явления (т. е. авто-электронной эмиссии).

Преобладание в процессе электрического дугового разряда того или иного ионизационного фактора зависит от целого ряда факторов, о чем мы еще будем иметь случай поговорить особо. Что касается роли маленьких неровностей, острий и граней, то они общеизвестны. Наблюдения же Максфилда и Фредендола касаются не основного явления, а побочного, облегчающего развитие главного процесса, но не обуславливающего его. Это—своего рода катализатор, ускоряющий, подобно микроскопическим неровностям, течение разрядного процесса. Оба упомянутых момента действуют скорее на течение процесса во времени, передвигая точки вспыхивания дуги ближе к тлеющему разряду (при прочих равных условиях).

Возникновение на катоде термоионной или авто-электронной эмиссии тесно связано с материалом катода. В случае тугоплавких материалов (уголь, вольфрам) преобладающее значение имеет термоионная эмиссия, в случае же легкоиспаряющегося материала (медь, ртуть и т. д.) преобладает авто-электронная эмиссия. Это следует из сравнения плотности термоионного тока насыщения с плотностью тока, существующей на катоде.

При угольном катоде ($T_k = 3600^\circ$; $V_k = 4,5 \text{ V}$; плотность тока $j_k \cong 500 \text{ A/cm}^2 - 800 \text{ A/cm}^2$) ток термоионной эмиссии вполне достаточен для объяснения всего тока.

При медном катоде ($T_k = 2000^\circ$; $j_k = 10000 \text{ A/cm}^2$) высота плотности тока не может быть объяснена одной термоионной эмиссией. Попытки объяснить эту плотность тока уменьшением работы выхода под действием мощного электрического поля удовлетворительны только в том случае, если они основаны на выводах волново-механической теории (формула № 5).

В таблицах, помещенных в основной работе, приводятся данные катодного и анодного падения для катодов из различных материалов в дуге, в газах или в парах, а также плотности электронного и ионного токов в катодном пятне дуги.

3. Механическая ионизация бомбардировкой положительными ионами

Механическая ионизация проявляется, как известно, в бомбардировке катода положительными ионами, возникшими вследствие расщепления нейтральных молекул в газовом объеме и ускоренными под действием электрического поля. Эта ионизация зависит от трех факторов:

а) от рода бомбардирующих ионов, б) от скорости, с которой они налетают на поверхность катода, в) от рода металла, подвергающегося бомбардировке.

Влияние sub а) и б) основывается на различии ионизационных потенциалов различных элементов. Что касается влияния sub б), то надо отметить, что ионы, обладающие большой скоростью, вырывают электроны своей кинетической энергией. Медленно же движущиеся ионы освобождают электроны с поверхности катода своей потенциальной энергией.

Бомбардирующий ион должен обладать по крайней мере двумя энергиями выхода электрона из данного материала: одна из них нейтрализует положительный ион, а другая вырывает электрон, вылетающий в окружающее пространство.

Нейтрализованный ион либо адсорбируется на поверхности катода, либо вылетает в окружающее пространство в нейтрализованном или метастабильном состоянии, унося с собой часть первичной потенциальной энергии. Для вычислений введен коэффициент γ , означающий число электронов, вылетающих из металла под действием одного положительного иона. С ростом кинетической энергии величина „ γ “ сильно зависит от условий опыта. Значения „ γ “ для различных металлов сведены в таблицу, приведенную в основной работе.

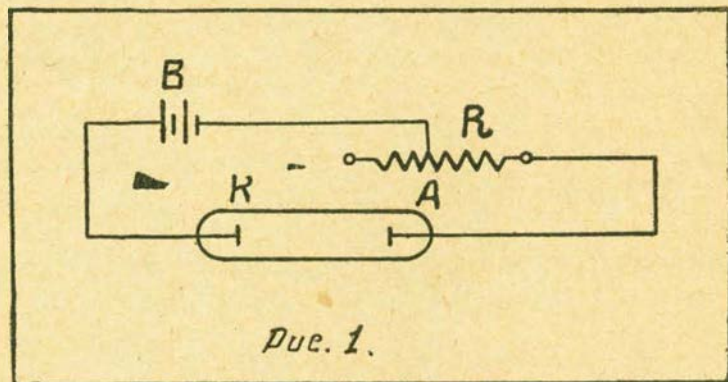
Феноменология электрического разряда

Нами были охарактеризованы главнейшие факторы, вызывающие эмиссию заряженных частиц с поверхности катода. Последний, как мы уже отмечали, является основным источником заряженных частиц, входящих в электрический ток, текущий в разрядном промежутке. Возникновение и последовательное развитие электрического разряда можно на основании последних достижений в этой области физики представить себе следующим образом.

Воздействие естественных ионизаторов, неизбежно проявляющееся в любом объеме, вызывает расщепление нейтральных частиц газа в рассматриваемом разрядном промежутке, включенном в цепь с регулируемым напряжением.

Существующее между электродами электрическое поле вызывает ускорение этих естественных электронов, т. е. увеличение их кинетической энергии. Эта кинетическая энергия с увеличением си-

лы поля приобретает величину, достаточную для дальнейшего, более мощного расщепления нейтральных молекул газа на электроны и положительные ионы. Последние, все ускоряясь электростатическим действием катода, летят к нему, вызывают бомбардировку и сопутствующее ей повышение температуры поверхности катода. Действие электрического поля, снижающего потенциальный барьер, облегчает возникающую термоионную эмиссию в случае тугоплавкового материала катода. В случае же нетугоплавкового материала возникающее испарение материала повышает парциальное давление паров веще-



В—батарея, R—сопротивление, К—катод, А—анод.

ства катода, что имеет следствием сокращение длины свободного пробега, след. и уменьшение области катодного падения. Меньшая область катодного падения означает большую напряженность поля, которая в этом случае достигает величины, достаточной для автоэлектронной эмиссии. Явления на катоде, конечно, не так просты, как в набросанной схеме, и будут более подробно разобраны в специальной главе второй (дальнейшей) части нашей работы.

В своей начальной стадии разряд, постепенно усиливаясь, достигает потенциала зажигания

$$U_0 = B \frac{pd}{\text{Const.} + \ln(pd)}, \quad (6)$$

где В—постоянная,
 р—давление газа,
 d—расстояние между электродами.

Этот потенциал зажигания характеризует т. н. самостоятельный разряд, который сам в своем объеме вырабатывает то число заряженных частиц, которое необходимо для переноса тока.

Ввиду того, что вначале разрядный промежуток не производит заметного светового эффекта, разряд, возникающий по достижении потенциала зажигания, называется темным. По мере усиления ионизации в межэлектродном пространстве возникают объемные заряды,

искажающие электрическое поле и благоприятствующие дальнейшему усилению ионизации. Разрядный промежуток начинает слабо светиться. Эта фаза электрического разряда носит название — „тлеющего разряда“. Как правило, переход от темного разряда к тлеющему имеет плавный характер, но бывают и внезапные переходы.

Тлеющий разряд характеризуется: а) более мощной (по сравнению с темным) ионизацией, б) возникновением положительных объемных зарядов перед катодом, в) искажением электрического поля.

Внешними признаками тлеющего разряда являются: а) усиление тока, б) снижение напряжения, в) возникновение свечения.

В области, прилегающей к катоду, в тлеющем разряде различают следующие зоны, характеристики которых приводятся в основной работе.

У самого катода — 1) Астоново темное пространство, затем 2) первый катодный слой, или первая светящаяся катодная пленка. 3) Катодное темное пространство. 4) Отрицательное тлеющее свечение (минимум напряжения). 5) Фарадеево темное пространство.

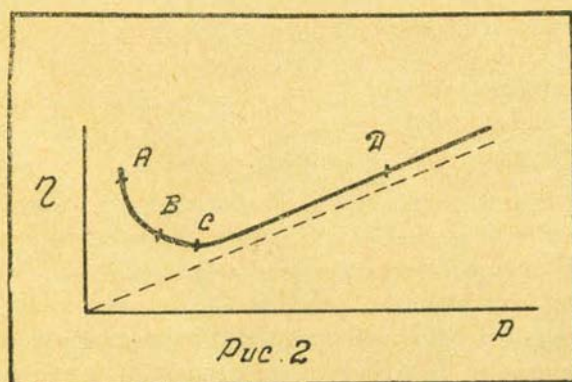
Искажение электрического поля, положительными объемными зарядами, вызывает изменение величины энергии, идущей на образование пары ионов

$$\eta = \frac{E}{\alpha} = \text{Pe} \frac{J}{P}, \quad (7)$$

где E — ускоряющая сила поля,
 α — число вторичных электронов на единице длины,
 λ — длина свободного пути электрона,
 J — напряжение ионизации молекул газа,
 $P = E \cdot \lambda$ — падение энергии на одной длине свободного пути электрона.

Зависимость $\eta = f(p)$ выражается следующим графиком:

точка А — темный разряд,
 точка С — тлеющий разряд.



В точке С—минимум η , т. е. наибольшая ионизация и стабильность разрядного тока.

Дальнейший разряд имеет место при возрастающем η , т. е. происходит при меньшем V . Отсюда следует, что напряжение горения меньше напряжения зажигания.

Численно нормальное катодное падение тлеющего разряда равно $V_n = 200 - 250$ В.

Дальнейшее течение процесса разряда будет различным в зависимости от материала катода и приводит к вольтовой дуге.

Баланс энергии на катоде

Подробный разбор процессов на катоде показывает, что результирующая энергия, получаемая им, равна:

$$A_{np} = i^+ (V_k + V_j - V_{au}), \quad \text{где} \quad (8)$$

i^+ —ионная доля тока (преобладающая у катода),

V_k —падение напряжения в катодном слое,

V_j —ионизационный потенциал данного газа,

V_{au} —работа выхода электрона.

При простых расчетах пренебрегают потерями тепла вследствие излучения, теплопроводности и конвекции и в расходном балансе учитывают только потери тепла вследствие термоионной эмиссии.

$$A_{расх.} = i^- V_{au}, \quad (9)$$

где i^- —электронная доля тока.

Из соотношения

$$\frac{i^-}{i^+} = \frac{V_k + V_i - V_{au}}{V_{au}}$$

можно, учитывая уравнение (8), вычислить максимальный ток термоионной эмиссии.

Несмотря на большую работу целого ряда выдающихся исследователей, вопрос баланса энергии на катоде еще недостаточно выяснен. Необходимо отметить, что в дугах со свободным движением воздуха потерю тепла вследствие конвекции следует учитывать.

Электрическое поле сообщает заряженным частицам ускорение. Точного подсчета ионизации в электрическом поле нет. Можно только в общем сказать, что ионизирующее действие электронов и ионов в газовом объеме разрядного промежутка прямо пропорционально силе наличного электрического поля и обратно пропорционально давлению газа.

Тем не менее необходимость производства количественных определений привела к ряду грубых упрощающих предположений, сделавших возможными расчеты. Были введены ионизационные коэффи-

циенты α и β (α —для электронного, β —для ионного толчка), причем $\alpha \gg \beta$.

Расчет ионизации приводит к формуле типа

$$\frac{\alpha}{\beta} = A e^{-B/E/p},$$

где p —давление газа в мм Hg,

$$A = C = \frac{1}{\lambda p}; B = cV_j; \lambda \text{—длина свободного пробега электрона,}$$

V_j —ионизационный потенциал газа.

Закон ионизации электронами дан:

$$N(d) = \int_0^1 dN = \int_0^d N \alpha dx = N_0 e^{\alpha d},$$

где N_0 —число электронов в начале пути d ,

$N(d)$ — „ „ в конце этого пути.

Соответствующий электрический ток

$$J = J_0 e^{\alpha d}.$$

В случае неоднородного электрического поля

$$J = J_0 e^{\int_0^d \alpha dx}.$$

Явления ступенчатой ионизации рассматриваются в основной работе вместе с диффузией заряженных частиц и прочими процессами объемной ионизации.

Явления в межэлектродном пространстве

В основной работе более подробно изложены элементарные процессы, имеющие место в межэлектродном пространстве. Здесь только вкратце сообщим самое необходимое о явлениях в межэлектродном пространстве. При тлеющем и дуговом разрядах межэлектродное пространство заполнено плазмой, образующей так наз. положительный столб. Под воздействием высокой температуры, господствующей в плазме, в ней происходят процессы ионизации (простой и ступенчатой). Для облегчения расчетов прибегают к искусственному рассмотрению ионизации как диссоциации нейтральной молекулы на ион и электрон. Последующую рекомбинацию рассматривают как химическую реакцию. Предположения, лежащие в основе расчетов, грубы, сами расчеты неточны.

Экспериментальная проверка их оставляет желать лучшего. Количественные данные, иллюстрирующие относительную роль различных процессов, ведущих к образованию заряженных частиц, были получены целым рядом исследователей и приводятся в таблицах основной работы. Из этих данных можно заключить, что в межэлек-

тродном пространстве огромную роль при ионизационных процессах играют давление газа и температура плазмы. Благодаря своей большой скорости электроны в газовом объеме ионизируют гораздо быстрее, чем медленно движущиеся ионы.

Необходимо отметить еще то обстоятельство, что в тлеющем разряде отдельные составные части при наличии электрического поля имеют разные температуры. Быстро движущиеся электроны имеют значительно высшую температуру (вплоть до 70000°K) по сравнению с ионами. В свою очередь, нейтральные молекулы имеют температуру, несхожую с температурой заряженных частиц. По мере усиления ионизации, учащения столкновений между различными частицами их скорости и температуры выравниваются, так что в дуговом разряде температуры отдельных составных частей плазмы приблизительно равны (максимальная разница 100°).

Последние измерения (методом измерения скорости звука в плазме) дали величину температуры электронов 6100° . Распределение температуры в поперечном сечении положительного столба (по понятным причинам) неодинаково; максимальная температура бывает в оси столба. Поэтому там плотность газовой смеси — наименьшая, т. е. наибольшие свободные пути электронов, наибольшая скорость их, т. е. и наибольшая кинетическая энергия, а следовательно, и наибольшая ионизация. Поэтому плотность тока в оси положительного столба увеличивается. Чем больше давление газа и диаметр трубки, тем сильнее это явление, приводящее к оттинуровыванию разряда, т. е. стягиванию его к оси.

Положительный столб

Происхождение названия — положительный столб — случайно и не обусловлено никакими факторами, специально свойственными этой части разрядного пространства. Условиями возникновения являются: большое расстояние между электродами и наличие стенок, ограничивающих разряд. В свободной дуге, горящей в открытой атмосфере, роль этих стенок играет бесконечно тонкий слой газа, существование которого предполагается теоретически.

В положительном столбе отсутствуют объемные заряды, что доказывает то, что в нем на каждую единицу длины приходится одно и то же количество как положительных, так и отрицательных заряженных частиц.

Продольный градиент положительного столба постоянен. Наличие изолирующих стенок способствует образованию на них объемных зарядов, нейтрализующих заряженные частицы в газовом объеме. Это имеет следствием возрастание напряженности поля до величины, способной сообщить энергию ионизации нейтральным молекулам.

Опыты Сьюитса, произведенные в самое последнее время, под-

твердили постоянство градиента положительного столба. Из факта этого постоянства следует равенство концентрации ионов и электронов, из чего опять-таки следует, что части тока, приходящиеся на отдельные виды заряженных частиц, относятся друг к другу, как соответствующие подвижности, или иначе говоря, ток в положительном столбе переносят почти исключительно электроны. При этом подчеркиваем, что перенос тока производится в основном не отдельными электронами, пролетающими через всю длину положительного столба, а всем коллективом электронов, непосредственно передающих свои заряды соседним частицам.

Для анализа явлений в положительном столбе с успехом применяется и спектральный анализ. На основании опытов можно утверждать, что положительный столб является как бы продолжением анода.

Исходя из ионизации, компенсирующей потери электронов, вычисляются потери заряженных частиц. Из величины потерь определяется концентрация заряженных частиц, температура их, напряженность продольного поля положительного столба. Последняя дает возможность вычислить характеристику разряда.

Методы вычисления характерных параметров положительного столба и соответствующие формулы приводятся в основной работе.

Приведем вкратце только результаты последних экспериментальных работ Сьюитса.

Зависимость градиента положительного столба стационарной дуги высокого давления (т. е. давления порядка одной атмосферы) от силы тока Сьюитс выразил следующей формулой:

$$E = B i^{-n}. \quad (11)$$

Для азота $B=84$; $n=0,6$.

Эксперименты позволяют заключить, что уравнение (11) можно рассматривать, как общее уравнение для зависимости между градиентом и силой тока у стационарных дуг высокого давления не только в атмосфере азота, но и в атмосфере других газов.

Отношение между „ e “ (напряжением) и „ i “ (силой тока) дано по Сьюитсу уравнением

$$e = A + B i^{-n}, \quad (12)$$

где A , B —коэффициенты, n —экспонент, различный для разных газов. В нижеследующих таблицах даны некоторые значения A и n для различных условий опытов, полученных Сьюитсом.

Таблица 1.

e вольт	145	107	84	77	74	73
i амп.	1	2	4	6	8	10
A	61	52	48	49	50	52

Значения для A получены из $A = e - 84 i^{-0.6}$

Таблица 2.

Величина экспонента „n“ для давления от 1 до 30 атм.

Р атм.	1	5	11,5	20	30
n	0,60	0,53	0,51	0,52	0,54

Таблица 3.

Значения „n“ для гелия

Р атм.	1	5	10	35	48
n	0,72	0,66	0,61	0,61	0,56

Таблица 4.

Значения „n“ для аргона

Р атм.	1	5	10	20
n	0,53	0,45	0,38	0,35

Таблица 5.

Значения „n“ для разных газов

Газ	Hg	A	N ₂	Воздух	CO ₂	He	H ₂ O	H ₂
n	0,26	0,54	0,60	0,60	0,60	0,73	0,58	0,70

Положительный столб дуги характеризуется еще большей сложностью происходящих в нем явлений, многообразием и эффективностью способов передачи энергии при термическом равновесии: все части газовой смеси имеют приблизительно одну и ту же температуру (электроны, может быть, на 100° высшую).

Потенциальный градиент дуги зависит также от давления газовой атмосферы. Эта зависимость дана экспериментальным уравнением

$$E \sim p^m \quad (13)$$

Значения экспонента „m“ были определены Сьюитсом. Они приводятся в таблице 6.

Таблица 6.

Значения экспонента „m“

Азот		H ₂	He		A	
i	m		i	m	i	m
1	0,29	0,32	1	0,15	1	0,06
2,5	0,30		3	0,20	2,5	0,12
5,0	0,31		5	0,20	5,0	0,21
10,0	0,32		15	0,24	10,0	0,27
Средн.	0,31		Средн.	0,20	Средн.	0,16

Теоретически обе зависимости потенциального градиента, данные формулами 11 и 13, выражаются весьма сходными выражениями:

$$E \sim i^{-1/3}, \quad (14)$$

$$E \sim p^{1/6}. \quad (15)$$

Исходя из законов излучения черного тела, температура дуги в случае больших токов и при $V_j = 10-15$ вольт определяется как $T_d = 8000-12000^\circ \text{K}$, фактически измерено $T_d = 4800^\circ \text{K}$.

Эта значительная разница объясняется меньшей ионизационной работой в действительных условиях вследствие наличия возбужденных молекул газа, обладающих, как известно, меньшим ионизационным потенциалом.

Отметим еще зависимость, существующую между потенциальным градиентом и родом газа. Потенциальный градиент возрастает в следующем порядке:

$$\text{Hg, A, N}_2, \text{He, H}_2,$$

т. е. является наименьшим у паров ртути и наибольшим у водорода.

Анализ энергетических соотношений в электрической дуге

При этом анализе исходят из следующих уравнений:

$$i = a_1 E^{-n} \quad (11') \quad \text{и} \quad E = a_2 p^m. \quad (13)$$

Электрическая энергия, сообщаемая дуговому разряду, расходуется на диссоциацию и ионизацию газовых молекул и атомов, причем повышается и температура газовой смеси. Накопившаяся термическая энергия рассеивается вследствие потерь на излучение, теплопроводность и конвекцию. Потерями на излучение у всех дуг, кроме ртутных, обычно пренебрегают. Изучение вопроса показало, что главнейшая часть потерь в положительном столбе дуги приходится на теплопроводность, которая, вследствие господствующих в дуге чрезмерно высоких температур, приобретает очень сложный характер.

Несмотря на утверждение Эленбааса, можно полагать, что в свободных дугах в воздухе конвекция играет значительную роль в тепловом балансе.

Приведем вкратце метод Сьюитса для подсчета тепловых потерь вследствие теплопроводности и конвекции.

В своем подсчете Сьюитс исходил из методов, развитых для решения подобных задач у твердых тел.

Он имел в виду условный положительный столб дуги с бесконечно тонким плотным слоем газа на поверхности.

Температуру этого столба Сьюитс, на основании измерений вязкости газа, определил равной 7000°K .

Незначительной долей потерь теплоты в сердцевине столба Сююитс пренебрег. Затруднения со значительными колебаниями температуры в пленке столба обходились принятием средней температуры пленки—

$$T_f = T_{cp} + \frac{\Delta T}{2}. \quad (16)$$

Принимая температуру дуги вместе с давлением постоянными, Сююитс приходит к выражению для мощности в зависимости от диаметра дуги

$$EJ = \text{const. } D^\alpha, \quad (17)$$

где D —диаметр дуги,

α —коэффициент, меняющийся от 0,04 до 0,25.

Ток дугового разряда

$$i = \left(\frac{\pi D^2}{4} \right) N e E b, \quad (18)$$

где N —концентрация электронов,

e —заряд электронов,

E —потенциальный градиент,

b —подвижность электронов.

При принятых предположениях о постоянстве температуры и давления можно написать

$$i = \text{const. } D^2 E. \quad (18')$$

Подставляя вместо D из (17), получаем

$$i = \text{const. } (Ei)^{\frac{2}{\alpha}}, \quad (19)$$

откуда

$$E = \text{const. } i^{-\frac{\alpha}{2}}, \quad (20)$$

где

$$n = \frac{2-3\alpha}{2+3\alpha}.$$

Получающиеся зависимости аналогичны зависимостям, выведенным из законов излучения черного тела.

Из экспериментов получается

$$0,54 < n < 0,73.$$

Для твердых тел $0,04 < \alpha < 0,25$.

Для электр. дуг $0,09 < \alpha < 0,25$.

Подобным же образом получают зависимости

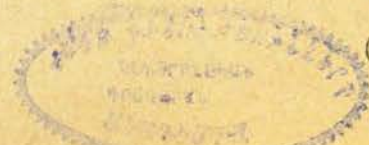
$$E = f(p) \text{ и } D = f(p)$$

в форме

$$D = \text{const. } p^{\gamma}, \quad (21) \text{ и}$$

$$E = \text{const. } p^m. \quad (22)$$

DA-7778.



В нижеследующей таблице (7) приводятся значения для различных газов.

Таблица 7.

γ вычисл.=0,28 при $i=10$ амп.	m вычисл.=0,31 при токе $i=10$ амп.
γ эксп.=0,30 (при токе $i=1$ амп)	m эксп.=0,29 (при токе $i=1$ амп)
" =0,30 (" " $i=2$ ")	" =0,31 (" " $i=5$ ")
" =0,35 (" " $i=5$ ")	" =0,32 (" " $i=10$ ")
" =0,38 (" " $i=10$ ")	

Метод Сьюитса применяет отношения между важнейшими параметрами дуги для определения этих параметров и зависимости между ними.

Согласие между вычисленными и измеренными величинами удовлетворительно. Идеалом для проникновения в суть физических явлений в дуге было бы выражение всех параметров дуги в функции от температуры. При настоящем уровне наших знаний о дуге и электрических разрядах вообще это еще невозможно.

Электрическая дуга и магнитное поле

Для исследования влияния магнитного поля на плазму (положительный столб) разряда различными исследователями был предпринят многочисленный ряд экспериментов. Исследовалось как влияние продольного магнитного поля, так и влияние поперечного поля.

Более обширно об этом действии магнитных полей говорится в основной работе. Здесь вкратце сообщим самое необходимое.

А) Продольное магнитное поле

Действие продольного магнитного поля на положительный столб гораздо сильнее, чем на заряженные частицы в области катодного падения, что объясняется большими скоростями частиц в положительном столбе.

Свободный пробег в осевом направлении не меняется, тогда как в радиальном он уменьшается, что имеет следствием уменьшение числа диффундирующих частиц. В свою очередь это уменьшение радиальной диффузии влечет за собой уменьшение потерь, а следовательно, и меньшую потребность в новых заряженных частицах.

При постоянной величине свободного пробега в осевом направлении это означает, что осевое продольное магнитное поле уменьшает продольный потенциальный градиент. При значительной объемной рекомбинации (молекулярные газы) концентрация заряженных

частиц увеличивается, что влечет за собой увеличение потерь. В этом случае осевое продольное магнитное поле увеличивает продольный потенциальный градиент в положительном столбе электрического разряда.

В последнее время очень много работал над вопросами влияния магнитного поля на положительный столб американский исследователь Леви Тонкс.

Обосновывая теорию плазмы положительного столба в продольном магнитном поле, Леви Тонкс приходит к следующим выводам:

1. Радиальное распределение ионов и электронов остается таким же, как и в отсутствии магнитного поля.

2. Температура электронов с увеличением магнитного поля уменьшается. Это объясняется уменьшением продольного потенциального градиента.

3. Распределение потенциала остается неизменным. Степень колебаний его уменьшается.

В связи с уменьшением радиальной подвижности электронов по сравнению с подвижностью ионов уменьшается и электрическое поле, имеющее функцию выравнивать ионные и электронные потоки. Поле может упасть и до нуля, что вызывает отрывание положительного столба от стенок при достаточно сильных магнитных полях.

По мнению Тонкса, „развивать теорию дуги в магнитном поле за предел, при котором указываются изменения в принятых уравнениях и выводы из этих изменений, — неразумно“.

В) Поперечное магнитное поле

Выводы из расчетов Тонкса заключаются в том, что:

1. Электродинамические силы, возникающие под действием поперечного магнитного поля, увеличивают концентрацию заряженных частиц у одной из стенок, которая уничтожает ионы. Это увеличение концентрации означает возрастание потерь заряженных частиц путем диффузии и большое падение напряжения в столбе.

2. Скорость отклонения положительного столба дана

$$V = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2H}{\delta R}} \quad (23)$$

где

i — ток в амперах,

H — напряжение поля в гауссах,

R — радиус положительного столба в см,

δ — плотность холодного газа.

Влияние собственного магнитного поля дуги

Ток дуги вызывает собственное магнитное поле, оказывающее силовые действия. В случае больших токов промышленных дуг это собственное магнитное поле может привести к разрыву положительного столба, т. е. к т. наз. пинч—эффекту. В лабораторных дугах это действие гораздо слабее и приводит только к 100% ионизации в оси дуги при токах, лежащих гораздо ниже тех, которые произвели бы такую ионизацию в случае нормального распределения тока в поперечном сечении дуги. Подробнее об этом будет сообщено во II части работы.

Явления у анода

Анод электрического разряда не привлекал особого внимания исследователей, т. к. он играет в нем пассивную роль, служа завершением пути электронов, приходящих от катода. Переход от одной стадии разряда к другой проявляется на аноде очень слабо.

У анода должен иметься источник положительных частиц для компенсации действия тока в этой части разряда, состоящего почти исключительно из электронов. Таким источником и является положительный объемный заряд, образующийся вследствие расщепления нейтральных молекул газа быстролетающими электронами.

Самостоятельную активную роль анод играет только в т. наз. дуге интенсивного горения. Анод такой дуги имеет фитиль из солей церия и др. редких земель. Отличительной чертой ее является крутовозрастающая (положительная) вольтамперная характеристика. Этот возрастающий характер обусловлен только большим анодным падением.

При критической силе тока 80 амп у катодного пятна начинается стягивание положительного столба дуги и превращение его в т. н. отрицательное пламя.

При этом у катодного пятна были найдены плотности тока, достигающие до 4000 амп/см². Как видно, в газовом объеме катодной области имеет место ионизация нейтральных молекул газа, служащая источником заряженных частиц наряду с термической эмиссией.

Предполагается, что причиной образования отрицательного пламени являются, с одной стороны, термические, а с другой—магнитные явления. При существующих значительных силах тока образуется заметное собственное магнитное поле дуги, стремящееся концентрировать положительный столб в возможно более тонкий слой. Это же магнитное поле делает пространственно устойчивым отрицательное пламя, так как действует как против влияния электрического тока, так и против электростатического эффекта анода.

Энергетические соотношения в такой дуге интенсивного горения сравнительно просты благодаря униполярности тока, идущего к аноду.

Общая характеристика дуги при постоянном токе

Существует большое число формул, пытающихся аналитически выразить зависимость между основными параметрами электрической дуги.

Приведем только наиболее характерные и известные из них.

1. Формула Эдлунда, относящаяся к спокойно горящей дуге:

$$u = a + bl, \quad (24)$$

где u —напряжение между электродами дуги,

l —длина дуги,

a, b —коэффициенты, зависящие от материала электродов, силы тока и условий опыта.

2. Формула Герты Айртон:

$$u = \alpha + \beta l + \frac{\gamma + \delta l}{j}, \quad (25)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ —постоянные, зависящие опять-таки от материала электродов и природы газа, в атмосфере которого горит дуга.

В таблице 8 приводим значения α , т. е. минимального напряжения, соответствующего $l=0, i=\infty$, т. е. равного сумме катодного и анодного падений.

Таблица 8.

Уголь	Платина	Железо	Медь	Цинк
39,0	27,5	25,0	24,0	20,0

Формула Г. Айртон пользуется наибольшей популярностью и применяется чаще всего при вычислениях, производимых с электрическими разрядами. К сожалению, применимость ее ограничена дугами с токами порядка десятков и сотен ампер.

3. Формула дуги, предложенная Штейнмецом, имеет вид

$$u = \alpha + \frac{\beta(1+\gamma)}{\sqrt{j}}. \quad (26)$$

4. Формула Ноттингейма

$$u = \alpha + \beta l + \frac{\gamma + \delta l}{j^n}, \quad (27)$$

где n —показатель степени, зависящий от вещества электродов и пропорциональный абсолютной температуре его плавления (для металлов) или испарения (для угольных электродов и для электродов из легко испаряющихся металлов).

Наконец, Сьюитс предложил формулу зависимости, о которой мы уже упоминали раньше:

$$e = a + Bi^{-n},$$

где A и B —постоянные, а n —экспонент, определенный экспериментально и различный для разных газов и давлений.

Приведем еще одно общее выражение для определения разницы потенциалов на зажимах длинной электрической дуги, стабилизированной посредством подбора соответствующего внешнего контура:

$$U_B = U_K + U_A + U_0 + E(i, v, p) l, \quad (28)$$

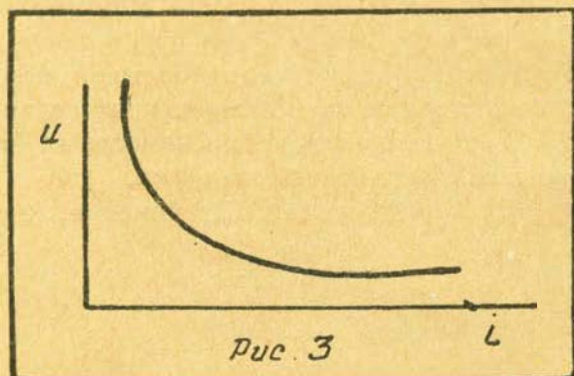
где U_K —падение потенциала на катоде,

U_A — " " на аноде,

U_0 — " " в переходных областях,

E —продольный потенциальный градиент положительного столба, выраженный как функция радиуса трубки, в которой горит дуга, а также давления и природы газа и тска.

Общей чертой всех формул, выражающих сложную зависимость между основными параметрами вольтовой дуги, является то, что электрическая дуга не подчиняется закону Ома. Вместо прямой зависимости между напряжением и током имеет место обратная зависимость: с возрастанием тока напряжение уменьшается. Это значит, что сопротивление дугового промежутка имеет иной характер, чем сопротивление металлического проводника. Вопрос о действительном характере этого сопротивления будет разобран во II части работы.



Там же будет исследован комплекс проблем, связанных с переходом физической электрической дуги к технической вольтовой дуге, представленной электрическими дуговыми плавильными печами, и выяснен характер сопротивления последних.

Дуговой разряд при переменном токе

Изменения по сравнению с дугой на постоянном токе вызываются спецификой переменного тока, его периодичностью и изме-

нением знака. За время одного полупериода разряд пробегает все стадии развития самостоятельного стационарного разряда от темного через тлеющий к полностью развившемуся дуговому. Катод и анод постоянно меняются местами. Следует отметить еще то обстоятельство, что в газовых промежутках дуги переменного тока ионизация никогда не падает до нуля, а только доходит до минимума, при котором прерывается прохождение тока в одном направлении и начинается обратный ток. Новым обстоятельством, по сравнению с дугой постоянного тока, является еще высокая температура, господствующая в разрядном промежутке и облегчающая ионизацию при возобновлении разряда.

Анод имеет более высокую температуру, чем катод. При перемене знака анод, становясь катодом, начинает усиленно эмитировать электроны, производящие ионизацию в объеме высоконагретого газа.

Ток перед бывшим анодом состоял, как известно, почти исключительно из одних электронов. Электростатическим действием новообразовавшегося катода эти электроны отталкиваются и, ускоряясь электрическим полем, устремляются к новому аноду (прежнему катоду). После прохождения через нуль (минимум) напряжение начинает снова возрастать; вместе с ним возрастает электрическое поле и еще более ускоряет электроны. При больших силах тока эта активизация эмиссии и ионизации становится лавинообразной (добавляется еще ступенчатая ионизация), так что повторное зажигание дуги имеет характер теплового пробоя. Этот процесс повторяется в конце и начале каждого полупериода. Изменение силы тока и напряжения фиксируется с помощью осциллографа. Из осциллограмм электрической дуги переменного тока видно, что в начале каждого полупериода напряжение имеет пик, который принято называть „напряжением повторного зажигания“ или же пиком зажигания.

Ток в разрядном промежутке и напряжение на зажимах электродов, как видно из осциллограмм, имеют одну и ту же фазу. Электродвижущая сила в остальном контуре может иметь при этом совершенно другую фазу в зависимости от предвключенного разрядной трубке сопротивления.

Этим предвключенным сопротивлением мы можем влиять на отношения в разрядной трубке, ускорять и замедлять разряд. Для ускорения нарастания напряжения в цепь дугового устройства включается самоиндукция. Благодаря ей ток в контуре отстает от напряжения, которое устанавливается раньше, чем ток падает до своего минимального значения. Поле, возникающее при этом напряжении, ускоряет ионы и электроны и тем самым увеличивает ионизацию. При достаточно быстром возрастании напряжения ток тоже возрастает соответственно быстрее, т. е. растет быстрее и поток энергии. Потери энергии в разрядном промежутке полностью компенсируются, и еще остается остаток энергии, идущий на нагревание газа.

В свою очередь, нагревание газа еще более повышает электропроводность газа, облегчая тем самым разряд.

Вычисления необходимых величин слишком сложны и приводятся, как и более подробное изложение физики явлений, в основной работе.

В качестве предварительного вывода мы можем сделать заключение, что электрическая дуга представляет почти чистое омическое сопротивление. Говоря почти, мы имеем в виду влияние диффузионных токов и собственное магнитное поле тока дуги, искажающие омический характер сопротивления газового промежутка. Гармонические токи высших порядков, не имеющие антагонистов в кривой напряжения, создают безваттный ток, не дающий мощности, а только увеличивающий общую силу тока. Разность фаз между напряжением и током может возникнуть в дуге еще вследствие инерции (отчасти индуктивного характера) двигающихся в противоположных направлениях заряженных частиц при разрядах очень высокой частоты.

Более детальный разбор этих вопросов, как и дальнейших проблем, связанных с вольтовой дугой, помещен в соответствующих отделах основной работы, находящейся в рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вальтер, А. Ф. Физика диэлектриков, 2-ая часть, гл. II, 3 часть, гл. I.
2. Миткевич, В. Ф. Физические основы электротехники.
3. Рейман, А. А. Темоионная эмиссия, гл. I, II, V, VI и VII.
4. Третьяк, Г. Г. Электрическая дуга.
5. Энгель А. и Штенбек М. Физика и техника электрического разряда в газах, т. II, ч. I. Свойства электрических разрядов.
5. Вочке. Электрическая плавильная печь.
1. J. Elliot, Q. Adams and Bentley T. Barnes. The Mechanismus of the Positive Column in Mercury Vapor at Intermediate Pressures. Phys. Rev. 53. 1938.
2. Bentley, T. Barnes and Elliot, Q. Adams. Emission of Radiation in the Positive Column of a Mercury Arc Phys. Rev. 53. 1938.
3. Maurice, E. Bell. The Probability of Ionization of Mercury Atoms with Low Velocity Electrons. Phys. Rev. Vol. 55. 1939.
4. Charles J. Brasefield. High Frequency Discharges in Helium, Mercury and Neon. Phys. Rev. Vol. 55. 1939.
5. Charles, J. Brasefield. High Frequency Discharges in Mercury Helium and Neon. Phys. Rev. Vol. 37. 1931.
6. J. D. Cobine, Electric Arc Reignition at High Pressures. Phys. Rev. Vol. 54. 1938.
7. Karl. T. Compton. Theory of the Electric Arc. Phys. Rev. Vol. 21. 1923.
8. " " On the Theory of the Mercury Arc, Phys. Rev. Vol. 37. 1931.
9. N. Cady. Transitions between Glow and Arc Discharge. Phys. Rev. Vol. 56. 1939.
10. Cobine, J. D. Effect of Oxides and Impurities on Metallic Arc Reignition. Phys. Rev. Vol. 53. 1938.

11. *Copeland, L.* Variation of the Anode Effect with Temperature. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
12. *Dietrich, J. R. and Snoddy, L. B.* Impulse Breakdown in Long Discharge Tubes. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
13. *Finkelburg, W. F.* Anodenfall, Anodenabbau und Theorie des Hochstromkohlens. *Z. f. Phys.* 1940.
14. *Fry, A. S.* Four Forms of the Copper Arc in Air. *Phys. Rev.* Vol. 51. 1937.
15. *Milton, E. Gardner.* The Recombination of Ions in Pure Oxygen as a Function of Pressure. *Phys. Rev.* Vol. 53. 1938.
16. *Gardner, M. E.* The coefficient of Recombination of Pure Oxygen as a Function of Pressure and Temperature. *Phys. Rev.* Vol. 51. 1937.
17. *Hsu Yun Fan* The Transition from Glow Discharge to Arc *Phys. Rev.* 55. 1939.
18. *Leonard, E. Loeb* The Definition of the Sparking Potential. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
19. *Edward S. Lamar, Albert M., Stone and Compton, K. T.* The Positive Column of the Nitrogen Arc at Atmospheric Pressure. *Phys. Rev.* Vol. 56. 1939.
20. *Lamar, E. S. and Compton, K. T.* Potential Drop and Ionisation at Mercury Arc Cathode. *Phys. Rev.* Vol. 37. 1931.
21. *Mason, R. C.* The Cathode Fall of an Arc *Phys. Rev.* Vol. 37. 1931.
22. *Mohler, Yred,* Recombination in the Afterglow of a Discharge. *Phys. Rev.* Vol. 51. 1937.
23. *Maxfield, F. A., Hegbar, H. G. and Ertou, J. R.* Possible Cause of the Glow to Arc Transitions. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
24. *Maxfield Fred.* Characteristics of the Glow-Arc Transition in Mercury Vapor. *Phys. Rev.* Vol. 53. 1938.
25. *Nottingham, W. B.* Ionization and Excitation in Mercury Vapor produced by Electron Bombardment. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
26. *Quinn, R. B.* Sparking Potentials. *Phys. Rev.* Vol. 53. 1938.
27. *Power, R. B. and Cobine, J. D.* Reignition of an Arc *Phys. Rev.* Vol. 53. 1938.
28. *Rubens, C. M. and Henderson, J. R.* The Function of Anode spot. in the Glow Discharge. *Phys. Rev.* Vol. 56. 1939.
29. *Lloyd, P. Smith and Hartmann, P. L.* Electron and Potential distribution near the Anode of a Mercury Discharge. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
30. *Suits, C. G.* High Pressure Arc Phenomena. *Phys. Rev.* Vol. 52, 1937.
31. *Suits C. G. and Poritsky, H.* Interpretation of High Pressure Arc Data. *Phys. Rev.* Vol. 52, 1937.
32. *Suits, C. G.* Multiple states in the High Pressure Discharge. *Phys. Rev.* Vol. 53. 1938.
33. *Suits, C. G. and Hocker, J. P.* Role of Oxidation in Arc Cathodes. *Phys. Rev.* Vol. 53. 1938.
34. *Suits, C. G.* High Pressure Arc in Common Gases. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
35. " " Convection Currents in Arcs in Air. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
36. " " Application of Heat Transfer Data to Arc Characteristics. *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
37. *Stenbeck, M.* Zur Entstehung des normalen Kathodenfalls. *Z. f. Phys.* 53 Band, 1929.
38. *Townsend, J. S. and Bill, M. B.* Généralisation de la théorie des Décharges électriques. 1938.
39. *Tonks, L. L. and Irving Langmuir.* A General Theory of the Plasma of an Arc *Phys. Rev.* Vol. 55. 1939.
40. *Lewi Tonks.* Drift of Ions and Electrons under the Action of Concentration Gradient, Electric and Magnetic Fields. *Phys. Rev.* Vol. 51. 1937.
41. *Lewi Tonks.* Theory of Magnetic Effect in the Plasma of an Arc *Phys. Rev.* Vol. 56. 1939.
42. *Van Voorms and Compton, K. T.* Accommodation Coefficients of Positive Ions of Argon, Neon and Helium. *Phys. Rev.* Vol. 37. 1931.

43. *Lewi Tonks*. Vaporization Rate of Mercury from Anchored Cathode Spot. Phys. Rev. Vol. 54. 1938.

44. *White, A. B.* Characteristics of the Copper Arc in Air. Phys. Rev. Vol. 21. 1923.

25. *Leonard B. Loeb*. Theory of Recombination of Ions over an Extended Pressure Range. Phys. Rev. Vol. 51. 1937.

Հ. Արամյան

ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐԱԿԱՆ ՎՈՒՏՅԱՆ ԱՂԵՂՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Դասն I

Վայրյան աղեղի ֆիզիկան

Այս աշխատության մեջ նախ հիմնավորվում է վոլտյան աղեղի ֆիզիկայի ուսումնասիրության կարևորությունը ՀՍՍՌ բարձր լարվածության էլեկտրոդանցի պայմաններում: Այնուհետև համառոտ կերպով քննարկվում և նկարագրվում են այն ֆիզիկական տարրական պրոցեսները, որոնք տեղի են ունենում գազերի մեջ կատարվող էլեկտրական պարպման ընթացքում:

Հակառակ ընդհանուր տարածված ձևի, այդ հետազոտման համար պրոցեսները քննարկվում են ըստ նրանց ծագման և առանձին աստիճաններում տեղի ունեցող պարպումային տարածության զարգացման:

Ոչ ինքնուրույն և ոչ ստացիոնար իոնիզացիոն պրոցեսները չեն վերլուծվում:

Հիշատակվում և քննարկվում են զանազան իոնիզացիոն և էմիսիոն պրոցեսների քանակական դերն արտահայտող բաժանակները, որոնցից կարելի է որոշել նրանք են՝

1. Թերմոնիզացիայի Թոմսոն-Ռիչարդսոնի բաժանակը.
2. Ավտոէլեկտրոն էմիսիայի բաժանակը:

Ուսումնասիրվում է նաև մեխանիկական էներգիայի դերն էմիսիոն և իոնիզացիոն պրոցեսների մեջ: Այնուհետև, ըստ ընդունված մեթոդի, հետազոտվում է էմիսիայի և իոնիզացիայի զարգացման ընթացքը կատոդի, միջէլեկտրոդային տարածության և անոդի շրջաններում: Հաստատվում են տարրեր փոխկախույթներ աղեղի պարագծերի միջև և տրվում են համապատասխան բաժանակներ:

Աշխատության մեջ ուսումնասիրվում է նաև մագնիսական դաշտի ազդեցությունն աղեղի պլազմայի վրա:

Այնուհետև տրվում են վոլտյան աղեղը բնութագրող մի շարք բաժանակներ:

Վերջում խոսվում է այն փոփոխությունների մասին, որոնք առաջ են գալիս վոլտյան աղեղ ստանալու համար փոփոխուն էլեկտրական հոսանքն օգտագործելու դեպքում:

Э. С. Саркисов

О межуатомных расстояниях и атомных радиусах в металлических кристаллах

Сообщение I.

Применение современной квантовой механики при исследовании движения электронов в металле позволило выяснить в значительной степени основные свойства металлических структур. Электронная теория металлов, которая представляет металл, состоящим из ионизированных атомов и „электронного газа“, дала некоторые количественные обоснования типичным для металла свойствам. В этом отношении существенное значение имеют, в особенности при определении различных типов кристаллических структур металлов и сплавов, межуатомные расстояния. В настоящее время для металлов, за исключением нескольких, постоянные решетки определены с большой точностью. Однако, точность измерения межуатомных расстояний не всегда достигает больших значений, главным образом, из-за невозможности полного удаления растворенных примесей (загрязнений).

В. Юм-Розери (1) при рассмотрении межуатомных расстояний в кристаллах отмечает их периодический характер. При этом, если изобразить $\lg \frac{d}{n}$ (где n —главное квантовое число внешней оболочки элементов в ионе элемента) как функцию $\lg Z$, точки для большинства элементов каждой группы периодической системы укладываются на прямых линиях (рис. 1, воспроизведенный по данным Юм-Розери) и межуатомные расстояния в кристаллах металлов подгрупп A подчиняются выражению $\frac{d}{n} = \frac{a}{Z^x}$, где Z —атомный номер, a и x —постоянные величины (x приблизительно равен $\frac{1}{3}$ для элементов первых нескольких групп). Характерно, что для элементов подгрупп A точки и в начале каждого периода лежат на прямых линиях. Как видно из рис. 1, межуатомные расстояния в кристаллах элементов подгрупп A в начале первого периода меняются при-

близительно как $\frac{1}{Z}$, во втором — как $\frac{1}{Z^2}$, в третьем — как $\frac{1}{Z^3}$ и в четвертом — как $\frac{1}{Z^4}$. Причем, как отмечает Юм-Розери, значение этих

интересных соотношений до сих пор неизвестно. Автор не приводит ни одного выражения, которому бы подчинялись межуатомные расстояния в кристаллах элементов подгрупп В, вероятно, из-за недостаточного закономерного распределения точек в данном случае. Юм-Розери, на основании того факта, что точки для элементов в начале каждого периода укладываются на прямых линиях, допускает предположение о равномерном росте степени ионизации до группы IV или V в длинных периодах в противоположность структуре свободных атомов, где процесс перехода начинается с группы III. Например, в то время как точки для калия, кальция, титана и ванадия лежат на одной прямой линии, точка для хрома отклоняется от этой линии (рис. I). Последнее, очевидно, происходит вследствие правильного процесса ионизации в указанных четырех элементах и потому двухвалентный титан в свободном атоме может быть четырехвалентным в кристалле элемента.

На основании приведенного автором анализа нельзя провести резкой линии раздела между свободными и связанными электронами для переходных элементов и считать атом в кристалле, обладающим определенной степенью ионизации. Таким образом, несмотря на то, что за последнее время представления о строении атома чрезвычайно расширились, можно лишь очень приближенно говорить о характерных металлических свойствах атома. Отсутствие законченности теории металлического состояния мы усматриваем в том, что для металлофизики вопрос о влиянии атомного ядра пока еще не приобрел никакого значения и при изучении строения металлов и сплавов, обычно, не считают необходимым учитывать данные из области строения ядра. Достаточно будет напомнить, что в процессе развития атомной физики ядро всегда играло второстепенную роль, так как его внутренняя структура, как полагают, не оказывает влияния на все обычные физические и химические процессы.

Мы считаем, что в работе Юм-Розери Z влияет на межуатомное расстояние металлов в кристаллах не как величина, определяющая число электронов в атоме или число зарядов ядра, но как фактор, выражающий в определенной степени энергетическое состояние ядра.

В самом деле, специфические изменения в направлении кривых, соединяющих межуатомные расстояния (d) и атомные номера (Z), позволяют нам предположить, что в данном случае межуатомные расстояния находятся в зависимости не просто от атомного номера, определяющего положение элемента в периодической системе, но от энергетического состояния ядра данного элемента.

Поэтому естественно, что формальное изображение d как фун-

законность для параметра решетки в металлах

$\lg \frac{a}{Z}$

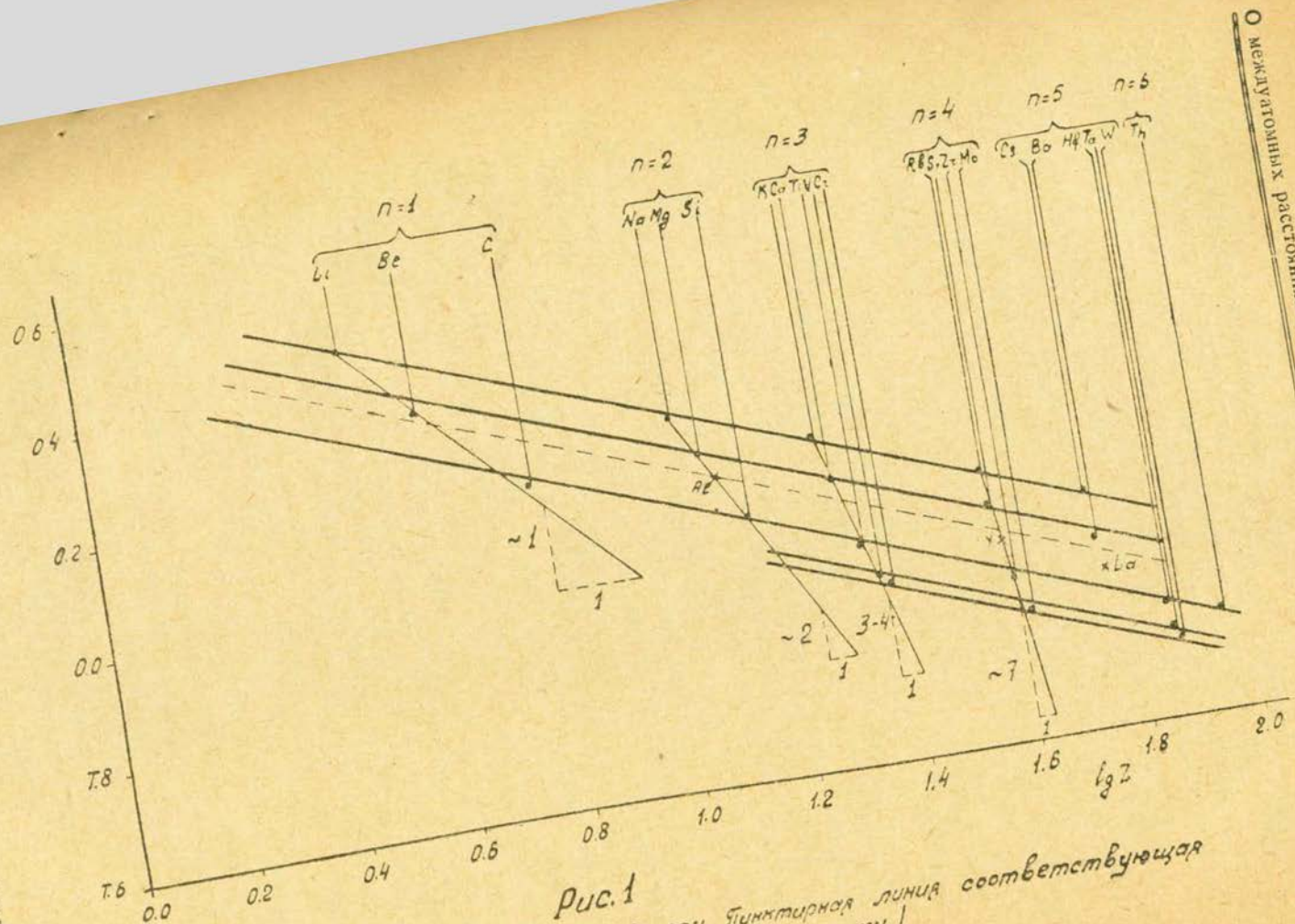


Рис. 1

Юм-Розери. Гипотетическая линия соответствующая
(соотнесена ном.)

О межатомных расстояниях и атомных радиусах в металлических кристаллах

Однако, по нашему мнению, межуатомное расстояние в металлических кристаллах находится в зависимости не только от энергетического состояния ядра, но одновременно также от другого основного фактора, определяющего энергетическое состояние электронов в атомах, главного квантового числа n .

То положение, что точки для элементов каждого периода укладываются на прямых линиях и наклоны их выражаются, соответственно, приблизительно целыми числами, мы полагаем поставить в связь с главным квантовым числом, которое для элементов данного периода имеет одинаковое значение.

Мы полагаем таким способом выявить значения соотношений $\frac{1}{Z}$, $\frac{1}{Z^2}$, $\frac{1}{Z^3}$ и др. не только для металлов подгрупп A , но также для металлов подгрупп B , как было указано выше, не выявленных Юм-Розери. Таким образом мы считаем, что строение кристаллической решетки металла и, в частности, межуатомное расстояние в кристаллах находятся, одновременно, в функциональной зависимости как от энергетического состояния ядра атомов, так и от возможных квантовых состояний электронов в атоме.

В качестве влияющей характеристики энергетического состояния ядра для всех металлических элементов мы нашли рациональным принять высоту потенциального барьера ядра для частицы с электрическим зарядом, равным единице: $U_{\max.} = 7,2 \cdot 10^5 \cdot Z^{2/3} \text{ В(2)}$.

Если за абсциссы принять $\ln U_{\max.}$, а за ординаты соответствующее данному элементу подгруппы A значение $\ln d$, то связь, как можно видеть из рис. 2, между значениями логарифмов d и $U_{\max.}$ выражается прямыми.

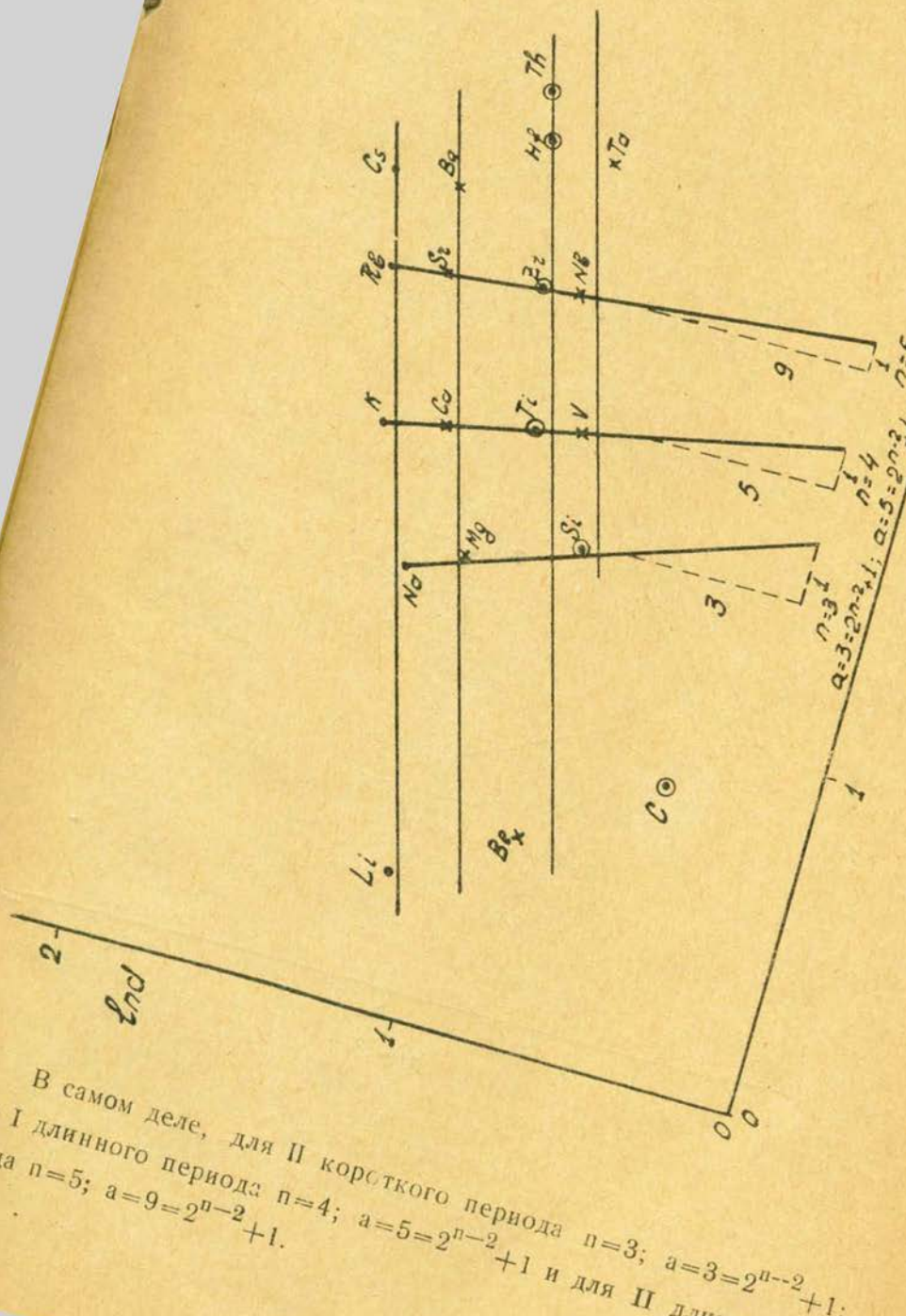
В нашем случае точки для металлов II короткого, I длинного и II длинного периодов укладываются на прямых линиях и лишь точки для бериллия (Be) и углерода (C) сильно отклоняются от расположения прямой линии. Характерно, что наклоны этих прямых выражаются с большой точностью, целыми числами: для II короткого периода $a=3$; для I длинного периода $a=5$ и для II длинного периода $a=9$.

Наклоны аналогичных прямых у Юм-Розери выражались приблизительно целыми числами и значения их весьма отличаются от значений наклонов наших прямых (рис. 1 и 2).

Согласно нашему предположению значения наклонов прямых должны находиться в зависимости от главного квантового числа n . Учитывая последнее, значениям наклонов наших прямых во всех случаях (для элементов подгрупп A II короткого, I длинного и II длинного периодов) можно дать следующее выражение:

$$a = 2^{n-2} + 1,$$

где n —главное квантовое число внешней оболочки электронов в атоме элемента.



В самом деле, для II короткого периода $n=3$; $a=3=2^{n-2}+1$.
 для I длинного периода $n=4$; $a=5=2^{n-2}+1$ и для II для
 риода $n=5$; $a=9=2^{n-2}+1$.

В коэффициенте $a = 2^{n-2} + 1$ наличие плюс единицы указывает, очевидно, на существование в металлических кристаллах величины $U_{\text{max.}} \times d$, как самостоятельного действующего фактора.

Действительно, если $\ln U_{\text{max.}} \times d$ изобразить, как функцию $\ln U_{\text{max.}}$ (рис. 3), точки для элементов подгрупп А укладываются еще более точно на прямых линиях.

Значения наклонов прямых для элементов аналогичных периодов изменяются таким образом, что все они могут выражаться, как $a = 2^{n-2}$, и следовательно исчезает в значении коэффициента a фигурирующая плюс единица, т. е.

для II короткого периода $n=3$, $a=2=2^{n-2}$;

для I длинного периода $n=4$, $a=4=2^{n-2}$;

для II длинного периода $n=5$, $a=8=2^{n-2}$.

Несмотря на изменения величин наклонов прямых, уравнение для этих элементов сохраняет свой прежний вид:

$$\ln U_{\text{max.}} \times d = -a \ln U_{\text{max.}} + \ln b;$$

$$\ln d = -(a+1) \ln U_{\text{max.}} + \ln b;$$

$$d = b \cdot U_{\text{max.}}^{-(a+1)}, \quad \text{где } a = 2^{n-2}$$

$$\text{или } d = \frac{b}{U_{\text{max.}}^{2^{n-2}+1}} \dots \dots \dots (1).$$

Весьма существенным представляется тот факт, что точки элементов III длинного периода, хотя и лежат на двух различных линиях (рис. 3), но, несмотря на это, значения наклонов их, как и следовало ожидать, имеют одинаковую величину: $n=6$, $a=16=2^{n-2}$.

Полное согласие в данном случае лишний раз подтверждает наше предположение о том, что наклон прямых для элементов всех периодов должен находиться в определенной зависимости от n .

Аналогичным образом можно считать уравнение (1) действительным и для металлов подгрупп А последнего периода; тогда наклон прямой линии $a=32=2^{n-2}$, где $n=7$.

По формуле (1) были вычислены межуатомные расстояния элементов последнего периода (Ra, Ac, Pa, U), для которых d в имеющейся в нашем распоряжении литературе отсутствует.

На рис. 3 приводим изображение d для Ra, Ac, Pa и U в виде $\ln U_{\text{max.}} \times d$ как функции $\ln U_{\text{max.}}$ (на рисунке обозначены через $\square$).

На рис. 3 видно, что в то время, как из точек элементов I короткого периода точка для лития лежит на прямой линии металлов

I группы, точки для берилия и углерода сильно отклоняются от линии элементов II и IV групп.

Весьма существенным представляется тот факт, что бериллий, будучи элементом II группы, расположился на линии элементов III группы, в то время как аналогичная точка для берилия на рисунке, по Юм-Розери (рис. 1), лежит неопределенно в промежутке между параллельными линиями элементов этих двух групп.

В нашем случае полностью выявляется природа берилия. Как известно, последний, если оставить в стороне его валентность, приближается по своим свойствам к элементу алюминию, поэтому расположение точки Be на прямой элементов III группы вполне естественно.

Точка для углерода еще сильнее отклоняется от расположения точек металлов соответствующей группы. Это исключение можно считать не случайным, вызванным, очевидно, неметаллической природой углерода.

Точно также точки для элементов Be и C отклоняются от прямой линии для точек элементов I короткого периода. Поэтому, если проведем прямую для элементов I короткого периода через точку C, естественно, значение наклона прямой не будет выражаться, как $a=2^{n-2}$. Как видно из рис. 3, для элементов I короткого периода наклон прямой, проходящей через C, имеет значение $a \approx 0,5$, вместо $a=1=2^{n-2}$, где $n=2$.

Следует отметить, что точка для берилия отклоняется от прямой, проходящей через точку C.

Если же провести прямую линию для точек элементов данного периода таким образом, чтобы величина наклона $a=1=2^{n-2}$, тогда, как видно из рис. 3, от данной прямой сильно отклоняется точка для углерода и в меньшей степени для берилия. Вычисление межатомного расстояния для лития по значениям наклонов двух прямых ($a=0,5$ и $a=1$) дало хороший результат при определении d по коэффициенту $a=1=2^{n-2}$. (Для Li, по Нейбереру³, $d=3,04 \text{ \AA}$; вычисленное по $a=1$ $d=3,0399 \text{ \AA}$; по $a=0,5$ $d=2,976 \text{ \AA}$). Следовательно, наклоны прямых для элементов подгруппы A всех периодов выражаются, как $a=2^{n-2}$.

Точно также можно полагать, что и параллельные линии, образующиеся точками элементов одной и той же группы, имеют наклон, находящийся в функциональной зависимости от главных квантовых чисел элементов данной группы: $a=i (n_L; n_M; n_X; n_O; n_P; n_Q)$.

Так как элементы всех периодов, находящиеся в различных группах, определяются одинаковым сочетанием значений главных квантовых чисел, точки металлов каждой группы должны располагаться на параллельных друг к другу прямых. К сожалению, в дан-

ном случае возникали сомнения в правильности выбора выражения, поэтому мы вынуждены оставить этот вопрос пока открытым.

Обратимся теперь к металлам подгруппы *B*, о поведении которых в работе Юм-Розери почти ничего не сказано.

На рис. 4 приводится изображение $\ln U_{\max}^{\times} d$, как функции $\ln U_{\max}$ для металлов подгрупп *B*. Как можно видеть из рис. 4, точки для значительного большинства элементов каждого периода лежат на прямых линиях, наклоны которых выражаются целыми числами, что выполняется с большой точностью.

В данном случае значения наклонов прямых должны находиться также в зависимости от главного квантового числа n .

Эту зависимость оказалось возможным представить выражением $a = n - 1$.

Так, для I длинного периода $n = 4$, $a = 3 = n - 1$;

для II длинного периода $n = 5$, $a = 4 = n - 1$;

для III длинного периода $n = 6$, $a = 5 = n - 1$.

Различие в выражениях для наклонов прямых элементов подгрупп *A* и *B*, очевидно, вызвано довольно резким изменением в строении предпоследнего электронного слоя. Необходимо при этом отметить, что наклоны прямых для элементов подгрупп *B* определяются, как видно из выражения $a = n - 1$, тем главным квантовым числом, которое соответствует внутренней достраивающейся оболочке.

Уравнение для металлов подгрупп *B* получается:

$$\ln U_{\max}^{\times} d = a \ln U_{\max} + \ln b;$$

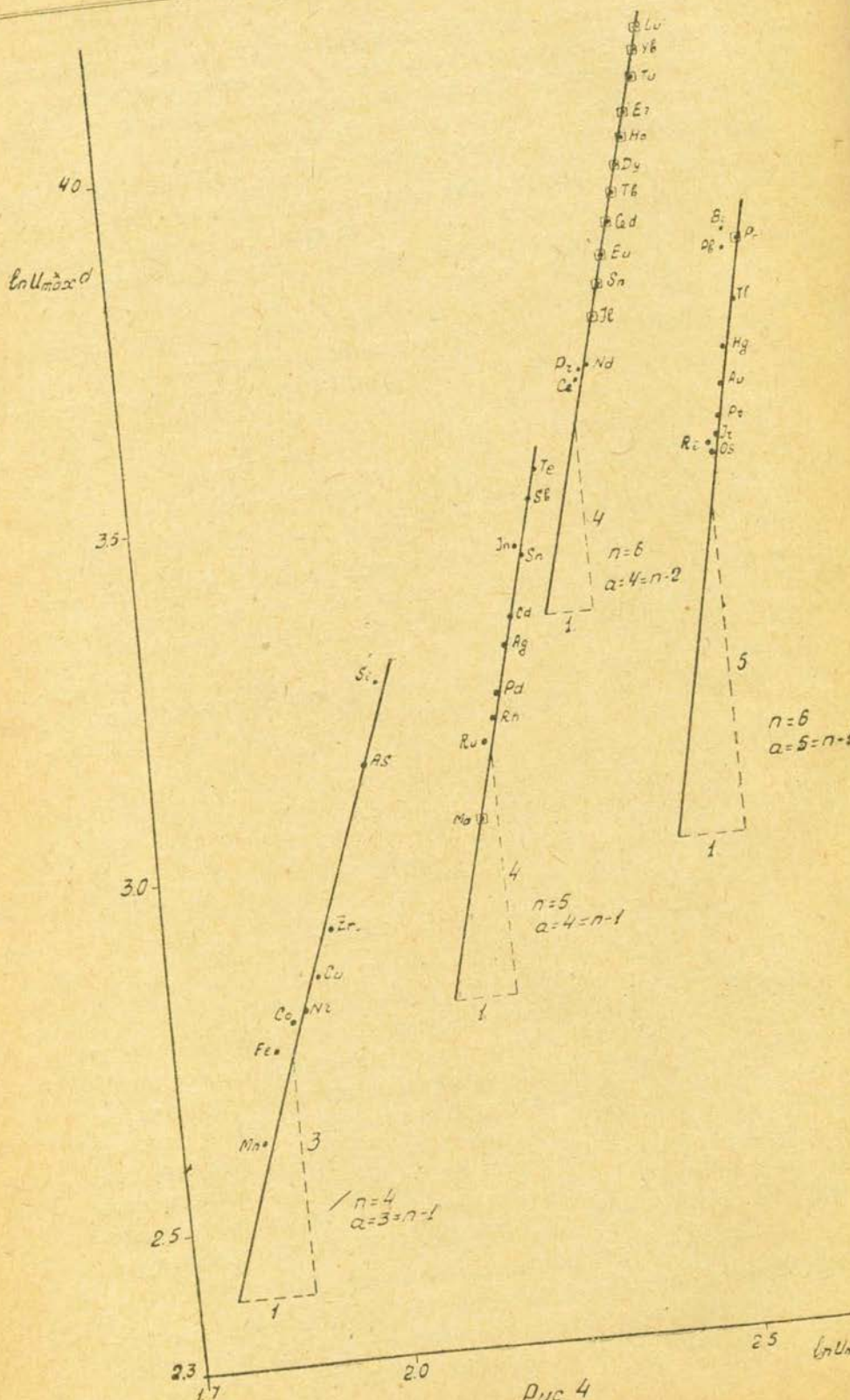
$$\ln d = (a - 1) \ln U_{\max} + \ln b;$$

$$d = b \cdot U_{\max}^{a-1}; \quad \text{так как } a = n - 1,$$

$$\text{то} \quad d = b \cdot U_{\max}^{n-2} \dots \dots \dots (2).$$

Определение межуатомных расстояний по формулам (1) и (2) показало, что для переходных элементов удовлетворительное применение уравнения (2) имеет место для первого длинного периода, начиная с марганца (Mn), и для третьего длинного периода, начиная с рения (Re). Очевидно, что и для второго длинного периода применение уравнения (2) должно иметь место, начиная с аналогичного элемента мазурия (Ma), межуатомное расстояние которого неизвестно. Расчет, сделанный по формуле (2), показал, что для мазурия межуатомное расстояние должно иметь величину $d = 2,401 \text{ \AA}$.

Таким образом, в длинных периодах это крутое изменение происходит в переходных элементах, когда во внутренней недостроенной оболочке число электронов достигает шести (Mn, Ma и Re).



На основе данных, полученных для всех рассмотренных элементов, обратимся теперь к поведению металлов группы редких земель (химически весьма сходных с лантаном), большинство которых находится в противоречии со всякой периодичностью.

Можно было бы думать, что межуатомные расстояния редкоземельных элементов, стоящих в одной клетке с лантаном, должны определяться аналогично лантану формулой (1) по той простой причине, что они с ним химически сходны. Однако, как выявлено нами, межуатомные расстояния не находятся в функциональной зависимости от валентных электронов, определяющих химическое поведение элементов. Межуатомные расстояния определяются исключительно потенциальным барьером ядра и главным квантовым числом, причем не внешней электронной оболочки, а внутренней.

Поэтому, мы считаем совершенно справедливым применить данное положение также в отношении определения межуатомных расстояний для редкоземельных элементов. В самом деле, в редкоземельных элементах, начиная с церия (Ce), аналогично с элементами, межуатомные расстояния которых определяются уравнением (2), идет достройка внутренней электронной оболочки (4f). Разница заключается лишь в том, что у редкоземельных элементов застройка идет во внутренних, глубже расположенных слоях.

Совершенно ясно, что межуатомные расстояния редкоземельных элементов должны определяться так же, как для металлов подгрупп В, уравнением (2), а наклон прямой линии определится главным квантовым числом достраиваемой оболочки. Следовательно, значение наклона прямой для точек редкоземельных элементов будет выражаться, как $a = n - 2 = 4$ ($n = 6$). Наблюдаемое изменение коэффициента a редкоземельных элементов от коэффициента элементов подгрупп В (где $a = n - 1$) обусловлено тем, что достройка элементов для них происходит в различных слоях.

По существу же как $n - 2$, так и $n - 1$ имеют одинаковое значение: первый выражает главное квантовое число достраиваемой оболочки для редкоземельных элементов, второй — главное квантовое число, также достраиваемой оболочки металлов подгрупп В.

Следовательно, межуатомные расстояния для редкоземельных элементов можно определять по уравнению

$$d = b \cdot U_{\max}^{n-3}$$

По данному уравнению были вычислены межуатомные расстояния для большинства редкоземельных элементов, и на рис. 4 приводится изображение их в виде $\ln U_{\max} \times d$, как функции $\ln U_{\max}$. (на рисунке обозначены через $\square$).

В таблице I мы сопоставляем для металлов, имеющих гранецентрированную кубическую и пространственноцентрированную структуру, вычисленные, по нашим уравнениям, межуатомные рас-

Элемент	Тип структуры и координац. число	d эксп. Å	d выч. по ф-лам (1) и (2) Å
Li	Пр. ц. куб. 8	3,04	3,0400
Na	Пр. ц. куб. 8	3,72	3,7200
Al	Гр. ц. куб. 12	2,856	2,6677
K	Пр. ц. куб. 8	4,618	4,6180
Ca	Гр. ц. куб. 12	3,93	3,8876
V	Пр. ц. куб. 8	2,60	2,4393
Cr	Пр. ц. куб. 8	2,492	2,1203
Fe	Пр. ц. куб.	2,477	2,2579

Таблица 1.

Элемент	Тип структуры и координац. число	d эксп. Å	d выч. по ф-лам (1) и (2) Å
Co	Гр. ц. куб.	2,507	2,3725
Ni	Гр. ц. куб.	2,486	2,4900
Cu	Гр. ц. куб. 12	2,551	2,6102
Rb	Пр. ц. куб. 8	4,87	4,8700
Sr	Гр. ц. куб. 12	4,29	4,1433
Zr	Пр. ц. куб. 8	3,12	3,0369
Nb	Пр. ц. куб. 8	2,857	2,6073
Mo	Пр. ц. куб. 8	2,719	2,2441

Элемент	Тип структуры и координац. число	d эксп. Å	d выч. по ф-лам (1) и (2) Å
Rh	Гр. ц. куб.	2,683	2,6410
Pd	Гр. ц. куб.	2,745	2,7359
Ag	Гр. ц. куб. 12	2,883	2,8724
Cs	Пр. ц. куб. 8	5,24	5,240
Ba	Гр. ц. куб. 8	4,34	4,2444
La	Гр. ц. куб. 12	3,745	3,4487
Ta	Пр. ц. куб. 8	2,856	2,8560
W	Пр. ц. куб. 8	2,735	2,4225

Продолжение таблицы 1.

Элемент	Тип структуры и координат; число	d эксп. $\text{\AA}$	d выч. по ф-лам (1) и (2) $\text{\AA}$
Ir	Гр. п. куб.	2,709	2,6854
Pt	Гр. п. куб.	2,768	2,7633
Au	Гр. п. куб. 12	2,877	2,8681
Hg	Простая ромбоэдр. 8	2,999	2,9667
Tl	Гр. п. куб. 12	3,42	3,0223
Pb	Гр. п. куб. 12	3,4923	3,1523
Ce	Гр. п. куб. 12	3,63	3,454
—	—	—	—

стояния с экспериментальными, взятыми, главным образом, из книги Юм-Розери.

Как видно из таблицы 1, сопоставление этих данных дает, в большинстве случаев, вполне удовлетворительные результаты.

В виду того, что междоатомные расстояния в металлических элементах находятся в непосредственной связи с характерными атомными радиусами (по Гольдшмидту), мы попытались рассмотреть изменение атомных радиусов металлов в зависимости от высоты потенциального барьера ядра и главного квантового числа атома. Для этой цели мы воспользовались величинами атомных радиусов с одинаковым координационным числом 12, большинство которых Гольдшмидтом было определено рентгенографически в сплавах этих металлов⁴. Правда, Вестгрен и Альмин⁵ нашли, что нельзя атомные радиусы, определенные Гольдшмидтом по сплавам металлов, безошибочно переносить на чистые металлы; несмотря на указанный недостаток, данные Гольдшмидтом величины атомных радиусов являются существенным фактором при определении металлических структур.

Если $\ln U_{\text{max}} \times R_a$ изобразить, как функцию $\ln U_{\text{max}}$, точки для элементов каждого периода укладываются на прямых линиях, и, как можно видеть из рис. 5, последнее выполняется еще более точно.

Особенностью этих прямых является то, что наклоны их выражаются теми же целыми числами, которыми выражались наклоны аналогичных прямых линий в случае изображения $\ln U_{\text{max}} \times d$, как функции $\ln U_{\text{max}}$ (рис. 3 и 4).

Следовательно, и в данном случае коэффициенты a для элементов всех периодов можно выразить, соответственно, в зависимости от главного квантового числа n :

I короткий период—для Li, Be $n=2$, $a=1=2^{n-2}$;

II короткий период—для Na, Mg, Al $n=3$, $a=2=2^{n-2}$;

I длинный период—для K, Ca, Sc, Ti, V и Cr $n=4$, $a=4=2^{n-2}$;
для Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As и Se $n=4$,
 $a=3=n-1$.

II длинный период—для Rb, Sr, Y, Zr, Nb и Mo $n=5$, $a=8=2^{n-2}$;
для Ma, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb и Te $n=5$,
 $a=4=n-1$.

III длинный период—для Cs, Ba, La, Hf, Ta и W $n=6$, $a=16=2^{n-2}$;
для Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi и Po $n=6$, $a=5=n-1$;
для редкоземельных элементов $n=6$, $a=4=n-2$.

Последний период—для Vi, Ra, Ac, Th, Pa и U $n=7$, $a=32=2^{n-2}$.

Атомные радиусы в кристаллах элементов, имеющих коэффициент $a=2^{n-2}$, следуют соотношению одного типа

$$Ra = \frac{b}{U_{\max}^{2^{n-2}+1}} \cdot \dots \cdot \dots (3)$$

Атомные радиусы в кристаллах элементов, имеющих коэффициент $a=n-1$ (в случае редкоземельных элементов $a=n-2$), следуют соотношению другого типа

$$Ra = b \cdot U_{\max}^{n-2} \cdot \dots \cdot \dots (4)$$

(для редкоземельных элементов $Ra = b \cdot U_{\max}^{n-3}$).

На основании данного анализа можно сделать следующий вывод: все металлы делятся на две основные группы: I группа металлов, атомные радиусы которых определяются уравнением (3), II группа металлов, атомные радиусы которых определяются уравнением (4).

Для наглядного представления последнего металлы I и II групп могут быть расположены в виде таблицы 2. В таблице металлы II группы очерчены жирной линией. Верхние цифры, стоящие в клетках, выражают значения высоты потенциального барьера ядра ($U_{\max}$ bMeV) соответствующего элемента. Нижние цифры—атомные радиусы в Å, вычисленные по формулам (3) и (4).

Необходимо отметить, что элементы B и C с координационным числом 3 ведут себя аналогично элементам Li и Be того же периода с координационным числом 12 (рис. 5). Подобная картина наблюдается также у кремния с координационным числом 4, укладывающегося на одной прямой с элементами II короткого периода с координационным числом 12 (рис. 5).

В таблице 3 представлена сводка атомных радиусов элементов в металлических кристаллах по Гольдшмидту и вычисленных по нашим уравнениям (3) и (4) для координационного числа 12. Исключения составляют B и C, для которых $k=3$, и кремний—с координационным числом 4. Верхняя цифра, стоящая в клетках, указывает величину атомного радиуса по Гольдшмидту, нижняя—вычисленную по уравнениям (3) и (4). Из таблицы 3 видно, что для большинства элементов наблюдается хорошее совпадение порядка величины гольдшмидтовских и вычисленных атомных радиусов.

Таким образом, путем графического представления зависимости $\ln U_{\max}$ и $\ln U_{\max} \cdot Ra$ в металлическом состоянии от логарифма высоты потенциального барьера ядра нами установлено, что межатомное расстояние и атомный радиус в металлических кристаллах находятся в функциональной зависимости от энергетического барьера ядра и главного квантового числа атома. В данном случае пе-

риодичность элементов выявляется много лучше. Рис. 6 является прекрасной иллюстрацией изложенной выше зависимости.

На этом рисунке представлены две кривые—пунктирная и сплошная. Пунктирная линия выражает изменение гольдшмидтовских атомных радиусов от порядкового номера элемента; сплошная линия

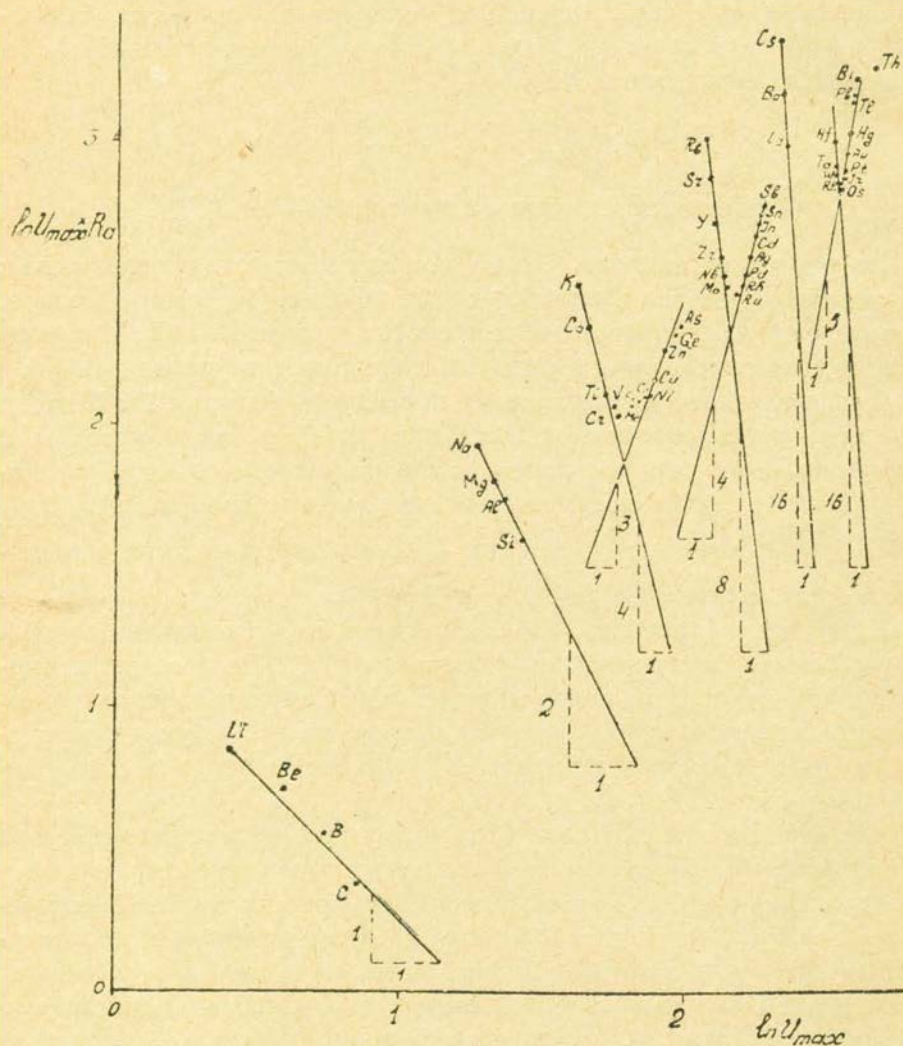


Рис. 5

соответствует изменению атомных радиусов, вычисленных по уравнениям (3) и (4) от высоты потенциального барьера ядра.

Еще более блестящее подтверждение получает основная идея наших предположений при рассмотрении эффективных радиусов ионов.

Нет надобности говорить о том, какое значение для поведения элементов в кристаллических структурах имеет величина ионного ра-

Таблица 3.

Li 1.565 1.565	Be 1.125 1.070	B 0.970 0.795	C 0.770 0.624	Na 1.915 1.915	Mg 1.600 1.618	Al 1.4—1.425 1.377	Si 1.170 1.193	K 2.38 2.38	Ca 1.970 1.986
Sc — 1.688	Ti 1.450 1.448	V 1.345 1.246	Cr 1.285 1.083	Mn 1.300 1.067	Fe 1.260 1.125	Co 1.253 1.182	Ni 1.240 1.240	Cu 1.275 1.300	Zn 1.374 1.359
Ga — 1.421	Ge 1.394 1.473	As 1.400 1.547	Se — 1.608	Rb 2.530 2.530	Sr 2.160 2.153	Y 1.810 1.857	Zr 1.595 1.578	Nb 1.470 1.355	Mo 1.40 1.166
Ma — 1.204	Ru 1.320 1.259	Rh 1.342 1.324	Pd 1.372 1.371	Ag 1.442 1.440	Cd 1.521 1.490	In 1.569 1.563	Sn 1.582 1.616	Sb 1.614 1.696	Te 1.330 1.752
Cs 2.740 2.740	Ba 2.240 2.221	La 1.860 1.805	Ce 1.810 1.732	Pr 1.825 1.785	Nd 1.82 1.82	Il — 1.917	Sm — 1.980	Eu — 2.045	Gd — 2.110
Tb — 2.176	DY — 2.244	Ho — 2.313	Er — 2.378	Tu — 2.457	Yb — 2.527	Lu — 2.596	Hf 1.590 1.707	Ta 1.470 1.470	W 1.410 1.238
Re 1.375 1.264	Os 1.34 1.31	Ir 1.354 1.348	Pt 1.384 1.387	Au 1.438 1.438	Hg 1.550 1.489	Tl 1.710 1.549	Pb 1.740 1.583	Bi 1.820 1.641	Po — 1.700
VI — 3.713	Ra — 2.892	Ac — 2.254	Th 1.800 1.800	Pa — 1.383	U — 1.084	—	—	—	—

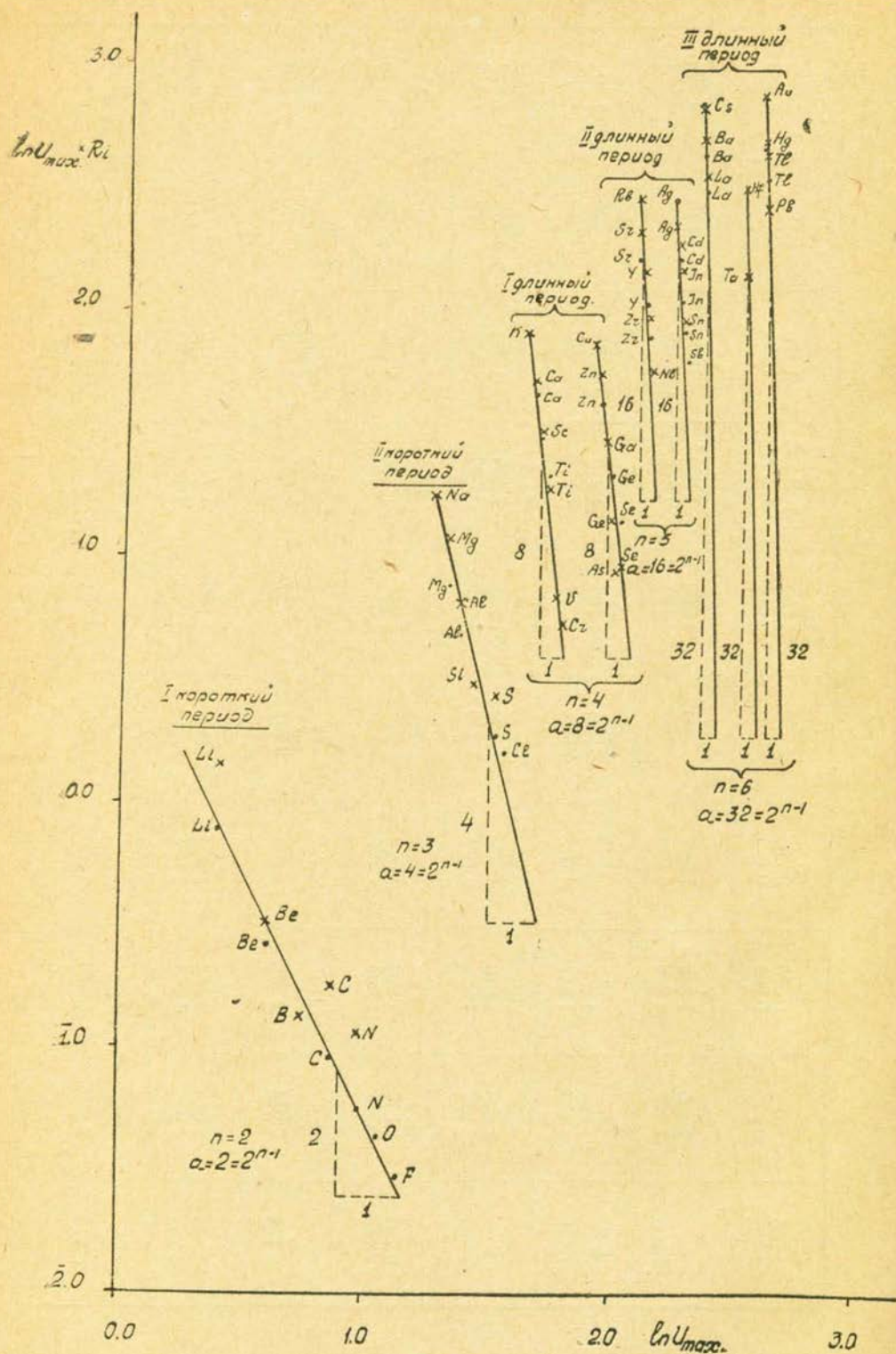


Рис. 7

диуса. Можно только отметить, что эффективные радиусы ионов представляют совершенно другой ряд постоянных; достаточно указать, что ионный радиус элементов всегда меньше, чем атомный радиус в кристаллах.

Ионные радиусы в кристаллах элементов как подгрупп *A*, так и подгрупп *B*, показанные на рис. 7, следуют уравнению типа

$$R_i = \frac{b}{U_{\max}^{2^{n-1}+1}} \cdot \dots \cdot (5),$$

где $n-1$ —главное квантовое число внешней оболочки электронов в ионе элемента.

Уравнение (5) указывает, что если $\ln U_{\max} \times R_i$ изобразить, как функцию $\ln U_{\max}$, точки для положительных ионов элементов (максимальной валентности) каждого периода укладываются на прямых линиях, наклоны которых выражаются целыми числами. Как можно видеть из рис. 7, последнее выполняется с большой точностью.

Наклоны прямых для точек ионов (элементов подгрупп *A* и *B*) всех периодов выражаются, как $a=2^{n-1}$.

На рис. 7 значения ионных радиусов по Гольдшмидту обозначены через x , по Паулингу, соответственно, через точки.

В случае рассмотрения атомных радиусов (R_a) наклоны прямых для элементов подгрупп *A* выражались, как $a=2^{n-2}$, и для элементов подгрупп *B*, как $a=n-1$.

В то время, как величины атомных радиусов зависят от главного квантового числа внутренних электронных оболочек, ионные радиусы находятся в зависимости от главного квантового числа внешней оболочки электронов в ионе элемента.

Таким образом, ионные радиусы всех элементов целиком находятся в функциональной зависимости от потенциального барьера ядра и от главного квантового числа внешней оболочки электронов в ионе элемента ($n-1$). Это, очевидно, является основной причиной того положения, что ионные радиусы в кристаллах элементов как подгрупп *A*, так и подгрупп *B* определяются однородным уравнением (5). Следовательно, атомы переходных элементов, находящиеся в кристаллах в ионном состоянии, очевидно, теряют свою индивидуальность, обусловленную поведением электронов внутренней недостроенной оболочки.

Полученное нами уравнение (5) может оказаться весьма полезным также для понимания физического смысла эффективных радиусов ионов в кристаллах.

В таблице 4 дается сводка ионных радиусов— R_i с распределением по валентности (для решеток типа NaCl с координационным числом 6)—по Гольдшмидту, по Паулингу и вычисленных по уравнению (5).

Таблица 4.

Сводка ионных радиусов R_i

Валентность Элементы	+ I	+ II	+ III	+ IV	+ V	+ VI	+ VII
Литий	0.78 0.60 0.596						
Бериллий		0.34 0.31 0.340					
Бор			0.20 0.20 0.218				
Углерод				0.20 0.15 0.151			
Азот					0.1—0.2 0.11 0.111		
Фтор							— 0.07 0.067
Натрий	0.98 0.95 0.98						
Магний		0.78 0.65 0.737					
Алюминий			0.57 0.50 0.563				
Кремний				0.39 — 0.444			
Фосфор					0.35 0.34 0.35		
Сера						0.34 0.29 0.282	

Продолжение таблицы 4.

Валентность Элементы	+ I	+ II	+ III	+ IV	+ V	+ VI	+ VII
Хлор							— 0.26 0.231
Калий	1.33 1.33 1.33						
Кальций		1.06 0.99 0.975					
Скандий			0.83 0.81 0.728				
Титан				0.64 0.68 0.553			
Ванадий					0.40 — 0.421		
Хром						0.3—0.4 — 0.327	
Медь	0.96 0.96 0.96						
Цинк		0.83 0.74 0.787					
Галлий			0.62 0.62 0.643				
Германий				0.44 0.53 0.546			
Мышьяк					0.3—0.4 0.47 0.438		
Селен						0.35 0.42 0.368	

Продолжение таблицы 4.

Валентность Элементы	+ I	+ II	+ III	+ IV	+ V	+ VI	+ VII
Рубидий	1.49 1.48 1.49						
Стронций		1.27 1.13 1.098					
Иттрий			1.06 0.93 0.831				
Цирконий				0.87 0.80 0.611			
Ниобий					0.69 — 0.460		
Серебро	1.13 1.26 1.13						
Кадмий		1.03 0.97 0.93					
Индий			0.92 0.81 0.711				
Олово				0.74 0.71 0.602			
Сурьма					— 0.62 0.447		

Продолжение таблицы 4.

Валентность Элементы	+ I	+ II	+ III	+ IV	+ V	+ VI	+ VII
Цезий	1.65 1.69 1.65						
Барий		1.43 1.35 1.10					
Лантан			1.22 1.15 0.733				
Гафний				0.99 — 0.99			
Тантал					0.69 — 0.731		
Золото	1.37 1.37 1.37						
Ртуть		1.12 1.10 1.04					
Таллий			1.05 0.95 0.75				
Свинец				0.84 0.84 0.628			

Верхняя цифра, стоящая в клетках (табл. 4), указывает R_i по Гольдшмидту, средняя—по Паулингу и нижняя—вычисленную по уравнению (5).

Из приведенной таблицы 4 видно, что размеры ионных радиусов, вычисленных по формуле (5), в большинстве случаев почти совершенно сходны как с экспериментальными радиусами Гольдшмидта, так и с вычисленными Паулингом, исходя из законов волновой механики.

При рассматривании R_i разных элементов одинаковой валентности (данного периода) мы устанавливаем, что размеры ионов определяются уравнением типа $R_i = \frac{b}{U_{\max}} \dots (6)$, т. е. при равной валентности радиусы ионов уменьшаются с увеличением высоты потенциального барьера ядра. Для обоснования этой зависимости приводим таблицу 5.

Таблица 5.

Ионы	$U_{\max}$	R_i по Гольд- шмидту Å	R_i вычисл. по формуле (6) Å
Mn+II	6.1560	0.91	0.856
Fe+II	6.3216	0.83	0.833
Co+II	6.4800	0.82	0.813
Ni+II	6.6384	0.78	0.793
Ce+III	10.7856	1.18	1.167
Pr+III	10.8936	1.16	1.155
Nd+III	10.9656	1.15	1.147
II+III	11.1570	—	1.128
Sm+III	11.2780	1.13	1.116
Eu+III	11.4000	1.13	1.104
Gd+III	11.5200	1.11	1.092
Tb+III	11.6390	1.09	1.081
Dy+III	11.7580	1.07	1.070
Ho+III	11.8770	1.05	1.059
Er+III	11.9880	1.04	1.049
Tu+III	12.1190	1.04	1.038
Yb+III	12.2330	1.00	1.028
Lu+III	12.3440	0.99	1.018
W+IV	12.7008	0.68	0.681
Re+IV	12.8232	0.68	0.675
Os+IV	12.9384	0.67	0.668
Ir+IV	13.0320	0.66	0.664

Наконец, укажем также, что радиусы отрицательных ионов, разной валентности (F^- , $O^{=}$, $N^{\equiv}$ и др.) определяются однотипной формулой:

$$R_i = \frac{b}{U_{\max}^{2^{n-2}+1}} \dots \dots \dots (7).$$

Сопоставляя формулы (5) и (7), мы видим, что в то время, как радиусы положительных ионов (разной валентности) находятся в функциональной зависимости от главного квантового числа внешней оболочки электронов в ионе элемента ($n-1$), радиусы отрицательных ионов зависят от главного квантового числа внутренней электронной оболочки ($n-2$).

Таким образом, по мере увеличения числа электронов на внешних оболочках атома понижается стягивание электронных оболочек с ядром и радиус увеличивается. Уменьшение же числа электронов на внешних орбитах связано с уменьшением ионного радиуса.

Вычисленные по уравнению (7) радиусы отрицательных ионов сведены в таблице 6.

Таблица 6.

Ионы	$U_{\max}$ MeV	R_i по Паулингу Å	R_i по Гольд- шмидту Å	R_i выч. по формуле (7) Å
F^-	3.115	1.36	1.33	1.360
$O^{=}$	2.880	1.40	1.32	1.592
$N^{\equiv}$	2.635	2.12	—	1.900
Cl^-	4.760	1.81	1.81	1.810
$S^{=}$	4.571	1.84	1.74	2.043
Br^-	7.704	1.95	1.96	1.950
$Se^{=}$	7.560	1.98	1.91	2.143
I^-	10.159	2.16	2.20	2.160
$Te^{=}$	10.015	2.21	2.11	2.452

В заключение укажем, что выявленные нами закономерности атомных и ионных решеток имеют весьма важное значение и для понимания принципов, определяющих структуру металлических сплавов и других кристаллических соединений.

В самом деле, рассмотрим одно очень интересное положение, приводимое А. Е. Ферсманом (6): межуатомные расстояния одинаковы у решеток, сумма порядковых номеров (Z) которых одинакова.

Для обоснования этого положения автором приводится таблица примеров по данным Гольдшмидта (табл. 7).

При рассмотрении данных таблицы 7 можно видеть, что значения межуатомных расстояний в соединениях, характеризующихся одинаковой суммой порядковых номеров, не совсем одинаковы.

Таблица 7.

Формула	Порядковые номера	Узловые расстояния $\text{\AA}$	Межуатом- ные расстоя- ния $\text{\AA}$
Sn Sn	$50+50=100$	6,46	2,79
In Sb	$49+51=100$	6,45	2,79
Cd Te	$48+52=100$	6,44	2,79
Ag I	$47+53=100$	6,49	2,81
Ge Ge	$32+32=64$	5,63	2,44
Ga As	$31+33=64$	—	—
Zn Se	$30+34=64$	5,61	2,43
Cu Br	$29+35=64$	5,68	2,46
Ga Sb	$31+51=82$	6,12	2,67
Zn Te	$30+52=82$	6,07	2,63
Cu I	$29+53=82$	6,05	2,62

Как мы увидим ниже, эти колебания в значениях межуатомных расстояний не являются ошибкой экспериментов; их можно считать вполне закономерными.

В первую очередь рассмотрим решетки соединений, сумма порядковых номеров которых равна 100 (Sn Sn, In Sb, Cd Te, Ag I). Все элементы, входящие в эти соединения, принадлежат ко II длинному периоду. Поэтому межуатомные расстояния их определяются одним и тем же уравнением $d=b \cdot U_{\text{max}}^{n-2}$, где $n=5$.

В данном случае, если считать для олова (Sn) значение $d=2.79 \text{ \AA}$ достоверным, то для всех соединений In Sb, Cd Te и Ag I мы можем определить межуатомные расстояния по формуле (2), принимая межуатомное расстояние соединения, как величину арифметически среднюю из межуатомных расстояний элементов, составляющих данное соединение.

Вычисленные таким путем межуатомные расстояния для этих соединений сведены в таблице 8, из которой видно, что для In Sb— $d=2.813 \text{ \AA}$; для Cd Te— $d=2.799 \text{ \AA}$; для Ag I— $d=2.821 \text{ \AA}$.

Таблица 8.

Формулы	Сумма порядк. номеров	$U_{\text{max.}}$ элементов MeV	Сумма $U_{\text{max.}}$ эле- ментов дан- ного соеди- ния MeV	Уравнение	d по Гольд- шмидту Å	d выч. Å
Sn Sn	100	9.7488	19.4976	$d = b \cdot U_{\text{max.}}^{n-2}$ где $n = 5$	2.79	2.790
In Sb	100	In—9.6408 Sb—9.9072	19.5480		2.79	2.813
Cd Te	100	Cd—9.4896 Te—10.0152	19.5048		2.79	2.799
Ag I	100	Ag—9.3816 I—10.1585	19.5401		2.81	2.821
Ge Ge	64	7.2360	14.4720	$d = b \cdot U_{\text{max.}}^{n-2}$ где $n = 4$	2.44	2.440
Ga As	64	Ga—7.1064 As—7.4160	14.5224		—	2.458
Zn Se	64	Zn—6.9480 Se—7.5600	14.5080		2.43	2.456
Cu Br	64	Cu—6.7968 Br—7.7040	14.5008		2.46	2.454(3)
Ga Sb	82	Ga—7.1064 Sb—9.9072	17.0136	$d = b \cdot U_{\text{max.}}^{n-2}$ Для Ga, Zn и Cu $n = 4$. Для Sb, Te и I $n = 5$	2.67	2.640(5)
Zn Te	82	Zn—6.9480 Te—10.0152	16.9632		2.63	2.637
Cu I	82	Cu—6.7968 I—10.1585	16.9553		2.62	2.650
Cu Zn	59	Cu—6.7968 Zn—6.9480	13.7448	$d = b \cdot U_{\text{max.}}^{n-2}$ где $n = 4$	2.55	2.670
Ag Mg	59	Ag—9.3816 Mg—3.7728	13.1544	Для Ag $d = b U_{\text{max.}}^{n-2}$ ($n = 5$). Для Mg $d = \frac{b}{U_{\text{max.}}^{2^{n-2} + 1}}$ ($n = 3$)	2.84	3.004
Cu Be	33	Cu—6.7968 Be—1.8144	8.6112	Для Cu, Zn $d = b \cdot U_{\text{max.}}^{n-2}$ ($n = 4$). Для Be, Li $d = \frac{b}{U_{\text{max.}}^{2^{n-2} + 1}}$ ($n = 2$)	2.33	2.340(6)
Li Zn	33	Zn—6.9480 Li—1.4976	8.4456		2.68	2.883(8)

Таким образом, межуатомные расстояния всех рассмотренных соединений незначительно отклоняются друг от друга и приближаются к значению межуатомного расстояния олова, для которого $d=2,79 \text{ \AA}$. Следовательно, межуатомные расстояния в решетках этих соединений одинаковы не потому, что сумма порядковых номеров одинакова, но вследствие того положения, что межуатомные расстояния их определяются одним и тем же уравнением $d=b \cdot U_{\text{max}}^{n-2}$ (где $n=5$) и приблизительно одинаковой суммой значений U_{max} .

Некоторое отклонение, наблюдаемое в значениях межуатомных расстояний этих соединений, обусловлено имеющейся разницей в величинах U_{max} элементов, составляющих данное соединение.

Аналогичную картину имеем и в случае Ge Ge, Ga As, Zn Se и Cu Br. Элементы, составляющие эти соединения, принадлежат так же, как и в первом случае, одному и тому же I длинному периоду и межуатомные расстояния их определяются аналогичной формулой $d=b \cdot U_{\text{max}}^{n-2}$, где главное квантовое число имеет другое значение — $n=4$.

В соединениях Ga Sb, Zn Te и Cu I, характеризующихся одинаковой суммой порядковых номеров, равной 82, межуатомные расстояния элементов (Ga, Zn, Cu, Sb, Te и I) определяются также однотипной формулой $d=b \cdot U_{\text{max}}^{n-2}$. Разница заключается лишь в том, что в предыдущих двух случаях все элементы, составляющие соединения данных групп, характеризовались одинаковым значением n , а в последнем случае каждый из составляющих элементов бинарного соединения характеризуется различным значением n . Так, например, для Ga, Zn и Cu $n=4$; для Sb, Te и I $n=5$. Но каждое из этих трех соединений (Ga Sb, Zn Te, и Cu I) состоит из сочетания таких двух элементов, из которых один характеризуется значением $n=4$, другой — $n=5$.

Таким образом, и в данном случае приблизительно одинаковое значение межуатомных расстояний этих соединений обуславливается не из-за одинаковости суммы порядковых номеров, но вследствие вышеперечисленных причин.

Можно привести большое число соединений с различными значениями межуатомных расстояний, сумма порядковых номеров элементов которых одинакова. Например, Cu Be (7) и Li Zn (8) соединения пространственноцентрированной кубической решетки, сумма порядковых номеров которых равна 33, имеют совершенно различные величины межуатомных расстояний: для Cu Be — $d=2,33 \text{ \AA}$; для Li Zn — $d=2,68 \text{ \AA}$. Такую же большую разницу в величинах межуатомных расстояний имеем для соединений пространственноцентрированной кубической решетки Cu Zn (9) и Ag Mg (10), сумма порядковых номеров которых одинакова (59) (табл. 8).

С нашей точки зрения разница в межатомных расстояниях для Cu Zn и Ag Mg или для Cu Be и Li Zn обусловлена тем положением, что межатомные расстояния элементов этих соединений находятся в различной функциональной зависимости от высоты потенциального барьера ядра— U_{max} .

В то время, как для Cu, Zn и Ag межатомные расстояния определяются формулой $d = b \cdot U_{\text{max}}^{n-2}$, для Li, Be и Mg— $d = \frac{b}{U_{\text{max}}^{2 \frac{n-2}{n-1}}}$.

Таким образом, применение полученных нами уравнений для определения межатомных расстояний в различных кристаллических соединениях позволяет считать неправильным то положение, что межатомные расстояния одинаковы у решеток, сумма порядковых номеров которых одинакова.

Приведенные же А. Е. Ферсманом примеры для обоснования этого положения носят случайный характер.

Из фактов, изложенных выше и сопоставленных между собой, нам кажется, с очевидностью следует, что в отношении действительного объяснения поведения элементов при образовании кристаллов и в деле познания твердого тела необходимо учитывать влияние атомного ядра (U_{max}), несмотря на исключительно сложное взаимодействие причин в этих вопросах.

В заключение мы позволим себе высказать благодарность М. Г. Хачатуровой и Т. С. Саркисовой за помощь, оказанную нам при выполнении настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Юм-Розери. Структура металлов и сплавов. 1938.
2. Ф. Разетти. Основы ядерной физики. 1940.
3. М. С. Neuburger, Z. Krist. 86, (1933), 395.
4. V. M. Goldschmidt, Z. physik. Chem. 133, (1928), 397.
У. Делингер. Строение пространственных решеток металлов и сплавов, т. I, 1937; Z. Elektrochem. 38, (1932), 152.
5. A. Westgren и A. Almin, Z. physik. Chem. (B) 5, (1929), 14.
6. А. Е. Ферсман. Геохимия, т. I, 1933.
7. O. Dahl, G. Holm и G. Masing, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern 8, 54 (1929).
8. E. Zintl и G. Braun, Z. physik. Chem. (B), 20 (1933), 245.
9. A. Westgren и G. Phragmen, Philos. Mag. 50, (1925), 311.
M. Straumanis и Weerts, J. Metallwirtsch. 10, (1931), 929.
10. E. A. Owen и G. D. Preston, Philos. Mag. 2, (1926), 1266.

12. Ս. Սարկիսով

ՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ ՄԻՋԱՏՈՄԱՅԻՆ ՏԱՐԱԾՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՅԵՎ
ԱՏՈՄԱՅԻՆ ՇԱՌԱՎԻՂՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ. Փ. Ո. Փ. Ո. Ւ Մ

Ներկա աշխատության մեջ մենք ցույց ենք տվել, որ մետաղների ատոմների մի շարք հատկություններ, մասնավորապես վանդակների պարագծերը, որոշվում են կորիզի պոտենցիալ բարյերի հարաբերակցությամբ՝ $U_{\max}$ -ի և քվանտային զլխավոր թվի՝ n -ի միջև:

Էքսպերիմենտալ տվյալներից մենք արտածել ենք $\ln d$ -ն և $\ln U_{\max}$ -ը կապող ուղիղի անկյունային գործակցի՝ արտահայտությունը՝ կախված քվանտային n զլխավոր թվից (որտեղ d -ն միջատոմային տարածությունն է): Այդ կախվածությունը երևան է բերվել ինչպես մետաղների A ենթախմբերի, այնպես և B ենթախմբերի համար: Ըստ որում B ենթախմբերի մետաղների համար ուղիղի թեքության արտահայտությունը միանգամայն տարբեր դուրս եկավ, քան A ենթախմբերի մետաղների համար:

Համաման ձևով գտնվել են ատոմային շառավիղների արտահայտությունները, որոնք որոշում են այդ շառավիղների պարբերականությունը բոլոր մետաղների, սրանց թվում նաև հալվագյուտ-հողային մետաղների համար: Այդ արտահայտությունները հիմնավորում են էլեմենտների ատոմային շառավիղների պարբերականության կորի ընթացքը և տալիս են կորի մինչև այժմ անհայտ մասը (հալվագյուտ-հողային մետաղների համար):

Գտնվել է նաև իոնների մեծամասնության համար միանման արտահայտություն, որը որոշում է իոնային էֆեկտիվ շառավիղները:

Միջատոմային տարածությունների և ատոմային շառավիղների նկատմամբ ստացված օրինաչափությունների հիման վրա ցույց է տրվել ակադեմիկ Ա. Ե. Ֆերսմանի առաջադրած դրույթի անհիմն լինելը, թե՛ «միջատոմային տարածությունները միևնույնն են այն բոլոր վանդակների մոտ, որոնց դասական համարների գումարը նույնն է»:

Հեղինակն այդ դրույթը հիմնավորել է էմպիրիկ մատերիալով, որ ստացել է Գուլշմիդտը այն բյուրեղային միացությունների պարունակած առանձին սարուկտուրային միավորները հետազոտելիս, որոնց կապի ընույթը շատ նման է ալմաստին էլեմենտների կապի եզանակին:

Այստեղ տեղին է նշել նաև Գուլշմիդտի այն հզրակացության անհիմն լինելը, որի համաձայն բացասական լիցքերի ընդհանուր թիվը հանդիսանում է բյուրեղի կառուցվածքի չափերը որոշող հիմնական գործոնը:

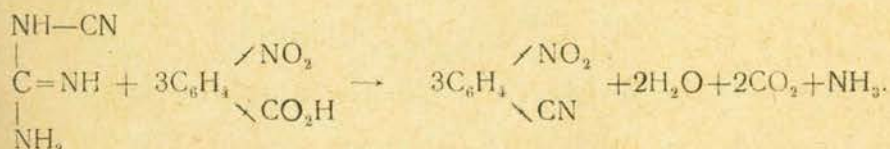
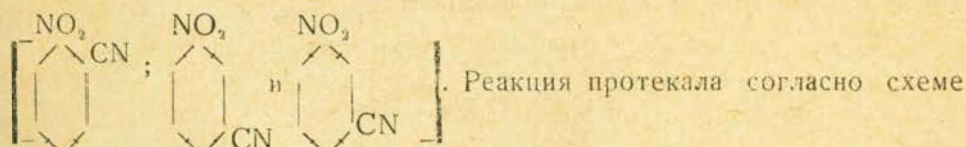
Իսկ մեր հզրակացության համաձայն, նման միացությունների բյուրեղների միջատոմային տարածությունները որոշվում են բացառապես ատոմի էներգետիկ ընթացումներով ($U_{\max}$, n):

М. Т. Давгян, С. А. Т-Даннелян и Б. А. Акопян

Реакция дициандиамида с некоторыми производными бензойной кислоты и с α -нафтойной кислотой

После того, как было установлено, что основным продуктом реакции дициандиамида с бензойной кислотой является нитрил бензойной кислоты¹, возник вопрос: как будет реагировать дициандиамид с производными бензойной кислоты? Данная глава изучаемой темы² дает частичный ответ на поставленный вопрос. Изученные нами реакции дициандиамида с производными бензойной кислоты можно сгруппировать следующим образом: реакция дициандиамида: с—1) нитробензойными кислотами, 2) оксibenзойными кислотами, 3) толуиловыми кислотами, 4) ангидридом бензойной кислоты, 5) аминобензойными кислотами, 6) хлористым бензоилом и 7) галогенбензойными кислотами.

1. При действии дициандиамида на нитробензойные кислоты получены нитрилы соответствующих кислот



Исходя из полученных нами экспериментальных данных, пока еще нельзя установить какой-либо связи между константами диссоциации взятых в реакцию кислот и выходами полученных нитрилов.

№ № п/п	Название кислоты	Константы диссоциации	Выход нитрилов
1	Бензойная	0,0060	85 ₀ /о
2	m-нитробензойная . . .	0,0345	97 ₀ /о
3	o-нитробензойная . . .	0,6160	} 33,9 ₀ /о
4	p-нитробензойная . . .	0,0396	

Увеличение выхода нитрила m-нитробензойной кислоты по сравнению с бензойной кислотой совпадает с увеличением константы диссоциации, выход же нитрилов o- и p-нитробензойной кислот резко падает, несмотря на то, что o-нитробензойная кислота имеет сравнительно большую константу диссоциации. Мы предполагаем, что выход полученного нитрила в некоторой степени зависит от положения нитро-группы в молекуле; нитро-группа, находящаяся в o- или p-положении, отрицательно влияет на реакцию между дициандиамином и карбоксильной группой в направлении образования нитрила.

2. При реакции дициандиамида с салициловой и p-оксибензойной кислотами нитрил не образовался. Основным продуктом реакции явился фенол. Выход фенола, полученного из дициандиамида и p-оксибензойной кислоты согласно уравнению

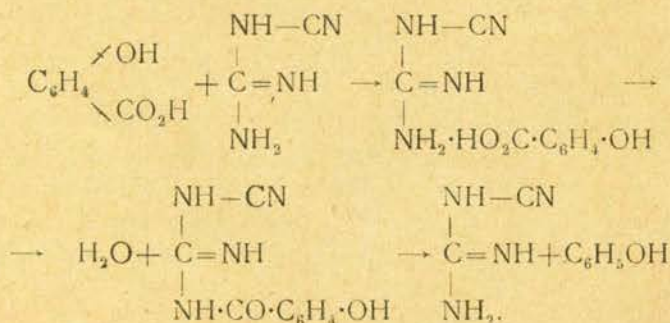


составил 93,35₀/о теории.

Образование фенола может происходить двумя путями:

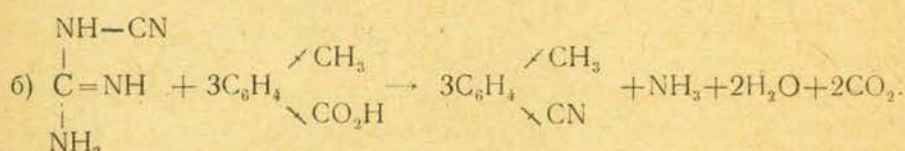
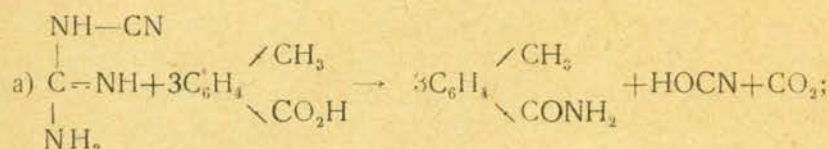
а) оксибензойная кислота до вступления в реакцию с дициандиамином разлагается на фенол и двуокись углерода;

б) оксибензойная кислота реагирует с дициандиамином, подобно бензойной кислоте, образует молекулярное соединение, которое затем разлагается на фенол и дициандиамид:



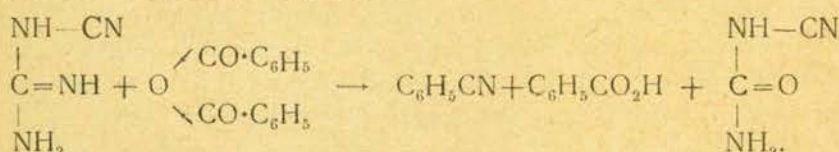
Образующийся фенол отгоняется, а дициандиамид в конце реакции полностью разлагается.

3. Пока более основательно изучена реакция дициандиамида с *p*-толуиловой кислотой. Согласно экспериментальным данным *p*-толуиловая кислота реагирует с дициандиамидом в основном в двух направлениях:

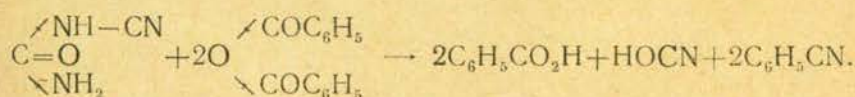
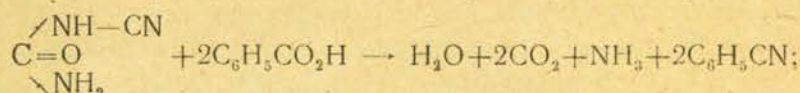


При исследовании продуктов, полученных взаимодействием бензойной и нитробензойной кислот с дициандиамидом, не было найдено соответствующего амида, главным продуктом всегда являлся нитрил. Наоборот, при взаимодействии дициандиамида с жирными кислотами были получены только амиды кислот, образование нитрила не было обнаружено ни при одной реакции.

4. Дициандиамид сравнительно труднее реагирует с ангидридом бензойной кислоты, чем с самой кислотой. Результатом реакции между дициандиамидом и ангидридом бензойной кислоты явились: бензонитрил, бензойная кислота, бензойнокислый аммоний, аммиак, вода и двуокись углерода. Механизм реакции схематически можно изобразить следующим образом:



Образующийся нитрил мочевины одновременно может реагировать с бензойной кислотой и с ангидридом бензойной кислоты:



Часть аммиака и бензойной кислоты, взаимодействуя друг с другом, образует бензойнокислый аммоний:



5. Орто-аминобензойная кислота реагирует с дициандиамидом

почти так же, как и оксибензойные кислоты. Основным продуктом реакции явился анилин.

6. Для того, чтобы дициандиамид реагировал с хлорангидридами карбоновых кислот, требуется высокая температура. Так, при обыкновенном давлении долгое время нагревались дициандиамид и хлористый ацетил, однако никакие результаты не были получены. При нагревании дициандиамида с хлористым бензоилом происходит бурное выделение хлористого водорода, причем один из водородных атомов дициандиамида замещается бензойной группой:



Полученное соединение в дальнейшем превращается в нитрил, одновременно образуется вода.

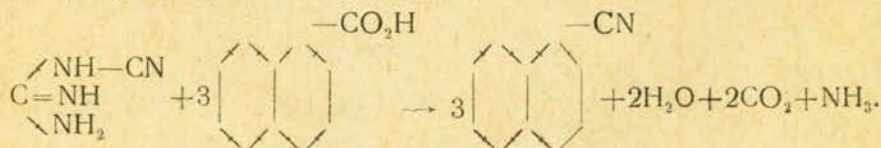
Можно предположить, что образованием воды, как раз, обуславливается образование бензойной кислоты в данном процессе:



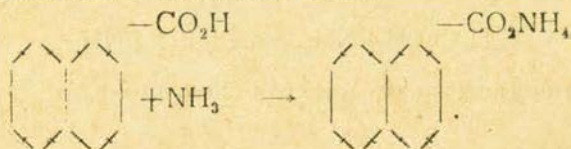
Остающееся в реакционной колбе значительное количество неперегнавшейся массы говорит о том, что превращение, которому подвергается соединение $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, должно быть сложным.

7. Основным продуктом, полученным при взаимодействии дициандиамида с галоидзамещенными бензойной кислоты, явились нитрилы. Были получены нитрилы: *o*-, *p*-хлорбензойной, *o*-, *p*-бромбензойной кислот.

8. В данной главе изучена также реакция дициандиамида с α -нафтойной кислотой. Поскольку α -нафтойная и бензойная кислоты обладают близкими химическими свойствами, желательно было узнать, как α -нафтойная кислота будет реагировать с дициандиамидом? Исследование показало, что α -нафтойная кислота реагирует с дициандиамидом почти так же, как и бензойная кислота, только выход нитрила α -нафтойной кислоты значительно ниже. В реакционных продуктах так же, как и при бензойной кислоте, кроме α -нафтонитрила были обнаружены: аммониевая соль α -нафтойной кислоты, свободная кислота, вода, аммиак и двуокись углерода. Образование продуктов реакции происходит согласно схеме:



Часть образующегося аммиака реагирует с α -нафтойной кислотой с образованием аммониевой соли:



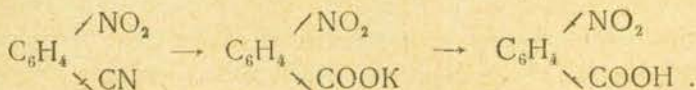
Экспериментальная часть

1. Реакция дициандиамида с *m*-нитробензойной кислотой

В круглодонной колбе с наклонным воздушным холодильником нагревалась на голом огне смесь, состоящая из 2,9 г дициандиамида и 17,3 г *m*-нитробензойной кислоты (в молярном соотношении 1 : 3). При нагревании содержимое колбы, вспениваясь и желтея, превратилось в жидкость; выделялись аммиак и двуокись углерода. При перегонке выделение аммиака резко увеличилось, а жидкость, перестав пениться, постепенно приобрела темнокоричневый цвет. Перегон весил 14,95 г, неперегнавшийся остаток в колбе—2,3 г. Отгон характеризовался, как *m*-нитробензонитрил; легко сублимировался, сублимат имел т. пл. 117°, не растворялся в холодной воде и спирте, растворялся в эфире, в горячем спирте и воде; при кипячении с раствором едкого кали образовал калиевую соль *m*-нитробензойной кислоты с выделением аммиака. Осажденная из калиевой соли, действием соляной кислоты, *m*-нитробензойная кислота имела т. пл. 140°. Выход *m*-нитробензонитрила составил 97,52% теории, рассчитанной на нитробензойную кислоту.

2. Реакция дициандиамида с *o*- и *p*-нитробензойной кислотами

Смесь, состоящая из 2 г дициандиамида и 10 г смеси *o*- и *p*-нитробензойной кислот с т. пл. 230—232°, нагревалась на голом огне. Через 10—15 мин. после начала нагревания содержимое колбы превратилось в жидкость темного цвета. При реакции наблюдалось выделение аммиака и двуокиси углерода. При продолжении нагревания часть содержимого колбы перегналась в виде желтой жидкости, закристаллизовавшейся в холодильнике, другая часть сублимировалась. Сублимат и отгон в количестве 3,21 г представляли собой смесь нитрилов *o*- и *p*-нитробензойной кислот с т. пл. 145—146°. Остаток в колбе весил 3,1 г. Выход нитрила—33,9% теории. Смесь нитрилов трудно растворялась в холодной воде и спирте, растворялась в горячей воде и в горячем спирте; при кипячении с раствором едкого кали выделяла аммиак с образованием калиевой соли *o*- и *p*-нитробензойной кислот. При окислении соляной кислотой из калиевой соли выделялась смесь *o*- и *p*-нитробензойной кислот с т. пл. 230—234°.



3. Реакция дициандиамида с салициловой кислотой

Смесь, состоящая из 2,03 г дициандиамида и 10 г салициловой кислоты, нагревалась с обратным воздушным холодильником. Содер-

жимое колбы в начале нагревания пенилось. При 180° (термометр— в парафиновой бане) происходило спокойное кипение. При перегонке наблюдалось выделение незначительного количества аммиака. Перегон в количестве 4,82 г представлял собой, в основном, фенол. Неперегнавшийся остаток в колбе—3,6 г представлял собой смолоподобное вещество, затвердевающее при охлаждении.

4. Реакция дициандиамида с *p*-толуиловой кислотой

Смесь, состоящую из 2,3 г дициандиамида и 11,15 г *p*-толуиловой кислоты (в молярном соотношении 1:3), перегнали на голом огне с воздушным холодильником. Содержимое колбы, превращаясь в жидкость, темнело и в конце получило темную коричневую окраску. При перегонке наблюдалось выделение двуокиси углерода и аммиака. Перегон закристаллизовался в холодильнике и весил 9,7 г, неперегнавшийся остаток в колбе—2,25 г. Перегон состоял из нитрила (2 г), толуиламида (2,7 г), свободной *p*-толуиловой кислоты (2,8 г) и его аммониевой соли (2,0 г). В перегоне была найдена также вода. Для удаления аммониевой соли *p*-толуиловой кислоты отгон промывался холодной водой. Водный фильтрат при окислении соляной кислотой выделил *p*-толуиловую кислоту с т. пл. 179°. Для удаления свободной *p*-толуиловой кислоты отгон промывался водным раствором едкого натрия. При действии соляной кислоты на натриевую соль *p*-толуиловой кислоты выделялась свободная *p*-толуиловая кислота. Отгон после промывки водным раствором едкого натрия промывался водой, сушился в сушильном шкафу и сублимировался. Сублимат после промывки эфиром характеризовался, как амид *p*-толуиловой кислоты: имел т. пл. 158°, мол. вес 140,51, ошибка составляла +4,0%. При кипячении с раствором едкого натрия и дальнейшем окислении соляной кислотой образовал *p*-толуиловую кислоту с т. пл. 179°. Толуиламид с трудом растворялся в эфире.

5. Реакция дициандиамида с ангидридом бензойной кислоты

Смесь дициандиамида и ангидрида бензойной кислоты, взятых в молярных соотношениях 2:3, перегонялась на голом огне, с воздушным холодильником. С начала нагревания выделялась двуокись углерода, а при перегонке—аммиак. Содержимое колбы сначала пенилось, а затем спокойно кипело с последующей перегонкой. Жидкий перегон в холодильнике закристаллизовывался. В перегоне были найдены: вода, бензонитрил, бензойная кислота и аммониевая соль бензойной кислоты.

6. Реакция дициандиамида с антрахиловой кислотой

В круглодонной колбе с обратным воздушным холодильником нагревалось на открытом огне 5,03 г дициандиамида и 24,62 г антра-

ниловой кислоты. Реакция началась при 175° (термометр—в парафиновой бане). При нагревании реакция стала протекать экзотермически, ввиду чего огонь временно удалялся, при этом бурно выделялись аммиак и двуокись углерода (которые были узнаны с помощью соляной кислоты и баритовой воды). Содержимое колбы при нагревании пенилось и представляло собой желтое смолоподобное вещество. После 3,5 час. нагревания содержимое колбы было перегнано. Жидкий перегон в количестве 8,15 г характеризовался, в основном, как анилин. В колбе осталось 10,43 г неперегнавшегося остатка, представляющего собой темное смолоподобное вещество.

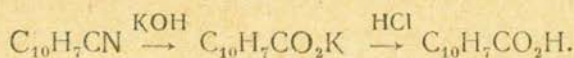
7. Реакция дициандиамида с хлористым бензоилом

В круглодонной колбе с обратным воздушным холодильником, оканчивающимся хлоркальциевой трубкой, нагревалась до кипения, в течение 3 часов, смесь, состоящая из 4,1 г дициандиамида и 21 г хлористого бензоила. Жидкость в начале нагревания помутнела, а затем постепенно стала желтеть. В процессе нагревания наблюдалось бурное выделение хлористого водорода, что узнавалось с помощью аммиака. По окончании нагревания содержимое колбы было подвергнуто перегонке. Собранный перегон, в количестве 11,4 г, был подвергнут фракционной перегонке. Фракция, собранная до 210° , весила 8,43 г, фракция—выше 210° , весящая 2,97 г, закристаллизовалась. Остаток в колбе—4,05 г. Фракцию—до 210° подвергли фракционной перегонке с дефлегматором над 2 г бензойнокислого натрия и собрали бензонитрил при температуре $185-187^{\circ}$ в количестве 7 г, что составило 45,45% теории, рассчитанной на хлористый бензоил, взятый в реакцию. Фракция, собранная выше 210° , весящая 2,5 г, представляла собой бензойную кислоту, не растворялась в холодной воде, хорошо растворялась в горячей воде, в спирте и ацетоне, после перекристаллизации из горячей воды имела т. пл. 121° . Выход бензойной кислоты—13,66% теории, рассчитан. на взятый в реакцию хлористый бензоил. Во время реакции выделение аммиака не наблюдалось и в продуктах реакции не был обнаружен бензойнокислый аммоний.

8. Реакция дициандиамида с α -нафтойной кислотой

Эта реакция была проведена аналогично опыту № 4. Реагирующие компоненты были взяты в реакцию в молярном соотношении 1:3. С начала же нагревания наблюдалось выделение двуокиси углерода и аммиака, которое продолжалось до окончания реакции. Содержимое колбы при нагревании постепенно превратилось в коричневого цвета жидкость со вспениванием. При перегонке из 1,3 г дициандиамида и 8,13 г α -нафтойной кислоты было получено 4,59 г закристаллизовавшегося в холодильнике перегона. Неперегнавшийся

остаток в колбе весил 2,95 г. В перегоне была обнаружена вода. Перегон был промыт эфиром, в котором большая его часть растворилась. Растворенная часть после выпарки эфира представляла собой нитрил α -нафтойной кислоты с т. пл. 38° ; при омылении водным раствором едкого кали образовалась калиевая соль α -нафтойной кислоты; последняя при окислении соляной кислотой выделила свободную α -нафтойную кислоту с т. пл. 159°



Нерастворенная в эфире часть после промывки водой характеризовалась, как α -нафтойная кислота. Водный фильтрат содержал аммониевую соль α -нафтойной кислоты, которая при окислении соляной кислотой выделила α -нафтойную кислоту и образовала хлористый аммоний



В продуктах реакции не был обнаружен амид α -нафтойной кислоты.

9. Реакция дициандиамида с *p*-оксибензойной кислотой

Круглодонная колба, содержащая смесь—2,6 г дициандиамида и 13 г *p*-оксибензойной кислоты (в молярном соотношении 1:3), нагревалась на открытом огне. Содержимое колбы до начала перегонки пенилось и превратилось в вязкую жидкость темнокоричневого цвета; при этом наблюдалось выделение двуокиси углерода и незначительного количества аммиака. При перегонке жидкость в колбе перестала пениться; при этом в большом количестве выделялся аммиак.

Получено 5,15 г жидкого перегона, 3,14 г закристаллизовавшегося в холодильнике вещества и 2,45 г остатка в колбе. Жидкий и закристаллизовавшейся в холодильнике перегон характеризовался, как фенол с т. к. 177° ($P=673$ мм) и т. пл. 42° , с раствором едкого натрия образовал фенолят натрия. Выход фенола по уравнению



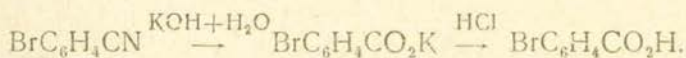
составил 93,35 % теории, рассчит. на *p*-оксибензойную кислоту, взятую в реакцию.

10. Реакция дициандиамида с *o*-бромбензойной кислотой

Смесь, состоящая из 0,39 г дициандиамида и 2,78 г *o*-бромбензойной кислоты, нагревалась на слабом огне 20 минут, затем перегонялась. Отгон в количестве 2,67 г в основном представлял собой нитрил *o*-бромбензойной кислоты, в нем было обнаружено также не-

значительное количество аммониевой соли *o*-бромбензойной кислоты и свободная, неступившая в реакцию *o*-бромбензойная кислота.

Для очистки нитрила *o*-бромбензойной кислоты перегон промылся водой, водный фильтрат при окислении соляной кислотой образовал хлористый аммоний и *o*-бромбензойную кислоту с т. пл. 150° . После этого отгон был суспендирован в водном растворе соды, свободный нитрил экстрагировался эфиром. Чистый нитрил *o*-бромбензойной кислоты имел т. пл. 52° , не растворялся в холодной воде, растворялся в горячей воде. Нитрил был превращен в *o*-бромбензойную кислоту согласно схеме:



11. Реакция дициандиамида с *p*-бромбензойной кислотой

Опыт, переработка отгона и характеристика полученного нитрила *p*-бромбензойной кислоты были проведены аналогично реакции дициандиамида с *o*-бромбензойной кислотой. В реакцию были взяты: 1,3 г дициандиамида и 9,3 г *p*-бромбензойной кислоты. В результате реакции получено: 6 г нитрила *p*-бромбензойной кислоты (выход — 78,94% теории, рассчитанной на вступающую в реакцию *p*-бромбензойную кислоту), 0,97 г аммониевой соли и 1,0 г непрореагировавшей, свободной *p*-бромбензойной кислоты. Как в предыдущем опыте, так и в этом при реакции выделялись аммиак и двуокись углерода.

12. Реакция дициандиамида с *o*- и *p*-хлорбензойными кислотами

Реакция дициандиамида с *o*- и *p*-хлорбензойными кислотами была проведена аналогично реакции дициандиамида с *o*- и *p*-бромбензойными кислотами с одинаковыми результатами, т. е. в перегонах, кроме соответствующих нитрилов, были найдены: аммониевые соли и непрореагировавшие кислоты. Вообще в отгонах, полученных при взаимодействии дициандиамида с галогенобензойными кислотами, не были обнаружены амиды этих кислот.

В ы в о д ы

1. При действии дициандиамида на нитробензойные кислоты образуются нитрилы соответствующих кислот.

Пока еще не установлено какой-либо связи между константами диссоциации взятых в реакцию кислот и выходами полученных нитрилов.

2. Дициандиамид с салициловой кислотой не образовал нитрила или амида салициловой кислоты. Основным продуктом взаимодействия дициандиамида с салициловой кислотой явился фенол.

3. *p*-толуиловая кислота, реагируя с дициандиамидом, образует нитрил и амид *p*-толуиловой кислоты.

4. Дициандиамид сравнительно труднее реагирует с ангидридом бензойной кислоты, чем с самой кислотой. Результатом реакции между дициандиамидом и ангидридом бензойной кислоты явились: бензонитрил, бензойная кислота, бензойнокислый аммоний, аммиак, вода и двуокись углерода.

5. *Орто*-аминобензойная кислота реагирует с дициандиамидом почти так же, как и салициловая кислота. Основным продуктом реакции явился анилин.

6. Дициандиамид с хлорангидридами карбоновых кислот реагирует только при высокой температуре. Одним из продуктов взаимодействия между дициандиамидом и хлорбензойной кислотой явился бензонитрил.

7. Результатом реакции дициандиамида с галоидозамещенными бензойной кислоты являются нитрилы. Были получены нитрилы: *o*-, *p*-хлорбензойной, *o*-, *p*-бромбензойной кислот.

8. α -нафтойная кислота реагирует с дициандиамидом так же, как и бензойная кислота.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дангян. М. Т. «Известия» АрмФАН. № 1—2 (15—16), 1942, стр. 183.
2. Дангян. М. Т. «Известия» АрмФАН. № 10, 1942, стр. 53.

Մ. Տ. Դանգյան, Ս. Ա. Տ-Դանիելյան, Բ. Ա. Ակոպյան

ԴԻՑԻԱՆԴԻԱՄԻԴԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆ ԲԵՆԶՈՒԿԱՆ ԹԹՎԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆ-ՑՅԱԼՆԵՐԻ ԵՎ α -ՆԱՖՏՈՒՆԱԹԹՎԻ ՀԵՏ

ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Նիտրոբենզոական թթուների վրա զիցիանդիամիդ ազդելիս ստացվում են համապատասխան թթուների նիտրիլներ:

Առայժմ դեռ որևէ կապ չի սահմանված ստացվող նիտրիլների ելքերի և ռեակցիայի մեջ մտցվող թթուների զիցիանդիամիդի կոնստանտների միջև:

2. Դիցիանդիամիդը սալիցիլաթթվի հետ չի առաջացնում սալիցիլաթթվի նիտրիլ կամ ամիդ: Փոխազդման հիմնական պրոդուկտը լինում է ֆենոլը:

3. *p*-տոլուիլաթթուն ռեակցիվում է զիցիանդիամիդի հետ և միաժամանակ առաջացնում է տոլուիլաթթվի ամիդ և նիտրիլ:

4. Դիցիանդիամիդը համեմատաբար ավելի գոյացրելու է ռեակցիվում բենզոական թթվի անհիդրիդի հետ, քան իրեն՝ բենզոական թթվի հետ: Ռեակցիայից ստացվում են՝ բենզոնիտրիլ, բենզոական թթու, ամոնիում բենզոատ, ամիակ, ջուր և ածխաթթու գազ:

5. *o*-ամինոբենզոական թթուն ռեակցիվում է զիցիանդիամիդի հետ

ախաբես, ինչպես սալիցիլաթթուն: Ռեակցիան հիմնական արդյունքը լինում է անիլինը:

6. Դիցիանդիամիդը ռեակցիոն է կարբոթթուների քլորանհիդրիդների հետ միայն բարձր ջերմաստիճանում: Բենզոական թթվի քլորանհիդրիդի և դիցիանդիամիդի միջև տեղի ունեցող ներգործության պրոդուկտներից մեկն էլ հանդիսանում է բենզոնիտրիլը:

7. Դիցիանդիամիդի և բենզոական թթվի հալուղեն ածանցյալների միջև տեղի ունեցող փոխներգործման պրոդուկտները լինում են համապատասխան նիտրիլներ: Ստացված են Օ- և Բ-քլոր, Օ- և Բ-բրոմբենզոական թթուների նիտրիլներ:

8. α -նաֆտոինաթթուն ռեակցիոն է դիցիանդիամիդի հետ, նման բենզոական թթվին: Ռեակցիայից ստացվում են՝ նաֆտոնիտրիլ, α -նաֆտոինաթթվի ամոնիումի աղ, ջուր, ամիակ և ածխաթթու գազ:

А. А. Габриелян

К вопросу о сармате Армении

На присутствие палеонтологически охарактеризованного морского сармата в Армении впервые указал в 1931 г. В. Ф. Захаров, обнаруживший в каньоне р. Занги у сел. Кетран, под покровами андезито-базальтовых лав оолитовые известняки, содержащие раковины *Mastra*.

В дальнейшем, в 1934 году, М. П. Казаков обнаружил слой ракушечника с *Mastra caspia* (определ. Л. Ш. Давиташвили) под дер. Птенис, на левом берегу ущелья р. Занги.

В 1936 г. В. В. Богачев, работавший в районе р. Занги, отметил также наличие сармата в каньоне последней и впервые установил его присутствие в ущелье Шор-джри-дзор, между селениями Вохчаберт и Мангюс. В обоих указанных местах им была определена *Mastra bulgarica* Toula.

Следует отметить особо, что указанный исследователь также высказал предположение о присутствии в Армении (каньон р. Занги) нижнего и среднего сармата. К нижнему или среднему сармату он считал возможным отнести „рыбные сланцеватые глины“ с *Clupea lanceolata* Н. v. Meyr., *Cl. ventricosa* Н. v. Meyr., *Atherina schelkovnikovi* n. sp., а к верхам среднего сармата, или же к перерыву между средним и верхним сарматом—пресноводную толщу с *Anodonta arzniana* Bog. и *Melanopsis Kleini* Kurr.

На присутствие морского сармата в ущелье р. Занги указал также в 1935 г. А. М. Терзибашян.

Совершенно другую точку зрения имеет К. Н. Паффенгольц, отрицающий здесь присутствие сармата. Все осадочные образования, развитые по р. Занге между с.с. Канакир и Джаткран, им относятся к верхнему эоцену.

Обоснование этому он находит в том, что имеющиеся отложения в ущелье р. Занги перекрываются толщей долеритовых базальтов, являющихся, по его мнению, основанием вулканогенной толщи олигоцена. Данное заключение К. Н. Паффенгольца базировалось

также на результатах палеонтологических определений из этих отложений *Corbula* sp., произведенных А. К. Алексеевым.

Неправильное определение фауны А. К. Алексеевым можно объяснить, повидимому, плохой сохранностью экземпляров, представленных ему для определения, и поэтому-то он не определил их даже до вида.

В период 1939—41 г. при изучении третичных отложений Котайкского района Армении мне удалось собрать большое количество образцов фауны хорошей сохранности. Последние дали возможность более точно охарактеризовать возраст и стратиграфию сарматских отложений ущелья р. Занги и района между с.с. Вохчаберт и Мангюс.

В ущелье р. Занги разрез палеонтологически охарактеризованных сарматских отложений начинается рыхлыми желтовато-серыми песчанистыми известняками, плотными оолитовыми известняками и известковистыми песчаниками, местами содержащими обильное количество раковин: *Melanopsis Kleini* Kurr., *Anodonta arzniana* Bog., *Hydrobia* sp., *Helix* sp., *Limnea* sp. и др. Кроме перечисленных форм, в коллекциях Геологического музея АрмФАН было обнаружено большое количество образцов, на этикетках которых значится „Курорт Арзни“. Эти образцы представлены рыхлыми известняками с фауной, среди которой нами определены: *Mastra fabreana* d'Orb. (встречается в средне-сарматских отложениях Кавказа, Мангышлака, Южной и Западной Украины и др. районов), *Tapes aff. vitalianus* d'Orb., *Ervilia* cf. *dissita* Eichw. Описанные образцы известняка с перечисленной фауной были собраны на правом берегу р. Занги, у Курорта Арзни, при рытье котлована под третьим санаторием. Этим, вероятно, можно объяснить, что в дальнейшем данные отложения не были обнаружены геологами, изучавшими ущелье р. Занги. На основании вышеперечисленных форм мы эту толщу относим, вне всякого сомнения, к среднему сармату, а возможно частично и к нижнему сармату.

Ниже залегает сильно дислоцированная толща глинистых сланцев, сланцеватой глины с прослоями горючих сланцев и мергелей с отпечатками рыб. Среди последних проф. Богачевым, В. В. указываются: *Clupea lauceolata* Н. в. Мейр., *Cl. ventricosa* Н. в. Мейр., *Atherina schelkovnikova* n. sp. (близка к *Atherina sarmatica* Kramb.).

Эту толщу мы пока условно относим к среднему миоцену, хотя ее нижнесарматский возраст не исключается. Данному предположению не противоречит устное сообщение проф. Меннера, В. В. об обнаруженной в глинистых сланцах ихтиофауны среди тарханских и чокрахских отложений Северного Кавказа.

Верхний сармат в ущелье р. Занги представлен сильно дислоцированной толщей глин, зеленовато-серого цвета с прослоями известняка—ракушечника, содержащего *Mastra caspia* Eichw., *Mastra caspia* Eichw. var. *Bogazhova* n. var., *Mastra bulgarica* Toulou var. *Ptenisiana* n. var. и *Mastra nalivkini* Koles. Обнажается верхний сармат

на левом и правом склонах р. Занги, между с.с. Кетран и Птенис. В глинах встречаются также остатки сарматской флоры, среди которых И. В. Палибининым (1939) определены: *Ficus zangae* Palib., *Salix varians* goepp., *Juglans acuminata* Al. Br., *Caria bilinica* Ung., *Persoa princeps* Heeg. и др., а также большое количество остракод, относящихся, по определению А. В. Сузина, к типичному для сарматских отложений *Cytheridea littoralis* Brady. Сарматские отложения ущелья р. Занги несогласно перекрываются очень слабо дислоцированным, почти горизонтально залегающим базальтом и андезитом, возраст которых не может быть древнее плиоцена, так как они залегают на различных горизонтах сильно дислоцированных и местами размытых отложений верхнесарматского возраста.

Следующим местом, где была обнаружена сарматская фауна, является район между с.с. Мангюс и Вохчаберт, в ущелье Шор-Джри-Дзор. Здесь, в ядре антиклинали обнажается толща сильно дислоцированных сланцеватых глин, с прослоями горючих сланцев, песчаников и мергелей с растительными остатками и отпечатками рыб, идентичными с рыбными отпечатками, указанными нами для разреза р. Занги. Выше залегает толща глин мергелей, желтовато-белых песчаников и плотных оолитовых известняков с большим количеством *Hydrobia* sp. и *Melanopsis Kleini* Kurr.; эта толща по своему стратиграфическому положению точно соответствует толще среднего сармата р. Занги, а нижележащая толща сланцеватых глин и горючих сланцев — толще, которую мы условно относим к среднему миоцену.

Стратиграфически выше залегают плотные мергелистые известняки с *Hydrobia* sp., *Melanopsis* sp. и отдельные глыбы очень плотных белых известняков с *Mastra bulgarica* Toula var. *Ptenisiana* n. var.

Описанные слои ущелья Шор-Джри-Дзор в некоторых местах несогласно перекрываются базальтом, а в других частях мощными толщами туфобрекчий.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно сделать следующее заключение:

1. В настоящее время можно считать установленным наличие в Армении палеонтологически хорошо охарактеризованного среднего и верхнего сармата. Наличие нижнего сармата нами принято пока условно, ввиду недостаточного количества имеющихся палеонтологических данных.

2. Установление средне- и верхне-сарматских морских отложений Армении заставляет в значительной мере изменить наше представление о распространении сарматского моря в Закавказье, южные границы которого теперь должны быть отмечены гораздо южнее, чем на ныне существующих палеогеографических картах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богачев, В. В. Новые данные по миоцену Закавказья. Труды Азербайдж. научно-исследов. нефт. ин-та. Вып. XXXI. 1936 г.
2. Богачев, В. В. К вопросу о геологическом возрасте некоторых третичных свит Армении. Изв. АН СССР, серия геологии. Вып. 4. 1940 г.
3. Захаров, В. Ф. Гидрогеология Ереванской низменности. Материалы к общ. схеме использов. водн. ресурсов Кура-Араксинского бассейна. Вып. 8. 1931 г.
4. Давиташвили, Л. Ш. Руководящие ископаемые нефтеносных районов Крымско-Кавказской области, ч. V. Сарматский ярус, 1932 г.
5. Казаков, М. П. Гидрогеологические условия в низовьях Занги и Абарана Бассейн р. Занги, ч. II. 1934 г.
6. Колесников, В. П. Палеонтология СССР, т. X, ч. II. 1935 г.
7. Палибин, И. В. Материал к третичной флоре Армении. Акад. В. В. Комарову к 70-летию со дня рождения и 45-летию научной деятельности. 1939 г., стр. 607.
8. Паффенгольц, К. Н. К стратиграфии и тектонике олигоцена и соленосной толщи Армении и Южной Грузии. Зап. Всер. минер. общ., ч. XVIII, № 2. 1938 г.
9. Паффенгольц, К. Н. Ответ на критику В. Б. Богачева. Изв. АН СССР, серия геологии. Вып. 5. 1940 г.
10. Терзибашиян, А. М. По следам сарматского моря. Экспедиции Академии Наук СССР 1935 года.

Ա. Ա. Գաբրիելյան

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՍԱՐՄԱՏԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայաստանում սարմատի ծովային նստվածքների ներկայությունն առաջին անգամ, 1931 թվին, ցույց է տվել Վ. Ֆ. Զախարովը, որը Զանգուի ձորում, Քեթրան գյուղի մոտ, անդեղիտո-բազալտային լավային ծածկոցի տակ հայտնաբերեց օլիտային կրաքարեր՝ բրածո *Mactra*-ի պարունակությամբ:

Այնուհետև, 1934 թվին Մ. Պ. Կադաևիկը նույն ձորում, Պողնի գյուղի մոտ, հայտնաբերեց խեցային կրաքարեր՝ *Mactra caspia*-ի պարունակությամբ (ըստ Լ. Շ. Գալիզադիլու որոշման):

1936—37 թվականներին պրոֆ. Վ. Վ. Բոլզակը, աշխատելով Կոտայքի շրջանում, դարձյալ նեղ սարմատի ծովային նստվածքների ներկայությունը Զանգուի ձորում և առաջին անգամ ցույց տվեց այդ նստվածքների գոյությունը Շոր-Ղրի ձորում՝ Ողջարերդ և Մանգյուս գյուղերի միջև, որոշելով վերոհիշյալ վայրերից սարմատի հարկի համար բնորոշ *Mactra bulgarica* Toulou:

Բոլորովին այլ տեսակետի վրա է կանգնած Կ. Ն. Պաֆֆենհոլցը, որը ժխտում է սարմատի ներկայությունը վերոհիշյալ վայրերում և Զանգուի ձորում մերկացվող բոլոր նստվածքային ապսոսները վերագրում է էոցենին: Նման եզրակացություն համար Կ. Ն. Պաֆֆենհոլցը հիմք է ընդունում այն հանգամանքը, որ Զանգուի ձորի վերը նշած նստվածքային ապսոսներն աններդաշնակ կերպով ծածկվում են անդեղիտներով և բազալտներով, որոնք, նրա կարծիքով, համարվում են օլիգոցենի հրաբխային (վուլկանոգեն) շեր-

տախմրի հիմքը, ինչպես նաև հիմք ընդունելով Ա. Կ. Ալեքսեևի պալեոնտոլոգիական որոշումը, որը վերոհիշյալ շերտերից բոլորովին սխալ կերպով որոշել է *Corbula* sp., զրաճով իսկ ժխտելով *Mastra*-ի ներկայությունն այդ ապառններում:

1939—41 թվականներին, Կոտայքի շրջանի երրորդական սխտեմի նստվածքների ուսումնասիրման ընթացքում ինձ հաջողվեց վերը նշված վայրերից, ինչպես նաև մի շարք նոր տեղերից, հավաքել մեծ քանակությամբ լավ պահպանված ֆաունայի ֆացոբոզներ, որոնք ՍՍՌՄ-ի Գիտությունների Ակադեմիայի Մոսկվայի Գեոլոգիական ինստիտուտում պրոֆ. Վ. Վ. Մենների և պրոֆ. Բ. Պ. Ժիժենկոյի գեկավարությամբ մշակելուց հետո՝ պարզվեց, որ ունենք հետևյալ ձևերը. *Mastra caspia* Eichw., *Mastra caspia* Eichw. var. *Bogazhova* n. var., *Mastra bulgarica* Toula var. *Ptenisiana* n. var., *Mastra nalivkini* Koles., *Tapes* aff. *vitalianus* d'Orb., *Er-villia* cf. *dissita* Eichw. և մի շարք այլ ձևեր:

Բրածո ֆաունայի վերոհիշյալ ցուցակը ոչ մի կասկած չի թողնում այն մասին, որ մենք Հայաստանում (Կոտայքի շրջանում) ունենք պալեոնտոլոգիական հիանալի կերպով բնութագրվող միջին և վերին սարմատի նստվածքներ, իսկ ստորին սարմատի ներկայությունն առայժմ մենք ընդունում ենք պայմանական կերպով, պալեոնտոլոգիական տվյալների ոչ լրիվ լինելու հետևանքով:

Սարմատի ծովային նստվածքների ներկայությունը Հայաստանում՝ ստիպում է մեզ զգալի չափով փոխել մեր պատկերացումները սարմատի ծովի տարածման մասին Անդրկովկասում, որի հարավային սահմաններն այժմ պետք է անցկացնել զգալի չափով ավելի հարավ, քան այն ցույց է տրված այժմ գոյություն ունեցող պալեոգեոգրաֆիական քարտեզների վրա:

М. Х. Чайлахян

Содержание витамина С в шиповниках Армении

Шиповник является растением, плоды которого наиболее богаты противоцинготным витамином С, играющим большую роль в обмене веществ как в самих растительных организмах, так и в теле человека и животных. Сравнительно недавно начатые исследования уже дали доказательства того, что витамин С, или аскорбиновая кислота, влияет на характер окислительно-восстановительных процессов, на активность ряда гидролитических ферментов, а у растений, кроме того, принимает участие в процессах фотосинтеза и роста органов.

Однако, наиболее точно установлено, что витамин С является незаменимым и важнейшим элементом питания человека, и с этой точки зрения понятно все значение проблемы изыскания сырьевых ресурсов, являющихся источником этого витамина. Работами, посвященными этой проблеме, уже установлены многие виды растений, особенно богатые витамином С,—грецкий орех, гладиолус, актинидия, смородина, перец, а также в достаточно полной мере обрисована картина содержания витамина С в различных растительных продуктах: овощах, плодах, ягодах и даже в непищевых растениях.

Среди всех этих растений на первом месте остается шиповник как по богатству содержания витамина С, так и благодаря наличию в нем не менее важных других витаминов, как провитамина А (каротина), витамина В₂ (флавина) и других. Однако, в пределах самого рода шиповников намечены сильные колебания по содержанию витамина С в отдельных видах. По исследованиям Букина и его сотрудников (1), северные виды шиповников содержат значительные количества витамина С в пределах от 2000 до 4500 мгр на 100 г сырой мякоти плодов (мгр %), тогда как южные виды значительно беднее витамином и содержат его лишь 100—1000 мгр %. Это существенное и характерное различие северных и южных видов шиповника, нашедшее себе отражение в известной монографии Букина „Вита-

мины", основано на том убеждении, что северные виды представлены широко распространенными и высоковитаминоносными *Rosa cin-pamomea* и *Rosa acicularis*, тогда как на юге главным образом распространены бедный витамином С вид *Rosa canina*.

Богатые и разнообразные почвенные и климатические условия Закавказья, и в частности Армении, давали основания предполагать большое разнообразие дикорастущих видов шиповника, а вместе с тем и возможность выявления высокого содержания витамина С в плодах как в зависимости от видового состава, так и в связи с влиянием экологических факторов.

Детальное и систематическое изучение видового состава дикорастущих видов шиповников по всем районам Армении впервые было проведено Ярошенко (4), который установил наиболее распространенные виды и на основании систематических и экологических признаков дал новую их классификационную схему. Согласно этому исследованию в Армении наиболее богато представлены виды, относящиеся к секции *Caninae*, причем в пределах этой секции намечены две отчетливо выделяющиеся группы: I группа—широко распространенные по районам Армении виды *R. canina*, *R. corymbifera*, *R. tomentella* и *R. iberica* с общим характерным систематическим признаком—чашелистики в начале созревания плодов отогнуты вниз, травянистые и быстро сохнущие; II группа—виды, локализованные в центральной части Армянского нагорья (Абаранский, Ахтинский, Аштаракский и другие соседние районы),—*R. tomentosa*, *R. Boissieri*, *R. pulverulenta*, *R. caryophyllacea* и *R. Afzeliana* с общим систематическим признаком: чашелистики в начале созревания плодов подняты вверх, мясистые, окрашенные и медленно сохнущие. Из других секций установлено наличие видов *R. spinosissima* и *R. myriacantha* (секция *Pimpinellifoliae*) и *R. haemisphaerica* (секция *Luteae*).

Параллельно с систематическим и экологическим изучением шиповников, делаемым Ярошенко, нами проводилось изучение содержания витамина С в плодах различных видов, привезенных им из различных районов. Работа проводилась осенью 1942 года в физиологической лаборатории Ботанического института Армянского филиала Академии Наук СССР. Определения содержания витамина С производились в свежих созревающих и зрелых плодах по методу Тильманса: мякоть плодов, отделенная от косточек, весом 3—10 г, растиралась и экстрагировалась 2% раствором соляной кислоты; после получасовой экспозиции в темноте производилось фильтрование и фильтрат оттитровывался дихлор-фенол-индофенолом. Анализы проводились при участии лаборантов Г. Гаспарян и Р. Власенко. Анализы показали, что содержание витамина С в различных видах шиповника подвержено сильным колебаниям, что зависит как от вида шиповника, так и от условий его произрастания. Результаты проведенных анализов приводятся в таблицах 1 и 2.

Таблица 1.

Содержание витамина С в шиповниках Центрального нагорья Армении

№№ п/п	Вид шиповника	Район произра- стания	Число образцов	Содержание витамина С в мгр %
1	<i>R. Boissieri</i>	Апаранский (1900—2000 м)	1	3258
2	<i>R. Afzeliana</i>	"	4	1319, 1643, 1698, 1829
3	<i>R. caryophyllacea</i>	"	5	1067, 1068, 1119, 1738, 1784
4	<i>R. tomentosa</i>	"	3	1036, 1682, 1912
5	<i>R. pulverulenta</i>	Аштаракский (1500 м)	1	1233

Таблица 2.

Содержание витамина С в шиповниках, распространенных по всем районам Армении

№№ п/п	Вид шиповника	Число образцов	Содержание витамина С в мгр %					
			Алаверд- ский 700—900 м	Ереванский 1000—1100 м	Мегринский 1200—1400 м	Кировакан- ский 1400 м	Мартунин- ский 2000 м	Апаранский 1900—2000 м
1	<i>R. canina</i>	10	390, 414, 656	271, 889	153	527, 730, 743	—	1575
2	<i>R. tomentella</i>	4	627	—	703	304	—	1162
3	<i>R. corymbi- fera</i>	11	508 536, 1055	353, 370, 411, 469	390, 780	687	—	878
4	<i>R. iberica</i>	1	—	—	—	—	—	563
5	<i>R. spinosis- sima</i> (секция <i>Pimpinelli- foliae</i>)	6	—	—	—	619, 1125	616, 626	850, 1442

Данные, приведенные в таблицах, прежде всего показывают, что содержание витамина С в плодах шиповников Армении у отдельных видов достигает большой величины. Особенно резко выделяется в этом отношении *R. Boissieri*, у которой в сладких и вкусных плодах содержание витамина С превышает 3000 мгр %; содержание витамина в других видах шиповников Центрального нагорья

Армении колеблется в пределах от 1000 до 2000 мгр %. Таким образом, обобщение, сделанное в монографии Букина в отношении южных видов шиповника, как бедных витамином С с пределом 1000 мгр %, здесь не подтверждается как с точки зрения их видового состава, так и со стороны содержания витамина С в их плодах.

Весьма вероятно, что исследования шиповников других районов Закавказья, а также в районах Средней Азии приведет к результатам, подобно полученным нами.

С другой стороны, приведенные данные весьма ярко подчеркивают существенное различие, которое намечается между двумя группами шиповников: как правило, все виды, локализованные в Центральном нагорье Армении, значительно богаче витамином С, чем виды, широко распространенные по всем районам (см. диаграмму на рис. 1).

В первом случае содержание витамина С ни у одного вида не падает ниже 1000 мгр %, тогда как во втором случае все виды содержат витамин в пределах от 300 до 1000 мгр %. Если это четко наметившееся различие в содержании витамина С между видами, локализованными в Центральном нагорье Армении, и видами, широко распространенными по всем районам Армении, сопоставить с той классификацией, которая сделана была Ярошенко на основании систематических и экологических признаков, то мы имеем полное совпадение. Высокое содержание витамина С, таким образом, является внутренним биохимическим составным признаком того общего комплекса признаков, который характерен для ксерофитных шиповников Армении. В свою очередь это обстоятельство дает возможность установить связь между морфологическими признаками и содержанием витамина С. Необходимо отметить, что такие попытки делались неоднократно; в качестве примера можно указать на то, что экспедиция Московского Ботанического сада Академии Наук СССР (3) при обследовании зарослей дикорастущего шиповника на территории Татарской и Чувашской АССР сделала попытку связать содержание витамина С с формой плодов, но безуспешно: средние величины содержания витамина С были весьма близки друг к другу у плодов, имеющих различную форму. Сопоставление данных Ярошенко и наших дает основание считать, что шиповники, имеющие в начале созревания плодов мясистые, окрашенные и приподнятые вверх чашелистики, как правило, отличаются высоким содержанием витамина С, и этот признак может быть широко использован при массовых сборах плодов и оценке зарослей шиповника как витаминного сырья.

Устанавливаемая здесь корреляция между формой чашелистиков и содержанием витамина С относится к видам секции *Caninae*, но если принять во внимание, что наиболее витаминоносные виды другой секции *Cinnamomeae*—*R. cinnamomea* и *R. acicularis* также имеют

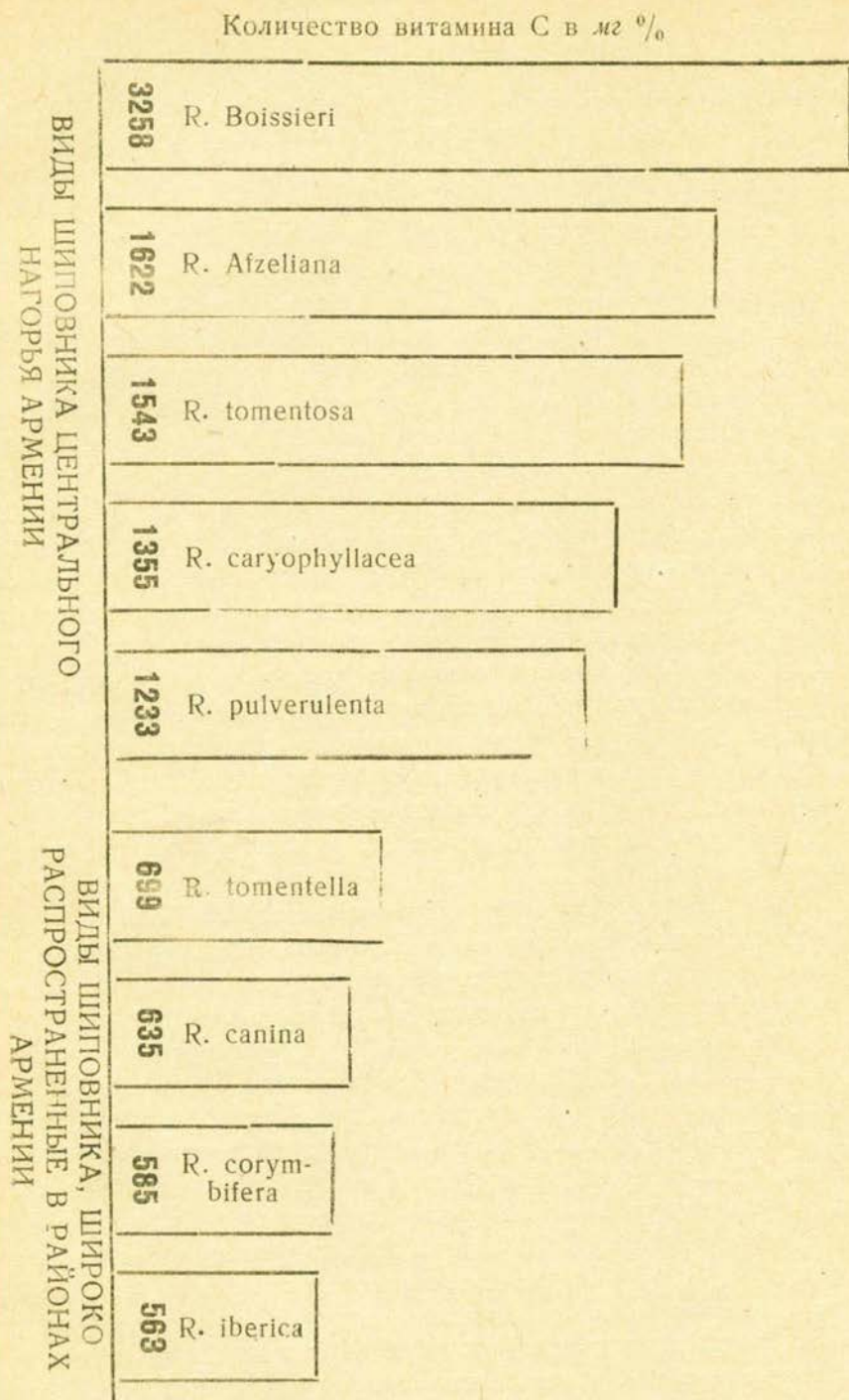


Рис. 1. Содержание витамина С в различных видах дикорастущего шиповника Армении. Диаграмма составлена по цифровым данным таблиц 1 и 2, путем выведения средних арифметических из всех определений для каждого вида.

приподнятые вверх чашелистики, то можно предполагать, что эта корреляция имеет более широкое значение для всего рода *Rosa*.

Нельзя не обратить внимания и на то обстоятельство, что шиповники, широко распространенные в различных районах Армении, выявляют значительные колебания в содержании витамина С как в пределах одного и того же района, так и в различных районах. Это указывает на значительную изменчивость этого признака в зависимости от почвенных и климатических условий; в какой форме выражается эта зависимость—вопрос, который требует специальных детальных исследований. Но уже из данных, приведенных в таблице 2, видно, что с передвижением видов в более высокогорные районы с засушливым климатом содержание витамина С в них резко повышается. Так *R. canina*, содержащая витамин С в Мегринском, Ереванском, Алавердском и Кироваканском районах в пределах 153—889 мгр %, в Апаранском районе достигает 1575 мгр %; в этом же районе максимальной цифры достигают виды *R. tomentella* (1162 мгр %) и *R. spinosissima* (1442 мгр %), относительно высокое содержание выявляет *R. corymbifera* (878 мгр %). Это показывает, что те же самые естественно-исторические условия, под влиянием которых в процессе филогенеза возникли узко-локализованные и характерные для этих условий высоковитаминные виды,—влияют в том же направлении на другие виды, повышая их витаминноность.

Наиболее точное представление о богатстве плодов шиповников витамином дают анализы мякоти свежих плодов, так как при сушке плодов часть витамина С теряется, причем у различных видов в различной степени.

Согласно работам Букина, Шуберт и Вадовой (1,2) в плодах ценных сортов, как *R. cinnamomea* и *R. rugosa*, окислительные ферменты (аскорбиназа) отсутствуют, тогда как у малоактивных видов *R. canina* и *R. palustris* они имеются, что усиливает потери витамина С при сушке плодов.

В наших опытах по выяснению сохранности витамина С при сушке плодов были взяты плоды видов *R. canina*, *R. corymbifera*, *R. tomentella* и *R. spinosissima*. Анализы были произведены как в свежих плодах отдельных образцов, так и после сушки их в бумажных пакетах в тени, спустя 1—1½ месяца. Во всех случаях, кроме черноплодной *R. spinosissima*, было установлено резкое падение содержания витамина С в 3—4 раза. Если иметь в виду, что высокое содержание витамина С в большинстве случаев совпадает с отсутствием или малой активностью аскорбиназы, то можно полагать, что у высоковитаминных апаранских шиповников сохранность витамина С будет более высокой. Тем не менее рациональная сушка плодов шиповника при больших заготовках должна быть связана с минимальными потерями витамина, что достигается сушкой плодов при высоких температурах (60—100° С) в условиях проветривания или окуриванием их серой.

Рассматривая полученные в настоящей работе данные с точки зрения их непосредственного применения в практических целях, можно сделать один более общий вывод: в Арм. ССР заготовки шиповника следует производить в первую очередь в районах Центрального Армянского нагорья, характеризующегося высоковитаминными видами шиповника.

Институт физиологии растений
Академии Наук СССР и
Ботанический институт Армянского филиала
Академии Наук СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Букин, В. И. Витамины. Пищепромиздат. 1940 г., стр. 201—302.
2. Шуберт, Н. Э. Содержание витамина С в актинидии и шиповнике и сохранение его при переработке. Труды Всесоюзной конференции по витаминам. Изд. Ак. Наук СССР. 1940 г., стр. 125—127.
3. Шербаков, Б. В. Обследование зарослей дикорастущего шиповника на территории Татарской и Чувашской АССР, произведенное Московским ботаническим садом АН СССР. Природа. № 1—2. 1942 г., стр. 103—105.
4. Ярошенко, П. Д. К систематике шиповников секции *Caninae* в связи с содержанием в них витамина С. Известия Армянского филиала Академии Наук СССР. 1943 г., № 1, стр. 85.

Մ. Ձայախյան

Տ ՎԻՏԱՄԻՆԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՄԱՍԻՆԻՆԵՐԻ ՄԵՋ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Մարենին առանձնապես աչքի է ընկնում Տ վիտամինի մեծ պարունակությամբ, որն անփոխարինելի է կարևորագույն տարր է հանդիսանում մարդու սննդաբանության համար: Ըստ Բուլինի և Նրա աշխատակիցների հետազոտությունների՝ մարենինների հյուսիսային տեսակները պարունակում են զգալի քանակությամբ վիտամին՝ 2000-ից մինչև 4500 մգր $\%$ -ի սահմաններում, մինչդեռ հարավային տեսակները, որ ներկայացված են դիտավորապես *R. canina* տեսակով, զգալիորեն աղքատ են վիտամինով և պարունակում են միայն 100—1000 մգր $\%$:

Հայաստանի մարենինների տեսակային կազմի սիստեմատիկ ուսումնասիրությունն առաջին անգամ կատարել է Պ. Յարոշենկոն, նշելով, որ Հայաստանում առավել հարուստ ներկայացված են այն տեսակները, որոնք վերաբերում են *Caninae* սեկցիային, ըստ որում այդ սեկցիայի սահմաններում նշված են որոշակիորեն աչքի ընկնող երկու խմբեր. առաջին խմբի մեջ են Հայաստանի շրջաններում լայնորեն տարածված *R. canina*, *R. corymbifera*, *R. tomentella* և *R. iberica* տեսակները, որոնք ունեն հետևյալ ընդհանուր բնութագրական սիստեմատիկ հատկանիշը. բաժակաթերթերը ծոված են դեպի ցած, խոտային և արագ չորացող են: Երկրորդ խմբի մեջ

մասում են Հայկական Մարահարթի կենտրոնական մասում (Ապարանի, Ախտալի, Աշտարակի և հարևան մյուս շրջանները) տեղաբաշխված *R. tomentosa*, *R. Boissieri*, *R. pulverulenta*, *R. caryophyllacea* և *R. Afzeliana* տեսակները, հետևյալ ընդհանուր սիստեմատիկ հատկանիշներով. բաժակաթերթերը, հասունացման շրջանում, ուղղված են գեպի վեր, մասլի են, գունավոր և դանդաղ են չորանում:

Մասրենիների այդ սիստեմատիկ և էկոլոգիկ ուսումնասիրությունը գուցենթաց մենք ուսումնասիրել ենք, Տիմանսի մեթոդով, *C* վիտամինի պարունակությունը Հայաստանի զանազան շրջաններից բերված պտուղների մեջ: Աշխատանքը կատարվել է ՍՍՌՄ Գիտությունների Ակադեմիայի Հայկական ֆիլիալի Բոտանիկական ինստիտուտի ֆիզիոլոգիական լաբորատորիայում 1942 թ. աշնանը: Անալիտիկ տվյալները, արտահայտված մգր $\%$ -ներով, այսինքն միլիգրամներով՝ թարմ պտղամուր 100 գր-ի նկատմամբ՝ բերված են I և II աղյուսակներում:

Այդ տվյալները ցույց տվին, որ հակառակ Բուկինի պնդման (տես նրա «Վիտամիններ» մոնոգրաֆիկ աշխատությունը), Հայկական Մարահարթի կենտրոնական մասում տեղաբաշխված մասրենու հարավային տեսակների մի ամբողջ խումբ պարունակում է մեծ քանակությամբ *C* վիտամին. *R. Boissieri*-ն պարունակում է 3258 մգր $\%$, իսկ մյուս տեսակները՝ *R. Afzeliana*, *R. caryophyllacea*, *R. tomentosa* և *R. pulverulenta*—1000-ից մինչև 2000 մգր $\%$: Մյուս խմբին պատկանող տեսակները, որոնք լայնորեն տարածված են Հայաստանի բոլոր շրջաններում, զգալի չափով քիչ *C* վիտամին են պարունակում՝ միջին հաշվով, 300-ից մինչև 1000 մգր $\%$: Նրանց շարքն են դասվում՝ *R. canina*, *R. tomentella*, *R. corymbifera* և *R. iberica*: Այսպիսով, պարզվում է, որ Պ. Յարոշնեկոյի սիստեմատիկ-էկոլոգիական տվյալները լիովին համընկնում են բիոքիմիական հատկանիշի հետ—Հայաստանի մասրենու լեռնային տեսակների *C* վիտամինի առավել մեծ պարունակությունը կապված է գեպի վեր ցցված, գունավոր և մասլի բաժակաթերթերի հետ:

Անալիտիկ տվյալները ցույց տվին նաև, որ Հայաստանում լայնորեն տարածված մասրենիների մոտ *C* վիտամինի պարունակությունը տատանվում է ըստ տարբեր շրջանների աշխարհագրական պայմանների: Օրինաչափ կապեր այստեղ կարելի է երևան բերել միայն երկարատև ուսումնասիրություններից հետո, բայց հենց այժմ էլ հնարավոր է նշել, որ Հայաստանի կենտրոնական Մարահարթում մասրենու մի շարք տեսակների մոտ *C* վիտամինի պարունակությունը հասնում է մաքսիմալ թվի: Մի քանի մասրենիների թարմ և չորացրած պտուղների *C* վիտամինի պարունակությամբ համեմատական որոշումները ցույց են տալիս, որ վիտամինի զգալի կորուստ է լինում պտուղները չորացնելիս: Թեպետ մեծ քանակությամբ վիտամին պարունակող սորտերի մոտ այդ կորուստներն զգալիորեն քիչ են, սակայն, մթերումների ժամանակ մեծ քանակների ուղիղ հոսքով չորացումը պահանջում է կամ բարձր ջերմաստիճանների ներգործություն, հողմահարման ուղեկցությամբ, կամ թե պտուղների ծխում՝ ծծումքով:

Դիտելով ներկա աշխատանքի մեջ ստացված տվյալները պրակտիկ նպատակով նրանց անմիջական կիրառման տեսակետից, կարելի է անել մեկ առավել ընդհանուր եզրակացություն, այն է՝ Հայկական ՍՍՌ-ում մասրեն-

հուս. պտուղների մթերումը պետք է կատարել առաջին հերթին Հայկական
Կենտրոնական Սարահարթի շրջաններում, որոնք բնութագրվում են մաս-
րենու առատ վիտամինարեք տեսակներով:

Mikael Chailahian

The contents of vitamin C in the wild roses of Armenia

Summary

Among other plants the wild rose is distinguished by its high contents of vitamin C which is an irreplaceable and most important element in man's food. According to the studies made by Bukin and his collaborators the northern species of wild rose contain a considerable amount of vitamin C within limits of 2,000—4,500 mgr %, while the southern species represented chiefly by *R. canina* are considerably poorer in vitamins and contain it only from 100 to 1000 mgr %.

A systematic study of the composition of wild rose species growing in Armenia was first made by Jaroshenko, who has established that in Armenia are best represented the species belonging to *Caninae* section. There are 2 groups in this section which are clearly distinguished from the rest. I group which is widespread in the districts of Armenia contains the following species: *R. canina*, *R. corymbifera*, *R. tomentella* and *R. iberica*. The systematic feature characteristic of all of them being that their sepals are bent down, are herbaceous and dry quickly. The II group is represented by the species *R. tomentosa*, *R. Boissieri*, *R. pulverulenta*, *R. caryophyllacea* and *R. Afzeliana* located in the central part of Armenia upland (Aparan, Akhta, Ashtarak and other neighbouring districts) their systematic feature being that their sepals in the beginning of ripening period are raised up, fleshy, coloured and dry slowly.

Parallel to this systematic and ecological study of wild roses we have examined the contents of vitamin C in according with the method of Tilmans in the fruits of these species brought from different districts of Armenia. The work was carried out in the autumn of 1942 at the physiological laboratory of the Botanical Institute of the Armenian branch of the Academy of Sciences of the USSR. Analytic data expressed in mgr %, i. l. in milligrams on each 100 grams of fresh pulp, are given in the tables I and II.

These data have shown that, in spite of the assertions of Bukin in his monography „Vitamins“, a whole group of southern wildrose species located in the central Armenian upland possess rich contents of vitamin C. *R. Boissieri* contains 3258 mgr % and the other species *R. Afzeliana*, *R. caryophyllacea*, *R. tomentosa* and *R. pulverulenta* from 1000 to 2000 mgr %. The species of the other group, which are widely

spread all over the districts of Armenia, contain vitamin C considerably less on the average from 300 to 1000 mgr %, those are *R. canina*, *R. tomentella*, *R. corymbifera* and *R. iberica*. Thus there has been established a complete coincidence between the systematic ecological facts noted by Jaroshenko and the biological character: higher contents of vitamin C in the mountainous species of wild rose, correlate with raised up, coloured and fleshy sepals.

Analytic data have also shown that the contents of vitamin C in the wild roses which are widely spread in Armenia, depends upon the geographical conditions of different districts. The regular interrelations can be established only after detailed study but even now it is possible to state that under the conditions of the central upland of Armenia the contents of vitamin C in a number of species reaches high figures.

A comparison of the contents of vitamin C in fresh and dried fruits of several wild roses has shown that considerable losses occur when drying the fruits. Although these sorts with high vitamin contents have smaller losses nevertheless rational drying of large quantities of fruits requires either high temperature accompanied by airing or sulphuring the fruits.

Viewing all the facts given in this work from the standpoint of their direct application to practical needs it is possible to draw one general conclusion: in the Armenien SSR the storage of wildrose should proceed first of all in those districts of the central upland of Armenia where high vitamin-bearing species of wild rose are to be found.

П. Д. Ярошенко

К систематике шиповников секции *Caninae* Crép. в связи с содержанием в них витамина С

(Предварительное сообщение)

Плоды шиповников, как известно, представляют ценное сырье благодаря значительному содержанию в них витамина С. Однако, не все группы обширного рода *Rosa* в равной мере богаты этим витамином. Поэтому, при изучении содержания витамина в шиповниках, дико растущих в Армянской ССР, прежде всего встал вопрос об уточнении их систематики. Как известно, систематика шиповников разработана вообще недостаточно: отсутствует общепринятое понимание не только объема отдельных видов, но и самого положения многих видов в сложной системе всего обширного рода. Сказанное в полной мере относится и к кавказским шиповникам, которыми вообще мало занимались после А. А. Лоначевского, опубликовавшего свои краткие и теперь уже в известной мере устаревшие сводки в 1912 и 1913 гг.

Занявшись в этом году систематикой шиповников Армянской ССР, я пользовался гербарием Ботанического института АрмФАН, гербарием Гос. университета Армении, а также довольно большими, новыми материалами, собранными в этом году экспедициями Ботанического института в Алавердском, Кироваканском, Котайкском, Карабагларском, Ахтинском, Аштаракском, Апаранском и Мегринском районах. В особенности интересные и обширные сборы сделаны были научным сотрудником Ц. Давтяном в Апаранском районе, что пользуюсь случаем здесь отметить. При изучении всего этого материала возникли некоторые интересные выводы, важнейшие из которых я и решаюсь здесь опубликовать.

На территории Армянской ССР в диком виде наиболее распространены представители двух секций рода *Rosa*: *Pimpinellifoliae* D. C. и *Caninae* Crép. Секция *Pimpinellifoliae* представлена у нас всего двумя видами: *R. spinosissima* L. и *R. myriacantha* D. C., причем, кстати сказать, второй вид некоторыми авторами не без осно-

вания рассматривается как разновидность первого. Значительно богаче представлена у нас секция *Caninae*, насчитывающая здесь не менее 10—11 видов, не считая разновидностей.

Наши виды секции *Caninae* образуют две отчетливо выраженные естественные группы.

Первая группа характеризуется травянистыми, при созревании плодов отогнутыми вниз, рано отсыхающими и опадающими чашелистиками. Сюда относятся из изученных мною видов: *Rosa canina* L., *R. corymbifera* Borkh. (= *R. dumetorum* Thuill.), *R. tomentella* Leman. и *R. iberica* Stev.

Вторая группа характеризуется чашелистиками, приобретающими в начале созревания плодов мясистость, опадающими не так рано и при созревающих плодах торчащими вверх или простертыми; реже некоторые из них бывают отогнуты вниз. Кроме того, чашелистики у представителей этой группы бывают окрашены при созревающих плодах не в травянистый, зеленый цвет, как в первой группе, а часто в цвет самого плода, так что часто, прежде чем подсохнуть и побуреть, они принимают красную или оранжевую окраску. Мясистость чашелистиков связана и с более значительной, чем в первой группе, мясистостью и сочностью стенок самого плода. К этой группе относятся: *Rosa Afzeliana* Fries. (= *R. glauca* Vill. поп Pourr.), *R. tomentosa* Smith s. l. и *R. Boissieri* Crép., далее—*R. pulverulenta* M. B. и, наконец,—*R. caryophyllacea* Bess., или точнее, довольно близкая к ней форма, определявшаяся А. А. Лоначевским как *R. pulverulenta* M. B. var. *subcanina* Lonacz.

Указанные две группы в пределах территории Армянской ССР отчетливо выражены не только морфологически, но и географически. В то время как первая группа (у которой чашелистики остаются травянистыми) широко распространена по всем районам, вторая группа (с чашелистиками, приобретающими при плодах в начале их созревания мясистость) локализована более узко в пределах центральной части Армянского нагорья, будучи приурочена к Ахтинскому, Апаранскому и некоторым соседним районам, и совершенно не характерна ни для севера Армении (Кироваканский, Алавердский и соседние районы), ни для крайнего юга (Мегринский и, вероятно, Кафанский районы).

Географическая локализованность второй группы позволяла предполагать возможность ее своеобразия и по содержанию витамина С. На предположение о том, что плоды этой группы могут оказаться более богатыми витамином, наводила и более значительная их мясистость, охватившая, как мы видели, не только стенки самого плода, но и чашелистики. Исследование содержания витамина С в плодах различных видов армянских шиповников проводится Лабораторией Физиологии Растений Ботанического института АрмФАН под руководством проф. М. Х. Чайлахяна. Уже первые результаты определения витамина на собранном нами материале (более 60-ти об-

разцов) показали, что предположение наше правильно и что действительно у видов второй группы плоды значительно богаче витамином С, чем у видов первой группы. В то время как у видов первой группы содержание витамина С в плодах оказалось в пределах 350—1200 мгр $\%$, у второй группы оно оказалось в пределах 1200—3200 мгр $\%$ на вес свежих плодов, очищенных от косточек.

Мы получаем, следовательно, два практически ценных вывода, а именно: 1) что заготавливать шиповник следует в первую очередь в упомянутых районах распространения видов второй группы, ограниченных центральной частью Армянского нагорья, и 2) что при заготовке следует отдавать предпочтение видам второй группы, легко распознаваемым по внешнему виду плодов в стадии начала их созревания (см. рисунок).

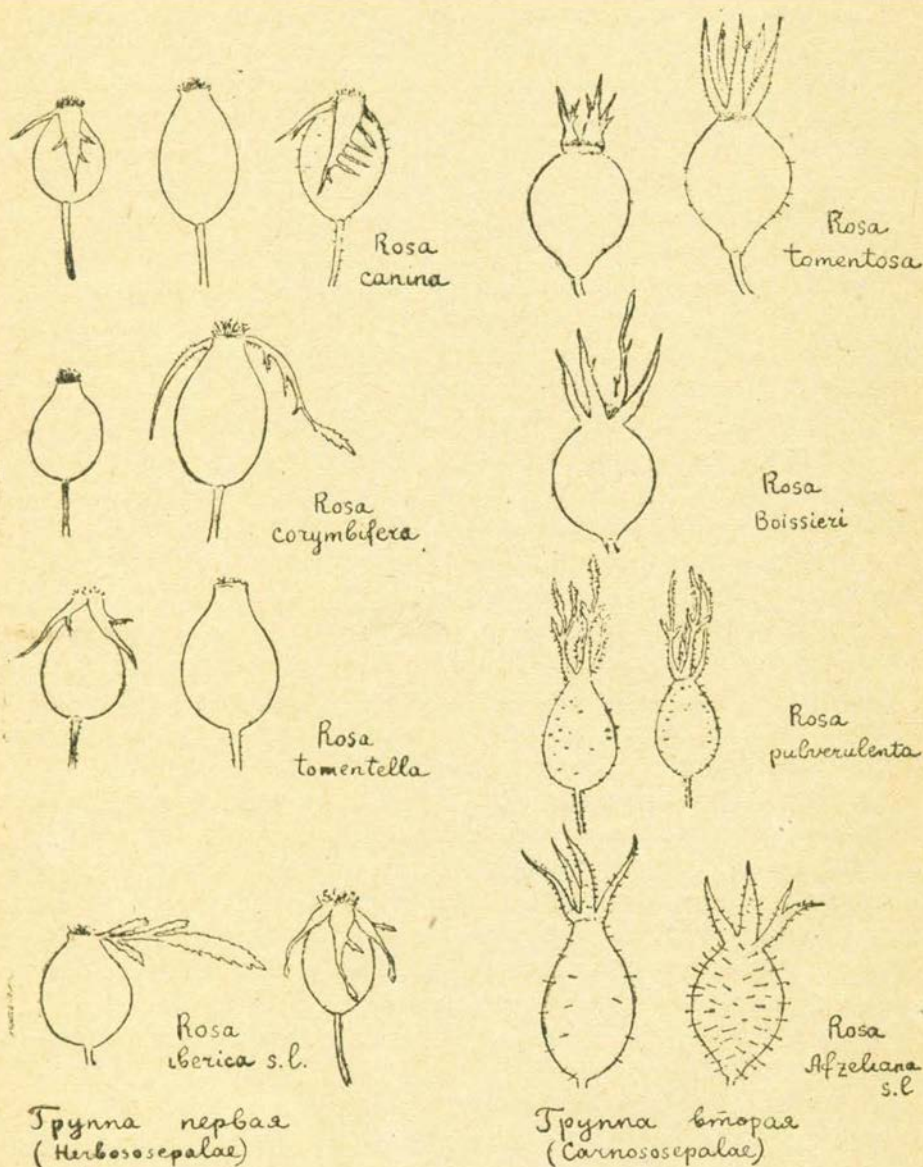
Третий вывод представляет уже теоретический интерес и связан с тем, что выделенные нами группы далеко не полностью совпадают с теми подразделениями секции *Caninae*, которые приняты у *Crépin*, *R. Keller* и в последней обработке С. В. Юзепчука во „Флоре СССР“ (1941). У всех этих авторов в основу подразделения секции *Caninae* на ряды или подсекции положен не признак мясистости или травянистости чашелистиков при плодах, а другие признаки и в первую очередь характер шипов (прямые или искривленные) и характер опушения листочков. В результате этого в одну и ту же подсекцию иногда попадают виды и первой и второй наших групп. Так, С. В. Юзепчук в подсекцию *Rubiginosae* помещает, наряду с такими, имеющими при созревающих плодах мясистые чашелистики видами, как *R. glutinosa*, *R. caryophyllacea*, *R. eglanteria*,—также такой вид, как *R. iberica*, у которого чашелистики при созревающих плодах травянистые.

Тот же автор помещает *R. Afzeliana* (у которой чашелистики при созревающих плодах мясистые) в подсекцию *Eucaninae* вместе с *R. canina* и *R. corymbifera* (у которых чашелистики остаются травянистыми и быстро опадают). Таким образом, распределение видов секции *Caninae* по подсекциям, принятое во „Флоре СССР“, не вполне соответствует ни географическому распределению этих роз по территории Армении, ни содержанию в их плодах витамина С.

Следовательно, имеются основания поставить под вопрос правильность этой классификации.

Но вместе с тем, принятые С. В. Юзепчуком и вышеназванными авторами подсекции все же в значительной мере отражают естественные ряды форм. Если бы этого не было, то вряд ли эти подсекции повторялись бы (с теми или иными отклонениями) у нескольких авторов, являющихся к тому же крупными специалистами по роду *Rosa*. Как же увязать существование наших групп и этих подсекций? Я думаю, что правильнее всего будет признать, что обилие видов и форм секции *Caninae* в целом, сложные ряды их изменчивости и сложные родственные связи друг с другом не позволяют

ограничиться подразделением этой секции лишь на принятые до сих пор подсекции, подразделением, хотя и отражающим в известной мере существующие отношения, но слишком схематичным, а потому и несколько искусственным.



Плоды шиповников

Зарисованы в натур. величину в незрелом виде с материала, собранного в 1942 г. в районах Армянской ССР.

Я предлагаю, поэтому, для секции *Caninae* рода *Rosa* более сложную классификационную схему, положив в основу характер ча-

шелистиков при созревающих плодах — приобретают ли они мясистость или же остаются травянистыми и быстро опадают. Соответственно этому я различаю два цикла: *Carnososepalae* и *Herbososepalae*. Циклы подразделяются на ряды подобно тому, как это вводится в систематике для некоторых других крупных родов и секций. Наши ряды частью соответствуют принятым ранее подсекциям, но, повторяю, соответствуют лишь частью, т. к. иначе они не могли бы быть четко уложены в наши два основных цикла. Приходится ввести и некоторые новые ряды, не соответствующие ни одной из принятых подсекций, а также некоторые новые признаки для отдельных рядов. В целом намечаемая, пока как предварительная, классификационная схема секции *Caninae*, охватывающая виды, встреченные нами на территории Армянской ССР, получает такой вид:

Секция *Caninae* Crép.

Цикл I. *Herbososepalae* m. Чашелистики в начале созревания плодов отогнутые вниз, травянистые, быстро сохнущие и опадающие. Виды, широко распространенные по районам Армянской ССР, кроме *P. iberica* и *R. micrantha*, тяготеющих к южным районам.

Ряд 1. *Eucaninae* Crép. Листочки голые или снизу опушенные (иногда железисто). Форма их овальная, яйцевидная или округло-овальная.

R. canina L., *R. corymbifera* Borkh., *R. tomentella* Leman.

Ряд 2. *Ibericae* m. Листочки снизу, а нередко и сверху, с густым железистым опушением. Форма их обратно-яйцевидная до широко-клиновидной: суженная к основанию и расширенная к верхушке.

R. iberica Stev., *R. micrantha* Sm.*

Цикл II. *Carnososepalae* m. Чашелистики при созревающих плодах поднятые вверх или простертые, реже часть из них отогнута вниз, но во всех случаях они в начале созревания плодов не травянистые, а мясистые, часто окрашены вначале в красный или оранжевый цвет, сохнут и опадают поздно. Виды, свойственные в пределах Армянской ССР, главным образом, центральной части Армянского нагорья.

Ряд 1. *Vestitae* R. Kell. Шипы прямые или слегка изогнутые. Листочки, по крайней мере в молодом возрасте, с обеих сторон мягко-войлочные или бархатистые, но в зрелости иногда почти голые или опушенные лишь снизу.

R. tomentosa Smith. s. l., *R. Boissieri* Crép.

Ряд 2. *Glutinosae* m. Шипы прямые или слегка изогнутые, на молодых побегах с переходами к мелким шипикам и щетинкам; листочки сильно железистые.

R. pulverulenta M. B.

Ряд 3. *Rubiginosae* Crép. Шипы б. и м. сильно изогнутые. Ли-

сточки снизу с многочисленными железками, реже железистые лишь по жилкам.

R. caryophyllacea Bess.

Ряд 4. *Afzeliana* m. Шипы изогнутые. Листочки голые или опушенные, снизу иногда с рассеянными железками.

R. Afzeliana Fries. *R. coriifolia* Fries.

Армянский филиал Академии Наук СССР
Ботанический институт

ЛИТЕРАТУРА

F. Crépin. Tableau analytique de roses européennes. Bull. de la Société Royale de Botanique de Belg. T. 31. Bruxelles. 1892.

R. Keller. Rosa (In Ascherson und Graebner: „Synopsis der mitteleurop. Flora“, VI). 1900—1905.

С. В. Юзепчук. Rosa («Флора СССР», X). 1941.

Պ. Դ. ԵԱՐՈՇԵՆԿՈ

Caninae Crép ՍԵԿՑԻԱՅԻ ՄԱՍՐԵՆԻՆԵՐԻ ՍԻՍՏԵՄԱՏԻԿԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ՝ ՆՐԱՆՑ ՄԵՋ ՊԱՐՈՒՆԱԿԱԾ Ե ՎԻՏԱՄԻՆԻ ԿԱՊԱԿՑՈՒԹՅԱՄԲ

Ս. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայկական ՍՍՌ-ում աճող մասրենիները զլխավորապես հանդիսանում են Caninae սեկցիայի ներկայացուցիչներ: Վիտամին C-ի պարունակությունը նրանց մեջ հետազոտելիս՝ պարզվեց, որ վիտամիններով առավել հարուստ են՝ *Rosa Boissieri*, *R. tomentosa* s. l., *R. Afzeliana*, *R. pulverulenta* և *R. caryophyllacea* s. l.: Այդ տեսակները մեզ մոտ աշխարհագրորեն տեղաբաշխված են, աճում են Հայկական Սարահարթի կենտրոնական մասում (Աղարանի և հարևան մի քանի շրջաններում): Մասրենիների այդ խմբի մեջ վիտամինի պարունակությունը տատանվում է 1200-ից մինչև 3200 մգ % պտղամսի հում քաշի նկատմամբ:

Մասրենիների մյուս խումբը, այն է՝ *R. canina*, *R. corymbifera*, *R. tomentella* և *R. iberica*—պարզվեց, որ ավելի պակաս հարուստ է վիտամինով (350—1200 մգ %), բայց լայնորեն տարածված է Հայաստանի շատ շրջաններում:

Երկու առանձնահատկությունների՝ 1) աշխարհագրորեն տարածված լինելու և 2) վիտամինի պարունակության՝ այսպիսի համընկնումը հիմք է տվել ենթադրելու, որ այդ երկու խմբերը տարբեր պիտի լինեն նաև մորֆոլոգիական և վերջ, վիտամինով հարուստ տեսակները, պտղի հասունացման սկզբում, ունեն մալի, վեր ցցված, ուշ թափվող բաժակաթերթեր, մինչդեռ տեսակների մյուս խմբի մոտ, պտղի հասունացման սկզբում, բաժակաթերթերը կախ են ընկած, խոտային են, չորացող և չուտ թափվող:

Մորֆոլոգիական այդ հատկանիշի համընկնումը աշխարհագրական ու

բիոլոգիական հատկանիշների հետ՝ հնարավորություն է տալիս այդ հատկանիշը համարելու շատ կարևոր *Caninae*-ի ամբողջ սեկցիայի սխեմատիկայի համար: Սակայն, այդ սեկցիայի դոյություն ունեցող սխեմաներում այն թերազնահատվում է, այնպես որ միևնույն ենթասեկցիայի մեջ կարելի է տեսնել մասերեններ և՛ մշակի, և՛ խոտային բաժանվածքներով: Հեղինակն առաջարկում է *Caninae* սեկցիայի մի նոր սխեմա, այն ստորաբաժանելով երկու ցիկլի՝ *Herbososepalae* և *Carnososepalae*, իսկ այս վերջինները՝ շարքերի:

P. D. Jaroshenko

On systematics of the roses of the *Caninae* Crép. section in connection with the contents of vitamin C

Summary

The wild roses, which grow in the Armenian SSR, are represented mostly by the species of the *Caninae* section. The richest in vitamin C are: *Rosa Boissieri*, *R. tomentosa* s. l., *R. Afzeliana*, *R. pulverulenta* and *R. caryophyllacea* s. l. These species within the boundaries of the Armenian SSR. are localized geographically, growing in the central part of the Armenian Highlands (Abaran district and some adjoining ones). The contents of the vitamin C in this group is 1200—3200 mg % in the fresh flesh of the fruits. The other group, viz. the species: *R. canina*, *R. corymbifera*, *R. tomentella* and *R. iberica*, contains less vitamin (350—1200 mg %); this group is widespread in many districts of Armenia.

The coincidence of two peculiarities: 1) the geographical distribution and 2) the contents of the vitamin C, lead us to assume, that these two groups are evidently differentiated morphologically as well. Indeed, the species, which contains more vitamin, have erect, fleshy sepals (in the beginning of the ripening of fruits), while in the other group, the sepals are herbaceous, early drooping, fading and falling off.

The coincidence of this morphological feature with the geographical and biochemical one, lead us to the conclusion, that it is very important for the systematics of the whole *Caninae* section. Nevertheless it is underestimated in the existing schemes of this section, and in the same subsection one may see roses both with fleshy and herbaceous sepals. The author projected a new scheme of the *Caninae* section, distinguishing two cycles: *Herbososepalae* and *Carnososepalae*, each containing several series.

М. Е. Тер-Минасян

О личинках жуков-долгоносиков из рода *Lixus* F. (Coleoptera, Curculionidae)

Изучение кормовых связей растительноядных насекомых представляет большой интерес во многих отношениях. Насекомые-паразиты многих дикорастущих растений одновременно вредят и их культурным сородичам или легко переходят на них. Лукьянович (1) приводит целый ряд иллюстраций этого положения.

Знание насекомых, связанных с дикой растительностью, наряду с улучшением охраны урожая культурных растений, может дать целый ряд практически важных выводов для охраны дикорастущих лекарственных, дубильных, каучуконосных и иных используемых растений; кроме того, знание фауны сорняков может быть использовано также и для борьбы с ними, так как многие насекомые, питающиеся за счет сорняков, снижают их рост и размножение.

Из дикорастущих растений, использование полезных качеств которых возможно, в Котайкском районе Армении привлекают внимание *Prangos ferulacea* Lindl. (Umbelliferae), и *Centaurea Behen* L. (Compositae). Оба растения являются обычными в этом районе и служили предметом изысканий сотрудников Ботанического института Армянского филиала АН СССР под руководством А. А. Федорова, в связи с чем нами было предпринято обследование их вредной энтомофауны.

Стебли *Prangos ferulacea* очень сильно повреждаются долгоносиком *Lixus furcatus* Ol. и, в значительно меньшей степени, *Lixus obesus* Petri. Кроме того, с этим растением связан усач *Mallosia scovitzi* Fald., образ жизни которого в деталях еще не выяснен.

Centaurea Behen является хозяином многих паразитов из семейств Curculionidae и Cerambycidae. На нем развиваются несколько видов *Larinus*, *Lixus* и *Agarantia*. Наиболее значительны повреждения, причиняемые ему *Lixus lutescens* Car., живущим в стеблях.

В настоящей работе кратко описаны биология и личинки *Lixus furcatus* Ol. и *Lixus lutescens* Cap.

1. *Lixus (Ortholixus) furcatus* Ol.

Этот вид распространен по всему Средиземноморью, причем он распадается на ряд подвидов, замещающих друг друга (Petri, 2). Самый восточный из подвидов, распространенный у нас, *Lixus furcatus furcatus* Ol., развивается на *Prangos ferulacea* Lindl., более западные формы (*L. furcatus ferulaginis* Apf., *L. furcatus inops* Schh.) связаны, вероятно, уже с другими растениями, так как ареал *Prangos ferulacea* ограничен Передней Азией. Связь этого долгоносика с *Prangos* была, очевидно, известна уже Беккеру, исследователю фауны Прикаспийских степей середины прошлого столетия, назвавшему его *Lixus prangi* (in litt., Petri, 2).

В Армянской ССР он найден преимущественно в степной зоне. В коллекции Сектора Зоологии Биологического института Армянского филиала Академии Наук СССР *Lixus furcatus* Ol. имеется из следующих местностей: Гарни, Гехард, Еллиджа (Котайкского района), Гергеры, Даралагез, Севан, Абаран, Бахчалар (по реке Зап. Арпачай).

Жуки начинают появляться с конца апреля и уже в середине мая их можно встретить спаривающимися, причем сидят они исключительно на *Prangos ferulacea*.

К этому же времени начинается и кладка яиц в стебли того же растения. Повреждаются и толстые и тонкие стебли и ветви их, однако не самые тонкие. Обычно самка прогрызает ряд ямок в стебле и затем откладывает подряд несколько яиц в виде цепочки, ямки эти затем оказываются неплотно закупоренными буровой мукой. Из яиц, отложенных в Еллидже 23.VI.1939 г., были получены в лабораторных условиях личинки, которые к 15.VII того же года были готовы к окукливанию. Личинки выгрызают продольные ходы внутри стеблей и окукливаются в них. Зимуют взрослые жуки и, возможно, иногда куколки в камерах окукливания.

Личинка *Lixus furcatus*—типичной для этого рода удлиненной, слабо изогнутой формы, связанной, повидимому, с жизнью внутри стеблей; из приведенного ниже описания видны некоторые признаки, отличающие ее от личинок других видов рода *Lixus*.

Верхние челюсти (mandibulae, рис. 1) лишь слегка длиннее своей ширины. Апикальный и субапикальный зубцы иногда зазубрены, медиальный зубец явственный, хотя и меньше. На верхней поверхности челюстей имеются две впадинки, в которых есть по одной щетинконосной поре. Нижние челюсти (maxillae, рис. 2) крупные и широкие. На stipes имеются 3 длинные щетинки—две из них у основания шупика и одна в основной трети. На внешнем крае galea+lacinia имеется правильный ряд из сравнительно длинных и толстых щетинок. Челюстной шупик, как обычно у Curculionidae, двучлениковый.

Нижняя губа (labium, рис. 3), как и у остальных Rhynchophora, по Ting (7), состоит только из двух склеритов—*praementum* и *postmentum*. *Praementum* представляет собой трехвершинную пластинку, причем срединная вершинка не короче боковых. У боковых вершин его прикреплены двучлениковые губные щупики. По обеим сторонам срединной вершинки находится по одной довольно длинной щетинке в круглой поре. На каждом членике губных щупиков имеется по одной простой поре. Две такие же поры имеются у вершины срединного отростка *praementum*. На *postmentum* имеется 6 щетинок в круглых порах.

Верхняя губа (рис. 4) с полукруглым передним краем. На ней сидят 6 длинных щетинок. На *epipharynx* (рис. 5) имеется по 4 передне-боковых щетинки с каждой стороны и 4 передне-срединных щетинки.

Эпифарингеальных шипов всего две пары. На *epicranium* (рис. 6) сагитальный шов (*sutura metopica*) и обе его ветви (*sutura deltoidea*) хорошо развиты. На лбу имеется 8 щетинок и 2 простые поры; пара щетинок имеется в области наличника. На теменных частях *epicranium* имеется по 8 щетинок и по одной простой поре с каждой стороны. Усики (рис. 7) двучлениковые, очень маленькие. На первом членике их имеется 6 тактильных выростов; первый членик всажен в антеннальный склерит глубоко, видна лишь его вершинная поверхность, кажущаяся с первого взгляда антеннальным склеритом. Однако представители Rhynchophora, у личинок которых усики лучше развиты, имеют двучлениковые усики в личиночной стадии, причем многочисленные тактильные выросты расположены у них на вершине цилиндрического первого членика усика, а не на антеннальном склерите (Тер-Минасян, 5; Рихтер и Тер-Минасян, 6), поэтому и здесь место прикрепления этих выростов следует считать за вершинную поверхность втянутого в антеннальный склерит первого членика усика и усики следует считать соответственно двучлениковыми, что было принято мною и раньше (Тер-Минасян, 4).

Вся шкурка личинки густо покрыта маленькими хитиновыми шипами (хетоидами). На первом грудном тергите (рис. 8) посередине имеются две хитинизованные площадки; на этих площадках сидят по 7 щетинок—3 у переднего, 4 у заднего края. По бокам этих площадок имеется еще по 4 щетинки. По 3 щетинки имеются близ каждого дыхальца. Таким образом, на I грудном тергите имеется всего 28 щетинок. На анальном тергите имеется всего 10 щетинок и 2 простые поры, расположенные полукругом.

Таким образом, основные признаки, характеризующие личинку *Lixus furcatus* Ol., следующие:

Две пары коротких и толстых эпифарингеальных шипов, три равные по длине вершинки *praementum*, две сильно хитинизованные площадки и 28 щетинок на I грудном тергите.

2. *Lixus (Lixochelus) lutescens* Cap.

Вид этот распространен в Южной Европе и на Кавказе. В Армянской ССР указан для следующих местностей (Тер-Минасян, 5): Цахкадзор, Азизбеков, Гехард; кроме того, он найден также в Ордубаде и Чананабе (Нахичеванская АССР).

В 1941 г. (14. IX) А. А. Рихтером в окрестностях с. Гохт, Котайкского района, были найдены взрослая личинка, куколка и недоокрашенные жуки в стеблях *Centaurea Behen* L. Таким образом, этот вид зимует, очевидно, главным образом во взрослом состоянии. Личинки, развиваясь внутри стеблей, протачивают всю их внутреннюю часть, вызывая истечение камеди. Личинка типичной для рода *Lixus* формы — удлинённая, белая, слабо изогнутая.

Верхние челюсти (*mandibulae*, рис. 9) продолговатые, явственно длиннее своей ширины, сильно сужены от основания к вершине, апикальный и субапикальный зубцы равной величины, с закругленной вершиной, медиальный зубец очень маленький, едва заметный. Верхняя сторона их с двумя щетинконосными порами. На *stipes* нижних челюстей (*maxillae*, рис. 10) имеются 3 длинные щетинки — две близ основания челюстного щупика и одна в основной трети; на вершине *galea*+*lacinia* имеется группа густых и длинных щетинок. На *postmentum* (*labium*, рис. 11) имеется 6 щетинок. *Praementum* представляет собой трехвершинную пластинку, срединная вершина которой не длинная и лишь в виде острой вершинки выдается по средине. У основания губных щупиков имеется по одной короткой щетинке; пара таких же щетинок имеется между губными щупиками. Гипофаринкс покрыт густыми, довольно длинными и толстыми волосками. Верхняя губа (*labrum*, рис. 12) представляет собой полукруглую пластинку, на которой имеется 4 длинных и 2 более коротких, тонких щетинки. На *epipharynx* (рис. 13) имеется по 4 передне-боковых щетинки с каждой стороны, 4 передне-срединных шипа и 4 эпифарингеальных шипа между тяжами. *Epicranium* (рис. 14) сильно хитинизован. Саггитальный шов и обе его ветви хорошо развиты. На лбу имеется 8 довольно длинных щетинок, на теменных частях имеется по 8 щетинок и 3 простые поры с каждой стороны. Усики очень маленькие, двучлениковые (рис. 15).

Вся шкурка личинки густо покрыта мелкими шипами (хетоидами).

На I грудном тергите нет хитинизованных площадок, имеется лишь 12 щетинок, из них 8 у переднего края, 4 у заднего. На анальном тергите (рис. 16) имеется ряд из 10 щетинок.

Из признаков, отличающих личинку *Lixus lutescens* Cap., можно отметить следующие: 2 пары длинных эпифарингеальных шипов, укороченная срединная вершинка *praementum*, отсутствие хитинизованных площадок на I грудном тергите и всего 12 щетинок на нем.

Количество щетинок на анальном тергите, повидимому, одинаково у многих видов *Lixus*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукьянович, Ф. К. 1938. Защита растений, 17:15—24.
2. Petri K. 1904—1905. Wiener Entomologische Zeitung : 31.
3. Тер-Минасян, М. Е. 1936. Труды Зоологич. института Академии Наук СССР, IV : 176—178.
4. Тер-Минасян, М. Е. 1940. Труды Зоологического института Академии Наук СССР, VI : 21.
5. Тер-Минасян, М. Е. 1942. Изв. Армянского филиала Академии Наук СССР. 1—2 (15—16) : 175—182.
6. Рухтер, А. А. и Тер-Минасян, М. Е. 1942. Изв. Армянского филиала Академии Наук СССР, 7 (21): 81—87.
7. Ting, P. C. 1936. Microentomology I : 3.

Մ. Ե. ՏԵՐ-ՄԻՆԱՅԱՆ

Lixus ՍԵՌԻ (Coleoptera, Curculionidae) ԵՐԿՈՒ ՏԵՍԱԿՆԵՐԻ ԹՐԹՈՒՐՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Ա. Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված են *Lixus* L. սեռին պատկանող երկու տեսակի՝ *L. furcatus* Ol. և *L. lutescens* Cap. բզեզների թրթուրները: Դրանցից առաջինը զարգանում է *Prangos ferulacea* Lindl. (Umbelliferae) հովանոցավոր բույսի ցողունների մեջ, իսկ երկրորդը՝ *Centaurea Behen* L. (Compositae) բարդածաղիկ բույսի ցողուններում:

Ուսումնասիրության ենթարկված են այդ երկու բույսերը, որովհետև նրանք հավանաբար կարող են ունենալ որոշ տեխնիկական նշանակություն: Երկու տեսակի թրթուրներն էլ ձմեռում են հենց նույն ցողուններում՝ հասուն վիճակում:

Lixus furcatus Ol. բզեզի թրթուրը տարբերվում է այս սեռի ուրիշ թրթուրներից երկու զույգ կարճ և հաստ էպիֆարինգեալ փշերով, praementum-ի հավասար զագաթներով և pronotum-ի վրա գտնվող երկու սկզբնաղացիայի ենթարկված հարթակներով, որոնք կրում են իրենց վրա 28 խողան:

Lixus lutescens Cap. բզեզի թրթուրի բնորոշ հատկություններն են՝ երկու զույգ երկար էպիֆարինգեալ փշեր, praementum-ի կարճ միջին զագաթը, սկզբնաղացիայի ենթարկված բծերի բացակայությունը pronotum-ի վրա, որը կրում է բնգամենը 12 խողան:

Անալ տերզիտի վրա գտնվող խողանների թիվը (բնգամենը 10) ըստ երկույթին կոնստանտ է *Lixus* սեռին պատկանող տեսակների մեծ մասի համար:

M. E. Ter-Minassian

**On the larvae of two species of the genus *Lixus* F.
(Coleoptera, Curculionidae).**

S u m m a r y

Two species of the genus *Lixus* F. were observed on plants of probable technical value in 1940-1942 in the Kotaik district of Armenia, namely: *Lixus furcatus* Ol. on *Prangos ferulacea* Lindl. (Umbelliferae), and *L. lutescens* Cap. on *Centaurea Behen* L. (Compositae).

Both species develop in the stems and branches and winter for the most part as imagines in the same places.

The larva of *Lixus furcatus* Ol. differs from the other larvae of this genus by two pairs of short and thick epipharyngeal spines, the equal tops of the praementum, and two sclerotized regions on the pronotum carrying 28 bristles. The characteristic lines of the larva of *Lixus lutescens* Cap. are: two pairs of long epipharyngeal spines, short middle top of the praementum, and absence of sclerotized regions on the pronotum having 12 bristles only.

The number of bristles on the anal tergite (10) is probably constant in the majority of species of the genus *Lixus*.

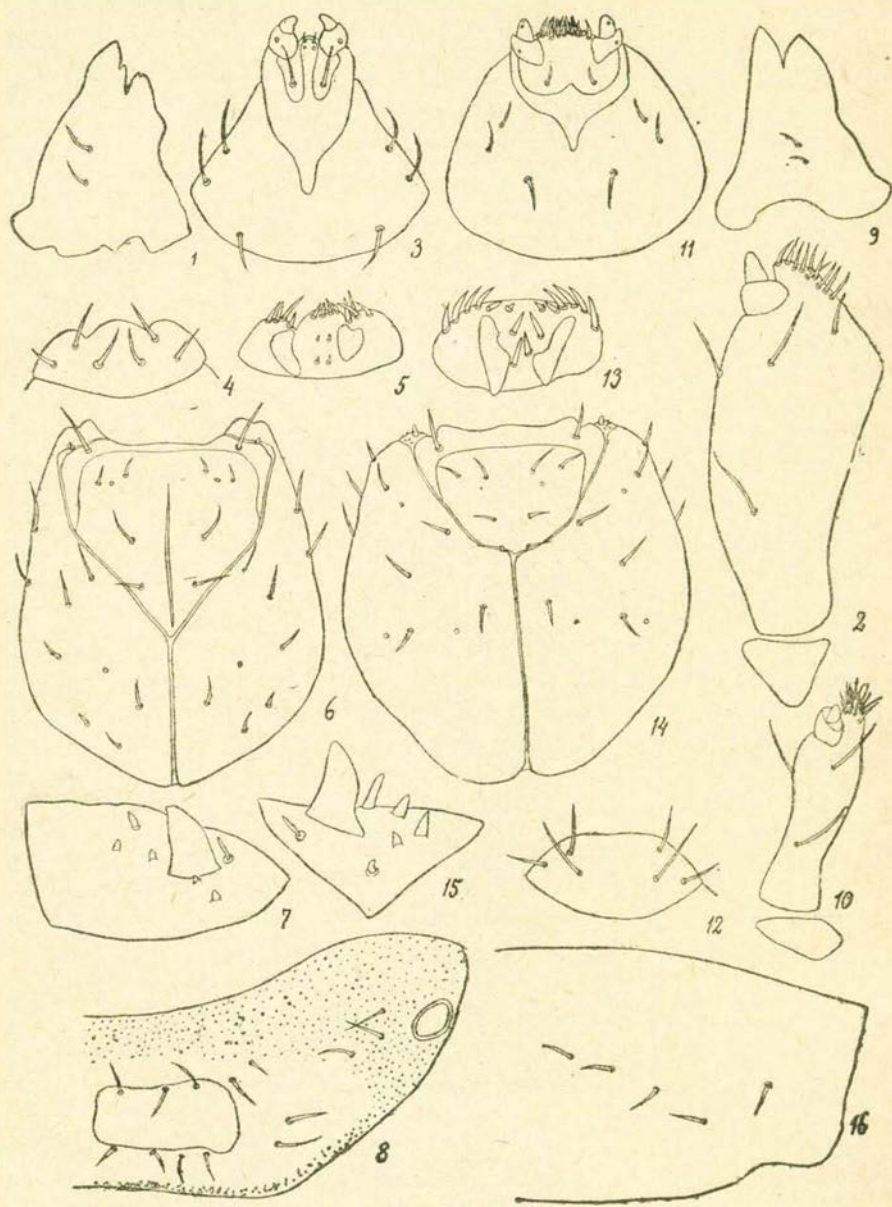


Рис. 1—16.

М. Т. Дангян

Новый общий способ ацилирования

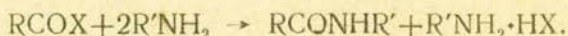
(Предварительное сообщение)

Способов ацилирования известно много. Эти способы в основном могут быть разделены на следующие группы:

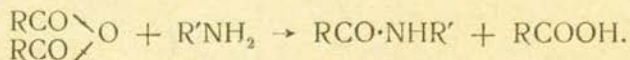
1. Нагревание аминов с кислотами:



2. Взаимодействие аминов с галогенангидридами (хлор, бром) кислот:



3. Взаимодействие аминов с ангидридами кислот:



4. Реакция аминов со сложными эфирами:



5. Реакция аминов с амидами кислот. При последней реакции обычно получают худшие результаты.

Для ацетилирования аминов можно пользоваться также тиоуксусной кислотой.

Нами разработан новый общий способ ацилирования. При этом способе основными исходными веществами являются производные тиомочевины. Проведено несколько десятков реакций ацилирования; почти все эти реакции протекали с хорошими выходами. В настоящее время работа в этом направлении продолжается с производными мочевины.

Библиография

В. ЛЮДИ—ИЗМЕНЕНИЯ РАСТИТЕЛЬНОСТИ НА ПОСТОЯННЫХ
ПЛОЩАДКАХ В АЛЬПИЙСКОМ САДУ „ШИНИГЕПЛЯТТЕ“
ЗА ДЕСЯТИЛЕТИЕ 1928/29—1938/39.

WERNER LÜDI. DIE VERÄNDERUNGEN VON DAUERFLÄCHEN IN
DER VEGETATION DES ALPENGARTENS SCHINIGEPLATTE INNER-
HALB DES JAHRZEHNTS VON 1928/29—1938/39.

Bericht über das geobot. Forschungsinst. Rübel in Zürich für
das Jahr 1939, Zürich, 1940

На территории основанного в 1928 году близ Интерлакена (Швейцария) альпийского сада „Шинигеплятте“ („Schinigeplatte“) были заложены в различных ассоциациях постоянные метровые площадки с целью проследить изменение растительности по годам в связи с прекращением как выпаса, так и бесчисленного собирания букетов, имевших место до организации сада. Первые флористические списки площадок были составлены летом 1928 и 1929 гг., а контрольные списки летом 1938 и 1939 гг. За промежуточный период площадки подвергались менее тщательному учету. На части площадок производились опыты с внесением удобрений и другими мероприятиями. Результаты этих опытов опубликованы автором в особой статье¹; здесь же излагаются изменения тех площадок, которые были оставлены без экспериментов. Рассматриваются данные по отдельным типам растительного покрова.

1. Свежий луг с *Festuca rubra commutata*

Здесь после организации сада раз в год производилось сенокосение и оно привело к истощению луга. Урожай сена в 1938 г. был втрое меньше, чем в 1929; сильно понизилась высота травостоя, так что опытные площадки резко выделялись на фоне остальной части луга. Флористический состав тоже изменился. Так, на одной из площадок, представленной до опыта переходным фитоценозом от *Festucetum rubrae commutatae* к *Caricetum ferrugineae* с рассеянными ви-

¹ Werner Lüdi. Experimentelle Untersuchungen an alpinen Vegetation. Ber. Schweiz. Bot. Ges. 46. Festband Rübel, 1936.

Реферат этой статьи помещен в журнале „Советская Ботаника“, № 1, 1938 г.

дами сухого луга,—общее число видов сильно уменьшилось. Виды сухого луга исчезли, понизилось и обилие *Carex ferruginea*. Наоборот, расширили свою роль обычные виды свежего луга: *Trifolium pratense*, *Lotus corniculatus*, *Alchemilla vulgaris* и нек. др. На другой площадке, где первоначально был обилен *Nardus stricta*,—этот вид полностью исчез. Но и высокие кормовые злаки, как *Festuca rubra commutata* и *Agrostis capillaris*, также сократили свою роль, и, наоборот, сильно увеличилось обилие низких трав: *Plantago montana* и др. Так что можно считать, что на обеих площадках общий характер свежего луга хотя и сохранился, но все же заметно ухудшение травостоя в результате регулярного сенокосения.

2. Тощий луг с *Nardus stricta*—*Festuca rubra commutata*

До 1935 г. здесь производилось регулярное сенокосение и изменение растительности шло очень медленно. Но после прекращения сенокосения оно ускорилося и в 1939 г. уже можно было заметить значительное увеличение урожая. Флористический состав также резко изменился в сторону убыли видов *Nardetum*'а и прежде всего самого белоуса. Сильно увеличилось обилие низкорослых видов свежего луга, особенно *Leontodon hispidus*, *Crepis aurea*, *Lotus corniculatus*.

3. Сухой луг с *Sesleria coerulea*—*Carex sempervirens*

Здесь, как и на всех нижеописываемых площадках, не производилось никаких мероприятий. Изменения сказались в сторону резкого увеличения роли *Agrostis capillaris*, *Lotus corniculatus*, *Calluna vulgaris* и нек. др. Другие виды резко уменьшили обилие, как, напр., *Sesleria coerulea*, *Festuca ovina*, *Festuca rubra commutata*, *Thymus serpyllum*, *Leontodon hispidus* и др. Наконец, третьи виды существенно не изменили своего общего обилия.

4. Сырой луг с *Carex ferruginea*

Здесь изменения не очень значительны. Видовой состав на всех площадках имеет одинаковую убыль. Многие виды сократили свое обилие. Резко уменьшили свою роль прежде всего виды сухого луга, а также низкорослые виды свежих почв и, наконец, доминирующая—*Carex ferruginea*.

Увеличилось обилие мезофильных многолетников. Причину именно таких изменений следует видеть прежде всего в роскошном, густом развитии травостоя, заглушившего многие виды. Все эти изменения не приводят, однако, к смене всего типа, хотя, как крайний случай, можно отметить тенденцию к смене осочника высокотравием (*Hochstandenflur*).

5. Шпалерные заросли с *Dryas octopetala*

Общий характер изменился мало. Доминантой осталась *Dryas octopetala*, но ее покрытие несколько уменьшилось, в то время как злаки несколько расширили свою роль. Уменьшилась роль лишайников и мхов.

6. Заросли карликовых *Ericaceae* (*Empetretum—Vaccinietum*)

Изменения незначительны. Улучшился вегетативный рост многих кустарников.

Обобщая данные по всем площадкам, автор отмечает, что наиболее сильные изменения претерпел *Nardetum* в сторону развития на его месте свежего луга. Во всех других типах изменения хотя и имеются, но менее значительные, не приводящие к смене одного типа другим и могущие быть причисленными к нормальным колебаниям. Впрочем, дальнейшие наблюдения могут показать—какие из этих колебаний представляют начало сукцессии.

Средняя жизненность травостоя, вследствие прекращения его использования, в общем улучшилась и высота травостоя повысилась. Жизненность слегка понизилась лишь на свежем лугу с *Festuca rubra*, где после организации сада производилось регулярное сенокошение. Жизненность дриасового ковра не изменилась. Общее явление для всех исследованных типов—это убыль числа видов на площадках. Менее всего эта убыль выражена в *Seslerieto-Semperviretum*, а более всего в *Festucetum rubrae commutatae* и в *Caricetum ferrugineae*. В *Festucetum* убыль связана с регулярным сенокошением, а в *Caricetum* она явилась следствием роскошного развития господствующих трав, приведшего к угнетению некоторых других видов.

Кроме того, наблюдается обогащение дерна кормовыми растениями, ранее сильно поедавшимися скотом, а также красиво цветущими, ранее в больших количествах срывавшимися на букеты.

В статье помещены флористические списки, данные по урожайности и зарисовки.

П. Д. Ярошенко.

ԲՈՎԱՆԴԱԿՈՒԹՅՈՒՆ

Էջ

Ֆիզիկա

- Է. Արանասյան—Արդյունաբերական վոլտյան աղեղը էլեկտրական սխեմանով.
Մասն 1—Վոլտյան աղեղի ֆիզիկան 3

Ֆիմիա

- Է. Ա. Սարկիսով—Մետաղական բյուրեղների միջատոմային տարածությունների և
ատոմային շառավիղների մասին 27
Մ. Տ. Դանդյան, Ս. Ա. Տ.-Դանիելյան, Բ. Ա. Հակոբյան—Դիֆուզիայի և հեղուկների
բնական թթվի մի քանի ածանցյալների և α-նաֆտոլի թթվի հետ . 57

Ֆեոլոգիա

- Ա. Ա. Գաբրիելյան—Հայաստանի սարմատի հարցի շուրջը 69

Ֆեոլոգիա

- Մ. Ք. Չալլախյան—C վիտամինի պարունակությունը Հայաստանի մասերներին մեջ 75
Պ. Դ. Յարոշնիկո—Caninae Crép. սեղիայի մասերներին սխեմատիկայի հարցի
շուրջը՝ նրանց մեջ պարունակված C վիտամինի կապակցությամբ . 85
Մ. Ն. Տեր-Մինասյան—Lixus սեռի (Coleoptera, Curculionidae) երկու տեսակների
թրթուրների մասին 93
Համառոտ գիտական հաղորդումներ 101
Դրսխոսություն 103

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Физика

- Г. А. Атанасян. Физика вольтовой дуги 3

Химия

- Э. С. Саркисов. О межатомных расстояниях и атомных радиусах в металлических кристаллах. I. 27
- М. Т. Дангян, С. А. Тер-Даниелян и Б. А. Акопян. Реакция дициандиамида с некоторыми производными бензойной кислоты и с α -нафтойной кислотой 57

Геология

- А. А. Габриелян. К вопросу о сармате Армении 69

Биология

- М. Х. Чайлахян. Содержание витамина С в шиповниках Армении . . . 75
- П. Д. Ярошенко. К систематике шиповников секции *Caninae* Crép. в связи с содержанием в них витамина С 85
- М. Е. Тер-Минасян. О личинках жуков-долгоносиков из рода *Lixus* F. (Coleoptera, Curculionidae) 93

Научные заметки

- М. Т. Дангян. Новый общий способ ацилирования 101

Библиография

- В. Люди. Изменения растительности на постоянных площадках в альпийском саду «Шинигепляте» за десятилетие 1928/29—1938/39 П. Д. Ярошенко . 103

CONTENTS

Page

Physics

- H. A. Athanassian.* The physics of voltaic arc 3

Chemistry

- E. S. Sarkissov.* On the interatomic distances and atomic radii in metal crystals . 27
M. T. Dangyan, S. A. T.-Danielyan and B. A. Acopyan. The reaction of dicy-
 andiamide with some derivatives of benzol acide and with naphthenic acid. 57

Geology

- A. A. Gabrielian.* On the question of sarmatian stage in Armenia . . . 69

Biology

- Mikael Chailahian.* The contents of vitamin C in the wild roses of Armenia . 75
P. D. Jaroshenko. On systematics of the roses of the Caninae Crép. section in
 connection with the contents of vitamin C 85
M. E. Ter-Minassian. On the larvae of two species of the genus *Lixus* F.
 (Coleoptera, Curculionidae) 93

- Shorter articles** 101

- Bibliography** 103

Редакционная коллегия

Ответственный редактор выпуска
 заслуженный деятель науки А. Г. Араратян



Подписано к печати 21/VIII 1943 г.
 Об'ем 7 п. л. П. л. 46 800 уч.-авт. зн. и 51 500 печ. зн.
 ВФ 02888. Заказ № 246. Тираж 400.

Типография научно-педагогического издательства